KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ELEKTROPOLİMERİZASYON YÖNTEMİYLE POLİPİROL VE POLİANİLİN İLE KAPLANMIŞ ALÜMİNYUMUN ASİDİK KOROZYONUNUN ÖNLENMESİNDE FARKLI ANYONLARIN ETKİLERİ

YÜKSEK LİSANS

Kimyager Elem YAKAR

Bu tez Kocaeli Üniversitesi Araştırma fonu tarafından (2005/63) desteklenmiştir.

Ana Bilim Dalı: Kimya

Danışman: Doç. Dr. Sibel ZOR

KOCAELİ, 2006

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ELEKTROPOLİMERİZASYON YÖNTEMİYLE POLİPİROL VE POLİANİLİN İLE KAPLANMIŞ ALÜMİNYUMUN ASİDİK KOROZYONUNUN ÖNLENMESİNDE FARKLI ANYONLARIN ETKİLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Elem YAKAR

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 25 Mayıs 2006

Tezin Savunulduğu Tarih: 28 Haziran 2006

Tez Danışmanı	Üye	Üye
Doç.Dr. Sibel ZOR	Yrd.Doç.Dr. Asgar KAYAN	Doç.Dr. Mahmut ÖZACAR

KOCAELİ, 2006

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Yeraltı boru hatları, betonarme demirleri, gemiler, makine parçaları gibi metalik malzemenin kullanıldığı her yerde korozyon görülmektedir. Bu yapılarda kullanılan metaller korozyon nedeniyle tasarlanan kullanım ömürlerinden çok daha önce işletme dışı kalmakta, buda büyük ekonomik kayıplara neden olmaktadır. Bu amaçla iletken polimerlerle kaplama çalışmaları yapılmıştır.

Çalışmalarımın her aşamasında fikirleri ile beni yönlendiren ve teşvik eden Sayın Doç. Dr. Sibel ZOR'a (KOÜ. F.E.F), bu çalışmada kullandığım cihaz hakkında bilgilerini sunan Sayın Doç. Dr. Esma SEZER'e (İTÜ. F.E.F), Jeoloji Yük. Müh. Niyazi TEMİZKAN'a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca hayatım boyunca beni destekleyen ve bugünlere getiren babam Ökkeş YAKAR'a ve annem Aliye YAKAR'a sonsuz minnet duygularımı sunarım.

Bu tez Kocaeli Üniversitesi Araştırma fonu tarafından (2005/63) desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
TABLOLAR DİZİNİ viii
ÖZET ix
ABSTRACT x
1. GİRİŞ 1
2. GENEL BİLGİLER 3
2.1. Korozyonun Genel İlkeleri 3
2.1.1. Korozyonun tanımı ve korozyon tipleri 3
2.1.1.1. Sulu ortam korozyonu 3
2.1.1.2. Kuru ortam korozyonu 4
2.1.2. Elektrokimyasal olarak korozyonun tanımı ve özellikleri 4
2.1.3. Korozyondan korunma yöntemleri 7
2.1.3.1. TASARIM 7
2.1.3.2. Metal ve alaşımlarla ilgili önlemler 7
2.1.3.3. Ortamla ilgili önlemler 8
2.1.3.4. Ara yüzeyle ilgili önlemler 9
2.1.4. Elektrokimyasal teknikler yardımı ile korozyon hızının ölçülmesi 10
2.1.4.1. Tafel ekstrapolasyonu yöntemi 11
2.1.4.2. Çizgisel polarizasyon (polarizasyon direnci) yöntemi 13
2.1.4.3. Potansiyodinamik metod 15
2.1.4.4. Dönüşümlü polarizasyon 15
2.1.4.5. Galvanik eşleşme 16
2.1.4.6. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) 17
2.2. Sulu Çözeltilerde Alüminyum Korozyonu 19
2.3. İletken Polimerler 22
2.3.1. Giriş 22
2.3.2. İletken polimerlerin elektrokimyasal polimerleşme mekanizması 24
2.3.3. İletken polimerlerin korozyondan koruma mekanizması 26
2.3.4. İletken polimerlerin korozyonu önleme çalışmalarında kullanılması 27
2.4. Elektrokimyasal Polimerizasyon 28
2.5. Dönüşümlü Voltametri 29
3. MATERYAL VE METOD 32
3.1. Materyal: 32
3.1.1. Kullanılan kimyasallar 32
3.1.2. Kullanılan materyaller 33
3.2. METOT 33
3.2.1. Elektrokimyasal ölçümler (dönüşümlü voltametri ve potansiyostatik ölçümler) 33
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 35
4.1. Voltametrik Yöntem (Dönüşümlü Voltametri) ile Elde Edilen Sonuçlar 35

4.1.1. Platin ve alüminyum elektrot üzerinde polipirolün dönüşümlü voltametri sonuçları 35
4.1.2. Polipirol filmlerin okzalik asit içerisindeki oluşumuna farklı anyonların etkisi 39
4.1.3. Farklı anyonlar içerisinde alüminyum elektrot üzerine polipirol filminin eldesi 43
4.1.4. Platin ve alüminyum elektrot üzerinde polianilinin dönüşümlü voltametri sonuçları 50
4.1.5. Polianilin filmlerin okzalik asit içerisindeki oluşumuna farklı anyonların etkisi 52
4.1.6. Farklı anyonlar içerisinde alüminyum elektrot üzerine polianilin filminin eldesi 56
4.2. Elektrokimyasal Yöntem ile Elde Edilen Sonuçlar 63
4.2.1. Okzalik asit içerisinde polipirol kaplanmış ve kaplanmamış alüminyum elektrodun korozyon davranışları 63
4.2.2. Okzalik asit içerisinde farklı anyonların ilavesi ile polipirol kaplanmış alüminyum elektrodun korozyon davranışları 77
4.2.3. Farklı anyonlar içerisinde polipirol kaplanmış alüminyum elektrodun korozyon davranışları 81
4.2.4. Okzalik asit içerisinde polianilin kaplanmış alüminyum elektrodun korozyon davranışları 87
4.2.5. Okzalik asit içerisinde farklı anyonların ilavesi ile polianilin kaplanmış alüminyum elektrodun korozyon davranışları 95
4.2.6. Farklı anyonlar içerisinde polianilin kaplanmış alüminyum elektrodun korozyon davranışları 99
5. SONUÇLAR 106
KAYNAKLAR 108
ÖZGEÇMİŞ 111

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Metal korozyonun şematik gösterimi 4
Şekil 2.2. Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri 12
Şekil 2.3. Polarizasyon direnç yöntemiyle korozyon hızı belirlenmesinde akım potansiyel eğrisi 14
Şekil 2.4. Geri dönüşümlü polarizasyon eğrisi 16
Şekil 2.5. Nyquist diyagramı 18
Şekil 2.6. HCl ortamında metalin korozyonu sırasında gerçekleşen elektrokimyasal olaylar 19
Şekil 2.7. Alüminyum İçin potansiyel-pH diyagramı 22
Şekil 2.8. Pirol için yükseltgenme mekanizması 25
Şekil 2.9. Polianilin için yükseltgenme mekanizması 26
Şekil 2.10. Potansiyel – zaman grafiği 30
Şekil 4.1. 0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Pirol çözeltisinde Pt elektrot üzerinde yapılan -1,0 V – 3,0 V (SCE) arasında 50 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogram (1 cycle) 35
Şekil 4.2. 0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Pirol çözeltisinde Al elektrot üzerinde yapılan -1,0 V–3,0 V (SCE) arasında 50 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogram (5 cycle) 36
Şekil 4.3. 0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Pirol çözeltisinde Al elektrot üzerinde yapılan -1,0 V–3,0 V (SCE) arasında 50 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogram (30 cycle) 38
Şekil 4.4. 0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Pirol çözeltisine farklı anyonların ilave edilmesiyle Al elektrot üzerinde yapılan -1,0 V – 3,0 V (SCE) arasında 50 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogram (a) 0,1 M Na_2CO_3, (b) 0,1 M Na_2SO_3, (30 cycle) 39
Şekil 4.5. 0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Pirol çözeltisine farklı anyonların ilave edilmesiyle Al elektrot üzerinde yapılan -1,0 V – 3,0 V (SCE) arasında 50 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogram (a) 0,1 M Na_2SO_4, (b) 0,1 M NaDBS, (30 cycle) 41
Şekil 4.6. 0,1 M Pirol çözeltisine farklı anyonların ilave edilmesiyle Al elektrot üzerinde yapılan -1,0 V – 3,0 V (SCE) arasında 50 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogram (a) 0,1 M Na_2CO_3, (b) 0,1 M $NaNO_2$, (30 cycle) 43

Şekil 4.7. 0,1 M Pirol çözeltisine farklı anyonların ilave edilmesiyle Al elektrot üzerinde yapılan -1,0 V – 3,0 V (SCE) arasında 50 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogram (a) 0,1 M Na_2SO_3, (b) 0,1 M Na_2SO_4, (30 cycle) 44

Şekil 4.8. 0,1 M Pirol çözeltisine farklı anyonların ilave edilmesiyle Al elektrot üzerinde yapılan -1,0 V – 3,0 V (SCE) arasında 50 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogram (a) 0,1 M Na_2CrO_4, (b) 0,1 M NaDBS, (30 cycle)..... 46

Şekil 4.9. 0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Anilin çözeltisinde Pt elektrot üzerinde yapılan -1,0 V – 3,0 V (SCE) arasında 50 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogram (1 cycle) 48

Şekil 4.10. 0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Anilin çözeltisinde Al elektrot üzerinde yapılan -1,0 V – 3,0 V (SCE) arasında 50 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogram (5 cycle) 49

Şekil 4.11. 0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Anilin çözeltisinde Al elektrot üzerinde yapılan -1,0 V – 3,0 V (SCE) arasında 50 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogram (30 cycle) 50

Şekil 4.12. 0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Anilin çözeltisine farklı anyonların ilave edilmesiyle Al elektrot üzerinde yapılan -1,0 V – 3,0 V (SCE) arasında 50 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogram (a) 0,1 M Na_2CO_3, (b) 0,1 M Na_2SO_3, (30 cycle)..... 51

Şekil 4.13. 0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Anilin çözeltisine farklı anyonların ilave edilmesiyle Al elektrot üzerinde yapılan -1,0 V – 3,0 V (SCE) arasında 50 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogram (a) 0,1 M Na_2SO_4, (b) 0,1 M NaDBS (30 cycle) 53

Şekil 4.14. 0,1 M Anilin çözeltisine farklı anyonların ilave edilmesiyle Al elektrot üzerinde yapılan -1,0 V – 3,0 V (SCE) arasında 50 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogram (a) 0,1 M Na_2CO_3, (b) 0,1 M $NaNO_2$, (30 cycle)..... 54

Şekil 4.15. 0,1 M Anilin çözeltisine farklı anyonların ilave edilmesiyle Al elektrot üzerinde yapılan -1,0 V – 3,0 V (SCE) arasında 50 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogram (a) 0,1 M Na_2SO_3, (b) 0,1 M Na_2SO_4, (30 cycle) 56

Şekil 4.16. 0,1 M Anilin çözeltisine farklı anyonların ilave edilmesiyle Al elektrot üzerinde yapılan -1,0 V – 3,0 V (SCE) arasında 50 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogram (a) 0,1 M Na_2CrO_4, (b) 0,1 M NaDBS, (30 cycle)..... 57

Şekil 4.17. Kaplanmamış Al elektrodun 0,1 M Na_2CO_3 anyonu içeren 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi (30 cycle) 61

Şekil 4.18. Kaplanmamış Al elektrodun 0,1 M $NaNO_2$ anyonu içeren 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi (30 cycle) 61

Şekil 4.19. Kaplanmamış Al elektrodun 0,1 M Na_2SO_3 anyonu içeren 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi (30 cycle) 62

Şekil 4.20. Kaplanmamış Al elektrodun 0,1 M Na_2SO_4 anyonu içeren 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi (30 cycle) 63

Şekil 4.21. Kaplanmamış Al elektrodun 0,1 M Na_2CrO_4 anyonu içeren 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi (30 cycle) 64

Şekil 4.22. Kaplanmamış Al elektrodun 0,1 M NaDBS anyonu içeren 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi (30 cycle) 64

Şekil 4.23. Kaplanmamış Al elektrodun 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi (30 cycle) 66

Şekil 4.24. 0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Pirol çözeltisinde kaplanmış Al elektrodun 0,1 M Na_2CO_3 anyonu içeren 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi (30 cycle) 68

Şekil 4.25. 0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Pirol çözeltisinde kaplanmış Al elektrodun 0,1 M $NaNO_2$ anyonu içeren 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi (30 cycle) 68

Şekil 4.26. 0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Pirol çözeltisinde kaplanmış Al elektrodun 0,1 M $NaSO_3$ anyonu içeren 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi (30 cycle) 70

Şekil 4.27. 0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Pirol çözeltisinde kaplanmış Al elektrodun 0,1 M Na_2SO_4 anyonu içeren 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi (30 cycle) 70

Şekil 4.28. 0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Pirol çözeltisinde kaplanmış Al elektrodun 0,1 M Na_2CrO_4 anyonu içeren 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi (30 cycle) 71

Şekil 4.29. 0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Pirol çözeltisinde kaplanmış Al elektrodun 0,1 M NaDBS anyonu içeren 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi (30 cycle) 72

Şekil 4.30. 0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Pirol çözeltisinde kaplanmış Al elektrodun 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi (30 cycle)..... 73

Şekil 4.31. 0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Pirol çözeltisine 0,1 M Na_2CO_3 anyonu ilavesi ile kaplanmış Al elektrodun 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi (30 cycle) 75

Şekil 4.32. 0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Pirol çözeltisine 0,1 M Na_2SO_3 anyonu ilavesi ile kaplanmış Al elektrodun 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi (30 cycle) 75

Şekil 4.33. 0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Pirol çözeltisine 0,1 M Na_2SO_4 anyonu ilavesi ile kaplanmış Al elektrodun 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi (30 cycle) 76

Şekil 4.34. 0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Pirol çözeltisine 0,1 M NaDBS anyonu ilavesi ile kaplanmış Al elektrodun 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi (30 cycle) 76

Şekil 4.35. 0,1 M Pirol çözeltisine 0,1 M Na_2CO_3 anyonu ilavesi ile kaplanmış Al elektrodun 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi (30 cycle)..... 79

Şekil 4.36. 0,1 M Pirol çözeltisine 0,1 M $NaNO_2$ anyonu ilavesi ile kaplanmış Al elektrodun 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi (30 cycle)..... 80

Şekil 4.37. 0,1 M Pirol çözeltisine 0,1 M Na_2SO_3 anyonu ilavesi ile kaplanmış Al elektrodun 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi (30 cycle)..... 81

Şekil 4.38. 0,1 M Pirol çözeltisine 0,1 M Na_2SO_4 anyonu ilavesi ile kaplanmış Al elektrodun 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi (30 cycle)..... 81

Şekil 4.39. 0,1 M Pirol çözeltisine 0,1 M Na_2CrO_4 anyonu ilavesi ile kaplanmış Al elektrodun 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi (30 cycle)..... 82

Şekil 4.40. 0,1 M Pirol çözeltisine 0,1 M NaDBS anyonu ilavesi ile kaplanmış Al elektrodun 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi (30 cycle)..... 83

Şekil 4.41. 0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Anilin çözeltisinde kaplanmış Al elektrodun 0,1 M Na_2CO_3 anyonu içeren 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi (30 cycle) 86

Şekil 4.42. 0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Anilin çözeltisinde kaplanmış Al elektrodun 0,1 M $NaNO_2$ anyonu içeren 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi (30 cycle) 86

Şekil 4.43. 0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Anilin çözeltisinde kaplanmış Al elektrodun 0,1 M Na_2SO_3 anyonu içeren 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi (30 cycle) 88

Şekil 4.44. 0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Anilin çözeltisinde kaplanmış Al elektrodun 0,1 M Na_2SO_4 anyonu içeren 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi (30 cycle) 88

Şekil 4.45. 0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Anilin çözeltisinde kaplanmış Al elektrodun 0,1 M Na_2CrO_4 anyonu içeren 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi (30 cycle) 89

Şekil 4.46. 0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Anilin çözeltisinde kaplanmış Al elektrodun 0,1 M NaDBS anyonu içeren 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi (30 cycle) 90

Şekil 4.47. 0,1 M $H_2C_2O_4$ +0,1 M Anilin çözeltisinde kaplanmış Al elektrodun 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi (30 cycle)..... 91

Şekil 4.48. 0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Anilin çözeltisine 0,1 M Na_2CO_3 anyonu ilavesi ile kaplanmış Al elektrodun 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi (30 cycle) 93

Şekil 4.49. 0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Anilin çözeltisine 0,1 M Na_2SO_3 anyonu ilavesi ile kaplanmış Al elektrodun 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi (30 cycle) 94

Şekil 4.50. 0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Anilin çözeltisine 0,1 M Na_2SO_4 anyonu ilavesi ile kaplanmış Al elektrodun 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi (30 cycle) 94

Şekil 4.51. 0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Anilin çözeltisine 0,1 M NaDBS anyonu ilavesi ile kaplanmış Al elektrodun 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi (30 cycle) 95

Şekil 4.52. 0,1 M Anilin çözeltisine 0,1 M Na_2CO_3 anyonu ilavesi ile kaplanmış Al elektrodun 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi (30 cycle)..... 98

Şekil 4.53. 0,1 M Anilin çözeltisine 0,1 M $NaNO_2$ anyonu ilavesi ile kaplanmış Al elektrodun 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi (30 cycle)..... 98

Şekil 4.54. 0,1 M Anilin çözeltisine 0,1 M Na_2SO_3 anyonu ilavesi ile kaplanmış Al elektrodun 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi (30 cycle)..... 99

Şekil 4.55. 0,1 M Anilin çözeltisine 0,1 M Na_2SO_4 anyonu ilavesi ile kaplanmış Al elektrodun 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi (30 cycle)..... 100

Şekil 4.56. 0,1 M Anilin çözeltisine 0,1 M Na_2CrO_4 anyonu ilavesi ile kaplanmış Al elektrodun 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi (30 cycle)..... 101

Şekil 4.57. 0,1 M Anilin çözeltisine 0,1 M NaDBS anyonu ilavesi ile kaplanmış Al elektrodun 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi (30 cycle)..... 101

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 4.1. Kaplanmamış alüminyuma ait elektrokimyasal parametreler 60
Tablo 4.2. 0,1 M $H_2C_2O_4$ içerisinde PPy ile kaplanmış alüminyuma ait elektrokimyasal parametreler 67
Tablo 4.3. 0,1 M $H_2C_2O_4$ içerisinde farklı anyonların ilavesi ile PPy kaplanmış alüminyuma ait elektrokimyasal parametreler 74
Tablo 4.4. Farklı anyon içerisinde PPy kaplanmış alüminyuma ait elektrokimyasal parametreler 79
Tablo 4.5. 0,1 M $H_2C_2O_4$ içerisinde PANI kaplanmış alüminyuma ait elektrokimyasal parametreler 85
Tablo 4.6. 0,1 M $H_2C_2O_4$ içerisine farklı anyonların ilavesi ile PANI kaplanmış alüminyuma ait elektrokimyasal parametreler 93
Tablo 4.7. Farklı anyon içerisinde PANI ile kaplanmış alüminyuma ait elektrokimyasal parametreler 97

ELEKTROPOLİMERİZASYON YÖNTEMİYLE POLİPİROL VE POLİANİLİN İLE KAPLANMIŞ ALÜMİNYUMUN ASİDİK KOROZYONUNUN ÖNLENMESİNDE FARKLI ANYONLARIN ETKİLERİ

Elem YAKAR

Anahtar Kelimeler: Polipirol, Polianilin, Alüminyum, Korozyon, Alüminyumun Asidik Korozyonu, Elektropolimerizasyon, Farklı Anyonlar, Dönüşümlü Voltametri.

Özet : Bu çalışmada, alüminyum okzalik asit içerisinde, farklı anyon (CO_3^{-2}, SO_3^{-2}, SO_4^{-2}, DBS^-) içeren okzalik asit içerisinde ve okzalik asit içermeyen sadece farklı anyonlar içeren (CO_3^{-2}, NO_2^-, SO_3^{-2}, SO_4^{-2}, CrO_4^{-2}, DBS^-) üç farklı ortamda elektropolimerizasyon yöntemiyle polipirol (PPy) ve polianilin (PANI) kaplandı. Kaplanmış ve kaplanmamış alüminyumun korozyon davranışları 0,1 M HCl ve farklı anyon (CO_3^{-2}, NO_2^-, SO_3^{-2}, SO_4^{-2}, CrO_4^{-2}, DBS^-) içeren 0,1 M HCl içerisinde potansiyostatik yöntem kullanılarak araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre; polipirol ve polianilin kaplama sonucunda alüminyumun korozyon hızı azalmıştır. Özellikle DBS^- içeren okzalik asit çözeltisinde oluşturulan PPy kaplama ile en fazla koruma sağlanmıştır. Ayrıca bu kaplama homojen, sıkı ve kararlı bir yapı göstermiştir. Okzalik asit içerisine anyon ilavesiyle elde edilen polipirol ve polianilin kaplamanın alüminyumun korozyon hızını azaltmada daha etkili olduğu belirlenmiştir. Sade anyon içeren ortamlarda çökertilen PPy ve PANI kaplamaların diğer ortamlarda elde edilen kaplamalara göre daha az kararlı olduğu belirlenmiştir. PPy kaplamaların PANI'ye göre daha kararlı yapı gösterdikleri belirlenmiştir.

EFFECTS OF DIFFERENT ANIONS IN ACIDIC CORROSION INHIBITION OF POLYPYRROLE AND POLYANILINE COATED ALUMINIUM BY ELECTROPOLYMERIZATION PROCESS

Elem YAKAR

Keywords: Polypyrrole, Polyaniline, Aluminium, Corrosion, Acid Corrosion of Aluminium, Electropolymerization, Different Anions, Cyclic Voltammetry.

Abstract: In this study, the aluminium was coated with polypyrrole (PPy) and polyaniline (PANI) by electropolymerization process in three different environments in oxalic acid solution, in oxalic acid solution which includes different anions (CO_3^{-2}, SO_3^{-2}, SO_4^{-2}, DBS^-) and in solution containing different anions (CO_3^{-2}, NO_2^-, SO_3^{-2}, SO_4^{-2}, CrO_4^{-2}, DBS^-) without oxalic acid. Corrosion behaviours of coated and uncoated aluminium were investigated in 0,1 M HCl and in 0,1 M HCl which includes different anions (CO_3^{-2}, NO_2^-, SO_3^{-2}, SO_4^{-2}, CrO_4^{-2}, DBS^-) by potentiostatic process. According to the obtained results, after coating with polypyrrole and polyaniline, corrosion rate of aluminium decreased. Maximum protection was provided by PPy coating which was formed in especially DBS^- containing oxalic acid solution. Besides this coating showed a homogeneous, tight and stable structure. Polypyrrole and polyaniline coating which is obtained by anion addition into oxalic acid solution was found to be more effective in decreasing corrosion rate of aluminium. It is found that the pure anion containing environments in which PPy and PANI coatings are deposited are less stable than coatings which are obtained in other environments. PPy coatings were found to show more stable structure than PANI coatings.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Korozyon, metallerin çevresi ile yaptığı kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu metalik özelliklerini kaybetmesi olayıdır. Metaller doğada bileşik halinde bulunmaktadır. Bu bileşiklere enerji harcayarak metaller elde edilir. Metaller bu yüksek enerjili hallerinde kararsız durumdadırlar ve kendiliğinden tabiatta bulundukları hale dönme eğilimindedirler. Bu yüzden tüm metaller enerji açığa çıkararak (soy metaller hariç) korozyona uğrarlar.

Korozyon; tanklar, depolar, yeraltı boru hatları, betonarme demirleri, iskele beton ve çelik ayakları, gemiler, makine parçaları, arıtma tesisleri gibi metalik malzemenin kullanıldığı her yerde görülmektedir. Bütün bu yapılarda kullanılan metaller, korozyon nedeniyle tasarlanan kullanım ömürlerinden çok daha önce işletme dışı kalmakta bu da büyük ekonomik kayıplara neden olmaktadır.

Alüminyum; ucuz ve hafif oluşu, iletkenliği ve alaşım haline kolayca getirilebilmesi gibi birçok özelliği nedeniyle sanayide uygulama alanı giderek yaygınlaşan metaller arasındadır. Alüminyum korozif ortamlarda çukur korozyonuna uğrar. Alüminyumun yüzeyinde bulunan oksit filmi metali çukur korozyonundan bir ölçü de olsa korur, ancak oluşumunu engellemez. Özellikle klorür içeren ortamlarda korozyona uğrayan alüminyumu korozyondan korumak amacıyla yapılan en etkili yöntemler arasında kromatlama, fosfatlama, organik inhibitör kullanımı gibi işlemler gelir. Son yıllarda toksik özellik gösteren kromatlama, fosfatlama, organik inhibitör kullanımı gibi işlemlerin getirdiği çevresel sorunlar ile birlikte bu işlemlerin kullanımına kısıtlamalar getirilmesi düşünülmektedir. Bu nedenle yeni, ucuz, uzun süre dayanabilen ve çevreye dost alternatif koruma sistemleri aranmaya başlanmıştır. İletken polimerler de bu maddelerden biridir. İletken polimerler sulu çözeltilerinden kolayca elde edilmeleri ve ucuz olmaları nedeniyle ideal bir alternatif madde oluşturmaktadır. İletken polimerlerin teknik metaller üzerine koruyucu kaplamalar olarak kullanılması ile ilgili yirmi yıldır yoğun çalışmalar yapılmaktadır [5].

Özellikle iletken polimerlerin tersinir yükseltgenme ve indirgenme özelliği göstermesi nedeniyle kromatın yaptığı etkiyi gösterebileceği düşünülmüştür. İletken polimerlerin yükseltgenip indirgenebilme özelliği onların korozyon inhibitörü olarak kullanılabilecekleri fikrini de doğurmuştur. İletken polimer aşındırıcı ortamlarda fiziksel olarak bir etki yapabildiği gibi, yapısında polar gruplar içerdiğinden polimerik inihibitör olarak kullanılıp kapladığı malzemenin korozyon potansiyelini yükseltir. Böylece aşındırıcı ortamda kaplanan bu malzemenin potansiyeli korozyon hızının düşük olduğu bir değerde kalır. Yani soy bir metal gibi davranır.

İletken polimerlerin kimyasal yollarla sentezlenmiş polimerlerin çözeltiden metale çöktürülmesi ile veya elektrokimyasal olarak sentezle metal yüzeyine tek aşamada direk kaplanması olasıdır. İlk çalışmalar iletken polimerlerin inert olan platin, altın, camsı karbon gibi elektrotlar üzerinde anodik oksidasyonla elektropolimerizasyonu üzerine yapılmıştır. İletken polimerlerin elektrokimyasal olarak metal yüzeyine kaplanmasında kullanılan bu elektrosentez yöntemi; monomerin ve elektrolitin türüne ve derişimine, çözücünün türüne, çözeltinin pH'ına, ortam sıcaklığı ve süresi gibi bir takım deney parametrelerinin kaplama özelliklerini etkilemesinden dolayı çok önemlidir.

Elektrokimyasal sentezde kaplamanın iletkenliği, morfolojisi [3,4,8,26], kalınlığı denetlenebilir. Alüminyumu korozyona karşı korumak amacıyla son yıllarda kimyasal ve elektrokimyasal yolla çok sayıda iletken polimerle kaplama çalışmaları yapılmıştır. Alüminyum yüzeyine yapılan polipirol kaplamalar büyük ölçüde başarılı olmuştur [2,19,25]. Bu soruna karşı alternatif çalışmalardan birisi de polianilin kaplamalardır.

Bu çalışmada alüminyum yüzeyine yapışkan ve örtücü polipirol ve polianilin kaplayarak yüksek korozyon dirençli alüminyum malzeme geliştirilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca bu çalışmada değişik anyonların kaplama üzerine etkisi incelenmiştir. Bu tür malzemelerin sanayinin çeşitli alanları için önemli bir açığı kapatması beklenmektedir.

BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

2.1. Korozyonun Genel İlkeleri

2.1.1. Korozyonun tanımı ve korozyon tipleri

Metaller doğada kararlı yapıları olan "bileşik" halinde bulunurlar. Bu bileşiklerden "malzeme-enerji-emek ve bilgi" harcayarak metal veya alaşımları üretilebilir. Üretilen metal ve alaşımların doğada kararlı yapıları olan bileşikleri haline dönme eğilimleri yüksektir. Bu sebepten dolayı metaller bulundukları ortamda reaksiyona girerek önce iyonik hale sonra da ortamdaki başka elementlerle birleşerek bileşik haline hiçbir enerji vermeye gerek olmadan tabii olarak dönmeye çalışırlar. Metal veya alaşımın fiziksel, kimyasal, mekanik elektriksel özelliği değişikliklere uğrar. Korozyon hem metal veya alaşımın bozunma reaksiyonuna hem de bu reaksiyonun sebep olduğu değişikliğe verilen addır. Korozyon olayı enerji açığa çıkararak kendiliğinden yürür. Bazı soy metaller hariç teknolojik öneme sahip bütün metal ve alaşımlar korozyona uğrayabilir.

Metallerin çevresiyle etkileşerek oluşturdukları bileşiklere korozyon ürünleri denir. Korozyon ürünleri ortam şartlarına bağlı olarak metal yüzeyinden hemen uzaklaşabilir yada yüzeyde kalabilirler. Korozyon ürünlerinin yüzeyden hemen uzaklaşması korozyonun sürmesi demektir. Ürünlerin yüzeyde kalması halinde ise korozyonun zamanla azalması yada tamamen durması söz konusudur. Yüzeyde kalan ve dayanıklı film oluşturan ürünler çoğunlukla oksitlerdir ve korozyonun belirli bir aşamasından sonra korozyonu önlerler. Bu tür oksitler "koruyucu metal oksitler" olarak bilinirler. İki tip korozyon vardır.

2.1.1.1. Sulu ortam korozyonu

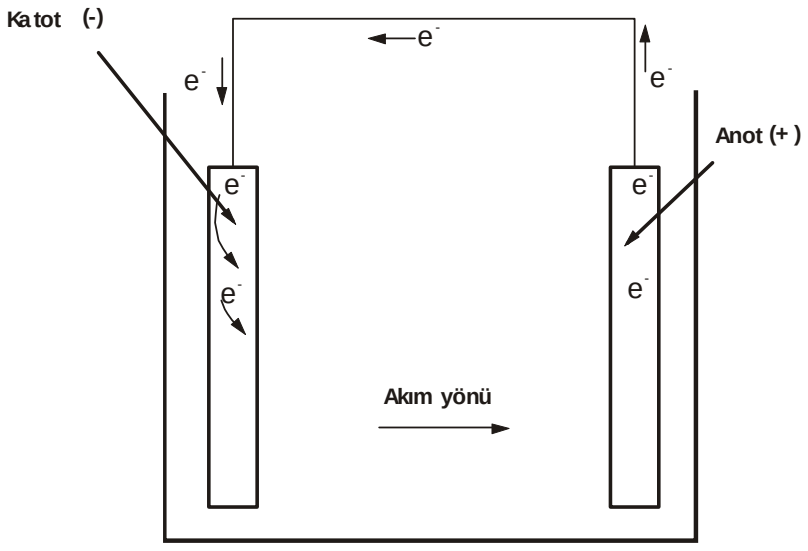
Sulu ortamlarda meydana gelen korozyona denir. Toprak altında, su içinde veya sulu kimyasal madde içinde gerçekleşen korozyon bu tip korozyona örnek teşkil eder.

2.1.1.2. Kuru ortam korozyonu

Yüksek sıcaklık korozyonu olarak da adlandırılır. Yüksek sıcaklıklarda su kararlı olmadığından gazlarla metaller kimyasal reaksiyon verirler. Örnek olarak kazanların sıcak gazlarla veya direkt alevle etkilenen bölgelerinde oluşan korozyon verilebilir.

2.1.2. Elektrokimyasal olarak korozyonun tanımı ve özellikleri

Sulu ortamda elektron alışverişi ile gerçekleşen oksidasyon (elektron verme) ve redüksiyon (elektron alma) reaksiyonlarına elektrokimyasal reaksiyonlar denir. Atmosferde, su içinde, toprak altında oluşan korozyon reaksiyonları bu tip reaksiyonlara örnek teşkil eder. Atmosferde ve toprak altındaki metallerin yüzeyinde de değişik kalınlıkta su filmi vardır. Su içinde hava ve onun bileşeni olan O_2 gazı belli oranda çözündüğünden O_2 gazı metal yüzeyinde redüklenerek yani elektron alarak iyonik hale dönüşür. Metal de elektronlarını O_2'ne vererek oksitlenirse katı halden sulu iyon hale dönüşerek kimyasal olarak değişikliğe uğrar. Sulu ortam-metal ara yüzeyinde metalin kimyasal şeklini değiştirmesine korozyon denir.



Şekil 2.1: Elektrokimyasal olarak korozyonun şematik gösterimi

Metalin anotta kimyasal şeklini değiştirerek oluşturduğu metal iyonları elektronik iletken vasıtasıyla katoda taşır. Pozitif yüklü iyonlar katoda, negatif yüklü olanlar ise anota giderler. Metalde elektron hareketini akım gösterir. Elektron hareketi ile akım ters işaretlidir. Akım birim zamanda hareket eden elektronların bir ölçüsü olduğundan anotta meydana gelen kimyasal değişikliğin miktarını gösterir. Korozyon akımı (Icorr) korozyon hücresinden ölçülen akıma denir. Korozyon hücresinde anot reaksiyonunun korozyon hızı katot reaksiyonunun korozyon hızına eşittir.

İki tip korozyon hücresi vardır:

- Makrokorozyon hücresi: Korozyon olayında çözünmenin oluştuğu bölge (anot) ile redüksiyonun oluştuğu bölge (katot) birbirinden ayrı ise yani metal sadece anot bölgesinde çözünürse bölgesel bir korozyon söz konusudur. Bu tip korozyonun oluştuğu hücreye makrokorozyon hücresi denir.
- Mikrokorozyon hücresi : Metal yüzeyinde atomal boyutta bir nokta anot ve katot olarak davranış gösterebilir. Metalin tüm yüzeyi gelişigüzel çözünür. Bu tip korozyonun oluştuğu hücreye mikrokorozyon hücresi denir.

Korozyon aşağıdaki durumlarda meydana gelmez :

- Anot ve katot arasında elektronik bağ yoksa ki bu da elektronların taşınamayacağı anlamına gelir.
- Anot ve çözelti veya katot ve çözelti arası temas engellenirse.
- Sistemde iletken bir sulu çözelti yoksa.

Metalin çözünmesi anotta meydana gelir ve korozyon hızını belirler. Bu da katot da gerçekleşen redüksiyon reaksiyonunun hızı ile orantılıdır. Katodik olayların en önemlileri sulu ortamda çözünmüş oksijen gazının reaksiyonu ve hidrojen iyonunun redüksiyonudur.

Korozyon, aralarında elektriksel ve elektrolitik teması olan ve potansiyel farkı oluşabilen metalik iki bölge veya nokta arasında gerçekleşir. Daha soy olan yüzeyde

katot reaksiyonu, daha aktif olan yüzeyde anot reaksiyonu oluşur. Anot kısmında yükseltgenme gerçekleşir. Katot bölgesinde indirgenme reaksiyonu olur.

Potansiyel farkın oluşum nedenleri şunlardır :

- Metalde bulunan yapısal, kimyasal, mekanik veya ısıl farklılıklar
- İki farklı metalin etkileşmesi
- Ortamda bulunan ve katot reaksiyonu verebilenlerin konsantrasyonlarının metalin değişik bölgelerinde farklı olması.

Korozyon hücresini oluşturan anodik ve katodik reaksiyonlar şöyledir :
Örneğin demirin korozyonu ve oksijenin reaksiyonu;

$2Fe \rightarrow 2Fe^{2+} + 4e^-$ Anot reaksiyonu

$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ Katot reaksiyonu

$O_2 + 2Fe + 2H_2O \rightarrow 2Fe^{2+} + 4OH^-$ Hücre reaksiyonu

Termodinamik olarak, bir reaksiyonun kendiliğinden yürümesi için, reaksiyonun serbest entalpi değişiminin mutlaka negatif olması gerekir.

Bir metalin belli bir ortamda korozyona uğrayıp uğramayacağı, serbest entalpi değişiminin işaretine bakılarak kolayca anlaşılabilir. Eğer serbest entalpi değişiminin işareti pozitif ise, metalin ortamda korozyona uğramayacağı kesin olarak söylenebilir. Ancak serbest entalpi değişiminin negatif olması, korozyon olayının olabileceğini gösterir. Termodinamik veriler korozyonda hangi tepkimelerin yürüyebileceklerini belirleyebilirler, ancak korozyonun hızıyla ilgili bilgi vermezler.

$$\Delta G_{corr} = \Delta G_{sağ} - \Delta G_{sol} \quad (2.1)$$

Korozyon olayında ΔG_{corr} (-)'dir. Yani $\Delta G_{sol} > \Delta G_{sağ}$ 'dır.

$$\Delta E_{hücre} = - \Delta G_{corr} / nF \quad (2.2)$$

n : Korozyon hücresinde alınan verilen elektron sayısı
F : Faraday sabiti

2.1.3. Korozyondan korunma yöntemleri

Korozyon, metal-ortam ara yüzeyinde gerçekleşen bir yüzey olayıdır. Metal-ara yüzey-ortam etkileşimi ile oluşur. Metal ve alaşımlar için mutlak bir korozyona dayanıklılık yoktur. Metal ve alaşımların dayanıklılığı ortama ve ortam koşullarına bağlıdır.

Metali ortama daha dayanıklı yaparak ya da ortamın metal üzerindeki etkisini azaltarak yada ortadan kaldırarak ara yüzeyi kaplayarak korozyona karşı önlem alınabilir.

Korozyondan korunma yöntemleri şunlardır:

2.1.3.1. Tasarım

Korozyona yol açan koşulların uygun tasarımla azaltılması veya tamamen giderilmesi etkili olduğu kadar korozyonu önleme yöntemlerinin en ucuzudur. Tasarım aşamasında "tasarımdan beklenen görev, tasarımın çalışma şekli-koşulları, ömrü, içinde çalışacağı ortam ve koşullarının doğru tahmini ile kullanılacak malzemeler ve bu malzemelerle ilgili korozyon ve korunma bilgi ve önlemleri ile ekonomik veriler gibi bilgiler çok iyi toplanıp doğru tahminler yapılabilirse tasarımın korozyona karşı dayanma gücü de o derece artar.

2.1.3.2. Metal ve alaşımlarla ilgili önlemler

Metallerin bulundukları ortamın korozif etkisine dayanmaları "iç yapıları, kimyasal bileşimleri, gerilimleri ve yüzey özelliklerinin toplamının fonksiyonudur.

- Metal malzemelerde kristallerin iç yapıları ve bu yapıda bulunan atomların dizilimindeki düzgünsüzlükler iç yapı hatası olarak bilinir ve bu hatalar yüksek enerji noktalarıdır. Korozyon da tercihli olarak bu bölgelerde başlar.
- Metal ve alaşımların korozyona karşı dayanabilme özelliklerini etkileyen en önemli özelliklerinden birisidir.

- Metal ve alaşımlarda gerilimlerin oluşturduğu gerilimli korozyon çatlaması veya korozyonlu yorulma gibi olaylar metal yüzeylerde çekme yanma bozma gerilimleri oluşturarak giderilebilir.
- Metal yüzeyi parlak, çiziksiz ve gözeneksiz kenarları çentiksiz ve yüzey temiz olursa korozyon direnci yüksek olur.

2.1.3.3. Ortamla ilgili önlemler

Korozyona neden olan ortamlar aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir:

1. Nemli Ortamlar

a. Atmosferik

b. Sulu

i. Tabi Sular

ii. Denizler

iii. Kimyasal Çözeltiler

c. Toprak Altı

2. Kuru Ortam
3. Organik Sıvılar
4. Ergimiş Ortam

i. Tuzlar

ii. Metaller

Ortam değiştirilmesi korozyon hızını genellikle azaltır. Bu değişimleri birkaç şekilde gerçekleştirebiliriz.

- Akış hızını azaltmak : Bu yöntem korozyonu azaltmada sıkça kullanılır. Ortamdaki akışın azalması, özellikle pasifleşebilen metaller için korozyonu önemli derecede azaltır.
- Ortamdaki türlerin azalması : Ortamdaki çözeltinin çeşitli işlemlerle oksijen yada yükseltgeyicilerden uzaklaştırılması korozyonun da azalmasına yol açar. Ortamdaki çözeltinin derişimi ile yapılacak değişmelerle korozyon hızı

azaltılabilir. Özellikle asitli ortamların derişimlerinin azaltılması korozyonu azaltır.

2.1.3.4. Ara yüzeyle ilgili önlemler

Korozyon metal yüzeyi ile ortam arasında gerçekleşen bir yüzey olayı olması nedeniyle korozyonu kontrol altına almada metal yüzeyi ile ortam arasındaki korozyon oluşturan ilişkilerin ortadan kaldırılması ile mümkün olacaktır.

Ara yüzeyle ilgili koruyucu tedbirler aşağıdaki gibi sınıflandırılmıştır :

1. Metal yüzeyini ortama daha dayanıklı bir başka malzeme ile kaplama

a) Korunulacak yüzeyi elektriksel iletkenliğe sahip metal ve/veya alaşımlar ile kaplama.
b) Elektriksel olarak yalıtkan ve inorganik malzemelerle kaplama.
c) Çoğunlukla elektriksel olarak yalıtkan olan ve organik malzemelerle kaplama.

2. Metal yüzeyinin bulunduğu ortamla tepkime vererek oluşturduğu tabakanın yüzeyi ortama karşı daha dayanıklı kılması.

a) Bu koruyucu kaplama dışarıdan akım uygulanarak veya oksitleyici bir ortam etkisi ile yapılabilir.
b) Metal daldırıldığı çözelti ile tepkime vererek yalıtkan bir katmanla yüzeyi kaplanır.

3. Ortama ilave edilen kimyasal maddelerin (inhibitörlerin) metal yüzeyinin özelliğini değiştirir.

a) Metal yüzeyinde koruyucu bir tabaka oluşturan veya bu koruyucu tabakayı kuvvetlendiren inhibitörler.
b) Metal yüzeyinde anodik ve katodik bölgelere adsorbe olarak çözünmeye engel olan inhibitörler.

4. Metal yüzeyinin elektrokimyasal özelliklerini değiştirerek koruma yapanlar.

a) Anodik koruma: Anodik olarak koruma ancak potansiyostat kullanılarak yapılabilir. Ayrıca kimyasal oksitleyicilerden (kromat, nitrat gibi) yararlanılabilir. Bu oksitleyiciler korozyon sisteminin karma potansiyelini (korozyon potansiyelini) pasif bölgeye kaydırarak kararlı bir pasiflik sağlayabilirler. Bu durumda dış güç kaynağı gerekmez. Ancak çalışılacak potansiyel aralığının ve anodik akım-potansiyel eğrilerinin iyi bilinmesi gerekir.
b) Katodik koruma: Metaller korozyon potansiyellerinden daha negatif potansiyellerde tutularak korozyona karşı korunur. Daha negatif bir potansiyel metale uygulandığında, anodik ve katodik akımlarda fark oluşur. Anodik akımın en aza indirilmesi veya yok edilmesi, korozyonu önler. Korozyon potansiyelinden daha negatif potansiyellerde anodik akım, normal korozyon akımından hep daha küçüktür. Korozyon potansiyeli katodik koruma potansiyeline eşit yada daha küçük olmalıdır.

Katodik koruma iki yolla uygulanabilir :

- Dıştan akım uygulanarak : Bir elektroliz devresinde, korunacak metal katot, daha dayanıklı bir metal ise anot olarak seçilir. Bir miktar akım uygulanarak potansiyelin koruma potansiyeline gelmesi sağlanır.
- Kurban anot kullanımı : Dış enerji kaynağı kullanılmadan, korunacak metalden daha aktif bir başka metal, metale bağlanır. Aktif metal, anot görevini üstlenir. Diğer metal katot olarak davranıp korozyona karşı korunmuş olur.

2.1.4. Elektrokimyasal teknikler yardımı ile korozyon hızının ölçülmesi

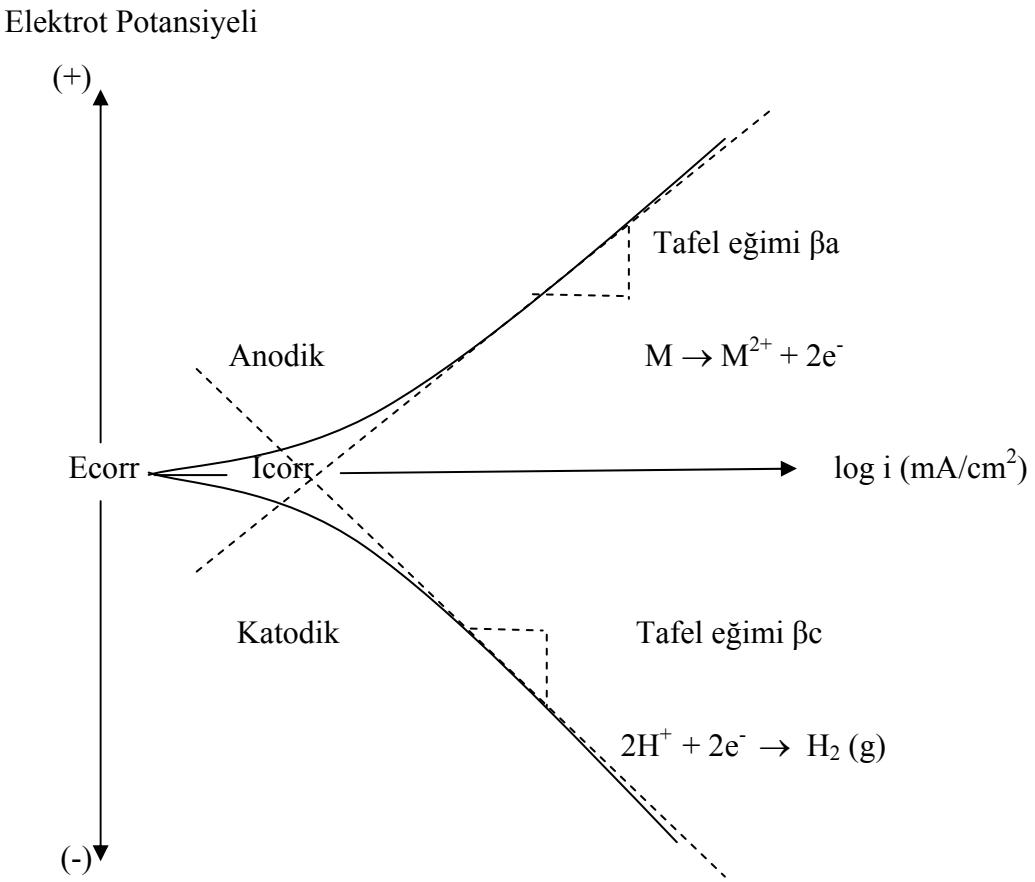
Son yıllara kadar korozyon hızının ölçülmesi birim zamandaki kütle kaybının belirlenmesine dayanıyordu. Bu yöntemle korozyon hızını belirleme hem uzun zaman alıyor hem de bize ortalama hızını veriyordu. Son yıllarda gelişen elektrokimyasal yöntemlerle korozyon hızının ölçümü anodik ve katodik polarizasyon eğrilerinden biri veya ikisinin birlikte kullanılmasına dayanmaktadır.

2.1.4.1. Tafel ekstrapolasyonu yöntemi

Korozyon metal ve çözelti arasında anodik ve katodik reaksiyonların oluşup dengeye gelmesiyle oluşur. Anodik reaksiyonda açığa çıkan elektron katodik reaksiyonda indirgenmede kullanılır. Bu yolla korozyon hızının belirlenmesi, korozyona uğrayan metalin anot ve katot yüzeyleri arasındaki akımı ölçülerek yapılır. Bu yöntemle korozyon olaylarında anot ve katot yüzeyleri birbirinden ayrılmadığından, iki kutup arasındaki akım dolaylı olarak ölçülür. Bu ölçüm korozyon hızı olarak kabul edilir.

Bu yöntemde de akım-potansiyel ölçümü vardır. Akım yada potansiyelden biri denetimli olarak uygulanır ve diğerinin değişimi kayıt edilir. Sabit potansiyelde akım değerlerinin ölçülmesi potansiyostatik yöntem, değiştirilen potansiyellere karşılık gelen akım şiddetlerinin ölçülmesi ise potansiyodinamik yöntemdir.

Korozyona uğrayan metal için anodik ve katodik Tafel Eğrileri deneysel olarak belirlenir. Bu eğrileri çizebilmek için, çalışılacak potansiyel aralığı korozyon hızının belirleneceği yönteme göre seçilir. Şekil 2.2'de görülen E – log i polarizasyon eğrisi elde edilir. Şekilden de görüldüğü gibi uygulanan dış akım belli bir değere ulaştıktan sonra polarizasyon eğrisinde lineer bölge oluşuyor. Uygulanan dış akımın lineer olarak değiştirdiği bu bölgelere "Tafel Bölgesi" denir. Korozyon potansiyelinden başlayarak katodik yada anodik yönde çizilen yarı-logaritmik akım-potansiyel eğrileri Tafel eğimleri olarak bilinir (Şekil 2.2). Bu eğrilerin ekstrapolasyonu alındığında kesişen noktadaki potansiyel korozyon potansiyeli, buna karşılık gelen akım ise korozyon akımıdır. Korozyon akımı korozyon hızı hakkında bilgi verir.



Şekil 2.2: Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri

Tafel doğrusunun eğimi deneysel olarak elde edilip korozyon hızı bulunur. Yani Tafel elektropolasyonu yönteminde anodik ve katodik tafel eğrilerinin çizgisel olan kısımları azaltılıp kesim noktalarından korozyon hızı ve korozyon potansiyeli bulunur.

Anodik ve katodik reaksiyonlar elektrot yüzeyinde aynı anda gerçekleştiğinden elektrot potansiyeli karma bir potansiyel değere yani Ecorr'a ulaşır. Buna karşılık gelen akımda Icorr korozyon akımı olur.

2.1.4.2. Çizgisel polarizasyon (polarizasyon direnci) yöntemi

Korozyon hızı belirlemenin bir diğer yolu da polarizasyon direnci yöntemidir. Stern ve Geary aktivasyon polarizasyonu ile denetlenen bir sistemde korozyon potansiyeli civarında uygulanan ΔI akımı ile oluşan ΔE potansiyel farkı arasında aşağıdaki doğrusal bağıntı vardır (2.3).

$$\Delta E / \Delta I = \beta a.\beta c / [\ 2{,}303\ Icorr\ (\beta a+\beta c)\ ] \qquad (2.3)$$

Buradan Icorr çekilirse:

$$Icorr = 1/Rp\ \{[\ \beta a.\beta c\ ] / [\ 2{,}303\ (\beta a+\beta c)\ ]\} \qquad (2.4)$$

Burada Rp polarizasyon direnci ve βa, βc sırasıyla anodik ve katodik tafel eğimleridir.
Bu çizgisel bağıntı en çok 10 mV'a kadar uygundur. Denklem bazı ihmaller yapılarak aşağıdaki gibi yazılabilir (2.6).

$$\beta a.\beta c / [\ 2{,}303\ (\beta a+\beta c)\ ] = B \quad \text{yazılarak} \qquad (2.5)$$

$$Icorr = B.\Delta I / \Delta E \qquad (2.6)$$

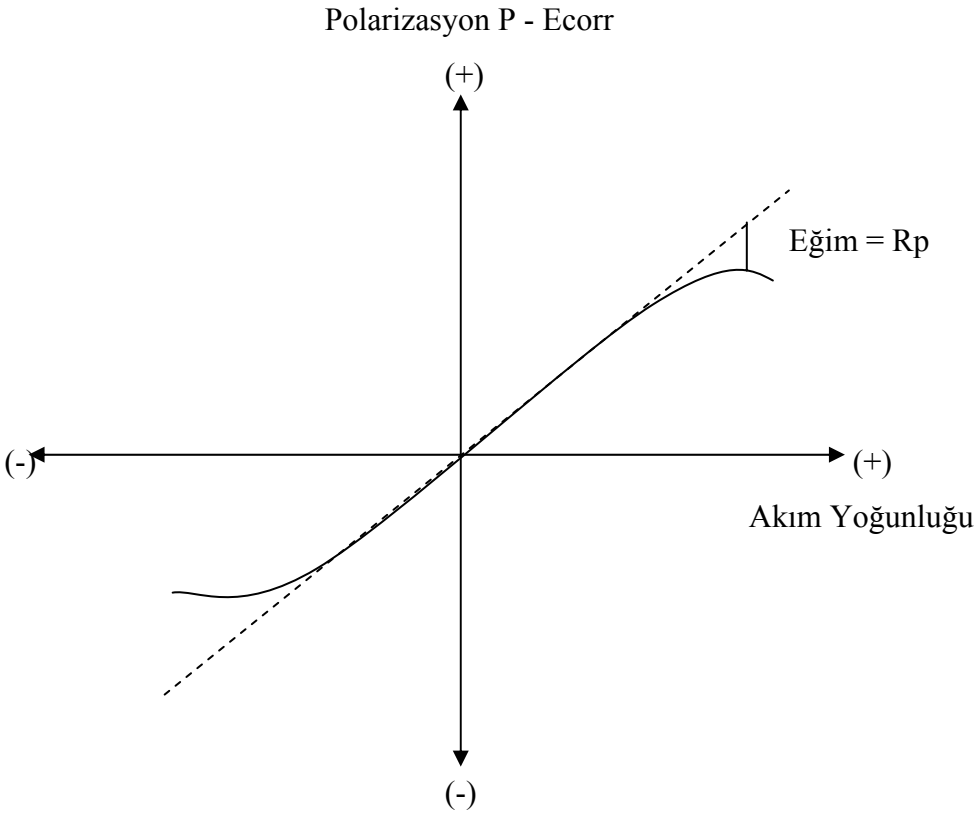
elde edilir.

Buradan İcorr deneysel değerlerin denklemde yerine koyulması ile bulunabilir.

Doğru sonuçlar için βa ve βc polarizasyon eğrilerinden elde edilmeli, yaklaşık sonuçlarda ise βa ve βc 0,12 V kabul edilip yani B 0,026 V kabul edilerek elde edilebilir.

Metot hem doğru hem de alternatif akım tekniklerine uygulanabilir. Alternatif akım tekniklerinde $\Delta E / \Delta I = Rp$ alınıp denklemde (2.6) yazılırsa Icorr = B / Rp bulunur.

Rp yi hesaplamak için ΔE - ΔI eğrileri çizilmelidir. Bu da değişken bir direnç sağlayan güç kaynağından elektrot ile karşı elektrot arasına potansiyeller uygulayıp akım değerleri ölçülerek yapılır. Bu metotda uygulanan potansiyelin değişme hızı 0.1 – 10 mV arasındadır. Yavaş potansiyel değişimlerinde daha doğru sonuç elde edilir.



Şekil 2.3: Polarizasyon direnç yöntemiyle korozyon hızı belirlenmesinde akım potansiyel eğrisi

Icorr ile ağırlık azalması arası ilişki aşağıdaki denklemle verilir:

$$Icorr = \Delta m.F.n / \Delta t.M_k \quad (2.7)$$

Burada; Δm ağırlık azalması, F Faraday sabiti; n alınan verilen elektron sayısı, M_k metalin atom gramının kütlesi, Δt zaman aralığıdır.

(2.6) ve (2.7) numaralı denklemler birleştirilerek;

$$\Delta m= B.\Delta I.\Delta t.M_k / \Delta E.n.F \quad (2.8)$$

eşitliği ile elde edilir.

2.1.4.3. Potansiyodinamik metod

Potansiyostatın voltajı bir elektrik motoru yardımıyla sürekli olarak değiştirilirken akım sürekli olarak ölçülür. Voltaj değiştirilmesi de 1V / dk ile 1V / saat arasında çalıştırılabilir. Bu metot metal ve alaşımların pasifleşme özelliğini incelemede kullanılır. Potansiyodinamik tarama boyunca metal yüzeyinde çok sayıda farklı reaksiyon oluşabilir. Çoğunlukla anodik polarizasyonda aktif pasif trans pasif ve yeniden pasifleşme gibi çeşitli bölgeler oluşur. Bu bölgelerden metal veya alaşım için korozyon akımı, potansiyeli, pasifleşme kararlılığı yada polarize edilerek pasifleştirilebileceği hakkında bilgi edinilebilir.

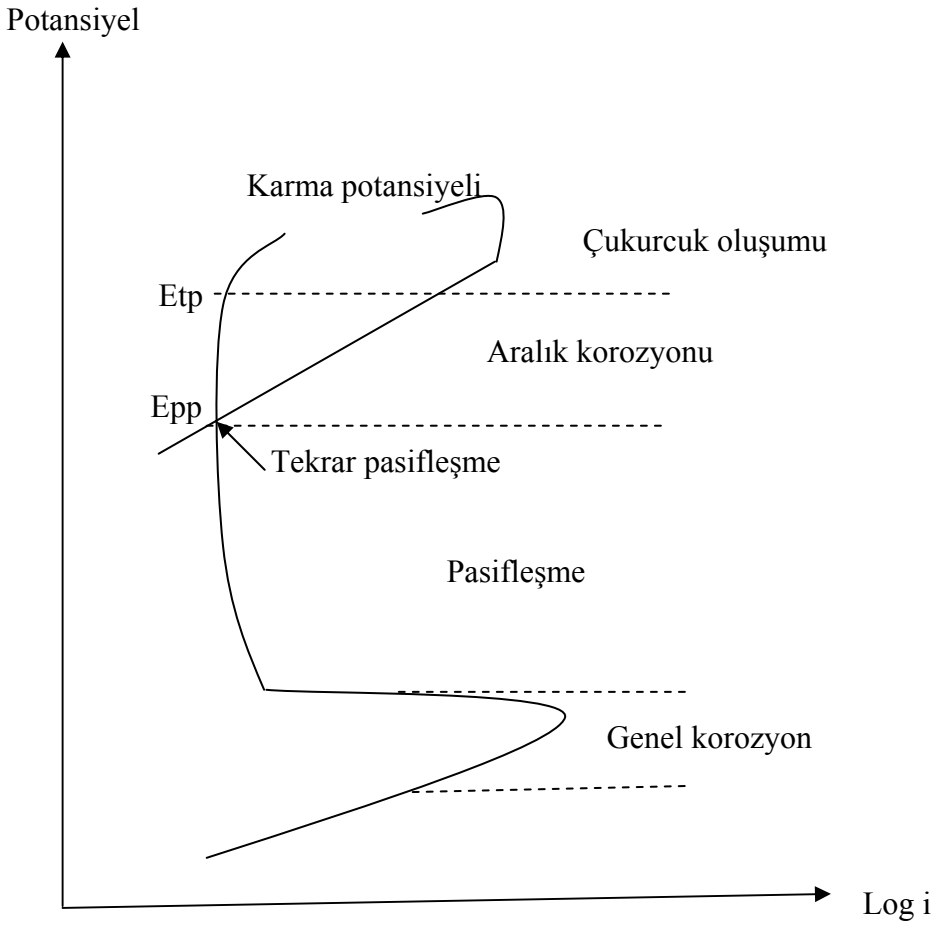
Pasif bölgenin akımı ve trans pasif bölgenin potansiyelinden pasifleşmenin ölçüsü ve oluşan pasif filmi ne kadar kararlı olduğu hakkında da bilgi edinilebilir. Düşük taramalarda iyi bir kararlı hal elde edilebilir.

2.1.4.4. Dönüşümlü polarizasyon

Dönüşümlü voltametri ile aynı prensibe göre çalışır. Bu tekniğin amacı çukurcuk korozyonunun oluşma eğilimini nitel olarak belirlemektir.

Anodik yönde korozyon potansiyelinden başlayarak potansiyel taraması yapılır. Ölçülen akımın aniden artış gösterdiği veya belli potansiyele ulaştığı potansiyelden katodik yönde geri tarama yapılır. İleri yönde yapılan taramada ani artışın olduğu potansiyel çukurcuk potansiyelidir. İleri ve geri yöndeki taramanın kesiştiği potansiyele koruma potansiyeli denir.

Çukurlaşma potansiyeli üzerindeki potansiyellerde çukurcuk oluşumu başlar. Çukurcuk ve koruma potansiyeli arasında çukurcuk oluşumu durur ancak daha önceden oluşan çukurcuklar büyür. İleri yöndeki tarama eğrisi ile geri yöndeki tarama eğrisi arası fark ne kadar büyükse o kadar çukurcuk oluşumu vardır. Aradaki fark ne kadar düşükse çukurcuk oluşumu o kadar azdır. Koruma potansiyeli çukurcuk potansiyelinden büyükse çukurcuk oluşmaz.



Şekil 2.4: Geri dönüşümlü polarizasyon eğrisi

2.1.4.5. Galvanik eşleşme

Galvanik korozyon tekniğinin amacı metalin korozyona uğrayıp uğramayacağını nitel olarak anlamaktır. İki farklı metal korozif bir ortama daldırıldığında aralarında oluşan potansiyel fark nedeni ile elektron geçişi olur. Aralarında anot ve katot reaksiyonu gerçekleşerek galvanik korozyon oluşur. Bu korozyon sıfır dirençli ampermetre ile ölçülebilir. Cihaz aynı anda iki elektrot arası geçen akım ve potansiyeli ölçer.

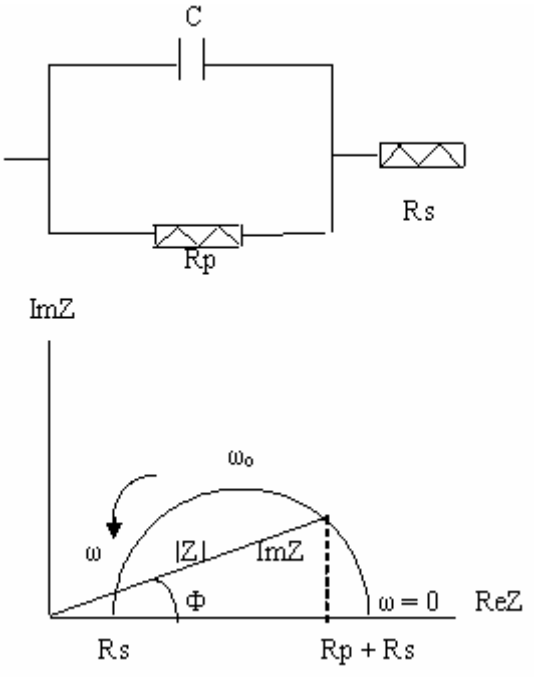
Anot ve katodun farklı polarizasyon davranışından dolayı farklı akımlar kaydedilerek, zamana karşı akım grafikleri çizilip grafik yorumundan galvanik korozyonun olup olamayacağı hakkında bilgi edinilebilir.

2.1.4.6. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

Alternatif akımın direncine elektrokimyasal empedans denir . Bu teknik korozyon hızını ölçmede, inhibitör etkinliğinin kaplama üzerine etkisini incelemede, yüzeyde oluşan pasif tabakanın incelenmesinde, malzeme seçiminde, yarı iletkenlerde ise fotovoltatik çalışmalarda kullanılmaktadır [6,9,10,18,31].

Avantajı uygulanan alternatif akımla yüzey yapısının zarar görmemesidir. Tafel ekstrapolasyonu ve polarizasyon direnci gibi yöntemlerde DC yapıldığı zaman yüzey zarar görmektedir. Bu yöntemle elektrokimyasal hücreyi gösteren bu elektronik devre dizayn edilebilir. Şekil 2.5'de elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleştiği elektrot, direnç ve kapasiteden oluşan tipik bir devre vardır.

Elektronların geçişini engelleyen zorluk olarak adlandırılan empedans büyüklükleri kompleks sayı ile ifade edilir. Direnç kompleks sayının reel kısmını, X_c (Kapsitans) ve indüktans (X_L) imajiner kısmını oluşturur. Empedans ölçmede kullanılan bir devrede imajiner empedans ile reel empedansın değişimi nyquist diyagramı ile verilmiştir.



Şekil 2.5: Nyquist Diyagramı

Rp; polarizasyon direnci, Rs; çözelti direnci ve Z; empedans.

$$Z = \frac{Rp}{1 + (\omega CRp)^2} - j\frac{\omega CRp^2}{1 + (\omega CRp)^2} + Rs \qquad (2.9)$$

Z' : reel (gerçek) empedans , Z" : kompleks (hayali) empedans olmak üzere

$$Z' = \frac{Rp}{1 + (\omega CRp)^2} \quad , \quad Z'' = \frac{\omega CRp^2}{1 + (\omega CRp)^2}$$

Denklemde (2.9) Z' ve Z" yazılıp ω yok edilirse aşağıdaki bağıntı elde edilir.

$$\frac{\left[Z' - \left(Rs + \frac{Rp}{2} \right) \right]^2}{\left(\frac{Rp}{2} \right)^2} + \frac{(Z'')^2}{\left(\frac{Rp}{2} \right)^2} = 1 \qquad (2.10)$$

Yukarıdaki bağıntı yarım dairenin bir fonksiyonudur. Rp değeri büyüdükçe yarım dairenin çapıda büyür [18] ve dolayısıyla bu kıyaslama ile kaplamanın korozyona karşı olan direnci hakkında bilgi edinmek mümkün olur.

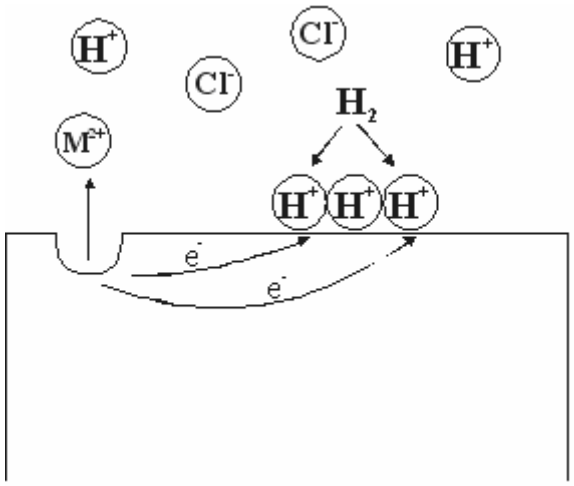
2.2. Sulu Çözeltilerde Alüminyum Korozyonu

Sulu çözelti kimyasında korozyon elektrokimyasal tepkimelerle gerçekleşir. Bu tepkimelerde anotta metal yükseltgenir, katot da ise çözeltideki reaktif indirgenir.

$M \rightarrow M^{2+} + 2e^-$ Yükseltgenme (anodik tepkime)

$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ İndirgenme (katodik tepkime)

Bu tepkimeler metal yüzeyinde aynı anda ve aynı hızda gerçekleşirler. Yani korozyon sırasında anotdaki yükseltgenme hızı katotdaki indirgenme hızına eşittir.



Şekil 2.6: HCl ortamında metalin korozyonu sırasında gerçekleşen elektrokimyasal olaylar.

Metal yüzeyinden ayrılan metal atomu iyonuna dönüşürken iki elektronunu metal bırakır. Bu elektronlar hidrojen iyonları indirgenme sırasında kullanılırlar (Şekil 2.6). Metal atomunun elektron vererek metal iyonuna dönüşmesi anodik tepkime olarak adlandırılır. Katodik tepkime ise hidrojen oluşumu reaksiyonudur. Katodik tepkimelere başka örneklerde verilebilir:

$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ Oksijen indirgenmesi

$M^{3+} + e^- \rightarrow M^{2+}$ Metal iyonu indirgenmesi

$M^{2+} + 2e^- \rightarrow M$ Metal çökmesi

Asidik ortamlarda en genel tepkime hidrojen çıkışıdır. Diğer katodik tepkimeler ise çok seyrek gerçekleşebilir. Bir alaşım korozyona uğradığında içerisindeki her metal kendi iyonlarına dönüşerek çözeltiye geçeceğinden birden fazla yükseltgenme tepkimesi gerçekleşir. Aynı şekilde eğer HCl çözeltisi içerisinde çözünmüş O_2 bulunuyorsa hem hidrojen çıkışı hem de O_2 indirgenmesi gerçekleşir. Korozyon sırasında yükseltgenme hızı indirgenme hızına eşit olacağından bu tepkimelerden birinin artışı diğerinin de artmasına neden olacaktır. Yani oksijen içeren HCl çözeltisi içermeyenden daha çok korozif olacaktır.

Alüminyum doğal oksit tabakası nedeniyle korozyona karşı dayanıklıdır, ancak korozif ortamlarda (asidik, bazik gibi …) korozyona uğrayabilir. Alüminyumun korozyona karşı dayanıklılığı alaşımına, ortamına, dizaynına ve koruma ölçütüne göre değişiklilik gösterir. Temiz bir alüminyum yüzeyi aktiftir ve su yada hava ile kendiliğinden reaksiyona girerek kararlı bir oksit tabakası olan alüminyum oksiti oluşturur. Korozyon sırasında oluşan türler çoğunlukla oksitlerdir ve koruyucu metal oksitler olarak bilinirler. Alüminyum üzerinde oluşan Al_2O_3 film tabakası oluşumu da buna örnek gösterilebilir. Bu tabakanın kalınlığı sıcaklık, çevre ve alaşım elementlerine bağlı olarak değişir. Saf alüminyumda oluşan oksit tabakasının kalınlığı oda sıcaklığında ve havada 2-3 nm dir. 425 ºC ye ısıtıldığında 20 nm ye kadar çıkabilir. Oksit film zarar görürse metal yüzeyinde yeni bir film oluşur ve buda alüminyuma çok iyi bir korozyon koruması sağlar [28].

Alüminyum oksit tabakasının kararlılığını etkileyen ve korozyona neden olan koşullar aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- pH < 4 veya pH > 9 iken oksit tabakası kararlı değildir [22]. Bu şartlarda genel bir incelme görülür.

- Oksit tabakası pH 4-8,5 arasında kararlıdır ve alüminyumu korur. Sadece bölgesel korozyon oluşabilir.
- Aktif iyonlar (klorür, florür...) oksit tabakasına saldırabilir.

Klorür iyonu gibi aşındırıcı iyonların varlığında en çok görülen korozyon türü pitting (çukur) korozyondur. Çukur korozyonunda yüzeyde çok sayıda küçük delikçikler oluşur [20]. Bu küçük delikçikler, oksit tabakasının zayıf kısımlarında klorür iyonlarının saldırıları ile oluşur [27].
Reaksiyon aşağıdaki gibidir:

$$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^{-} \quad (2.11)$$

$$Al^{3+} + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3H^{+} \quad (2.12)$$

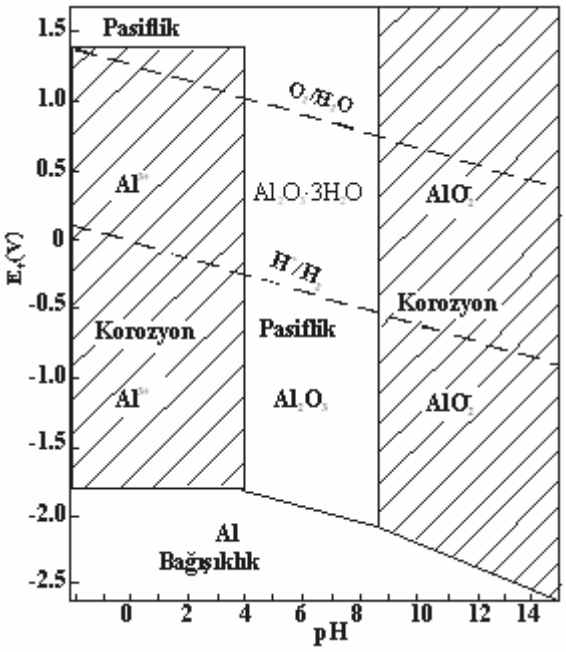
Katodun metalik olduğu en önemli indirgenme olayı hidrojen çıkışı ve oksijenin indirgenmesidir.

$$2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2 \quad (2.13)$$

$$O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-} \quad (2.14)$$

(2.12) deki reaksiyonda pH azalır. (2.11) ve (2.12) reaksiyonları ile oluşan pozitif yükü dengelemek için klorid iyonları çukurun içine yayılır. Çukur içersinde HCl oluşumu çukurun yayılmasının hızlanmasına sebep olur.

Metallerin pasiflik, korozyon ve bağışıklık bölgelerini belirlemenin yolu metaller için çizilen potansiyel-pH diyagramlarıdır. Çözeltilerin pH'ı ölçülürken indirgenme-yükseltgenme potansiyeli platin elektrotla ölçülebilir. Metalin korozyon potansiyeli bir referans elektrota karşı ölçülebilir. Bu değerlerin potansiyel-pH çizgilerindeki yerlerine göre korozyonun olup olmadığına karar verilir.



Şekil 2.7: Alüminyum için potansiyel-pH diyagramı

pH < 4 olduğu ve potansiyelin yaklaşık -1,5 ile +1,5 V aralığında olduğunda korozyon gerçekleşir. Bu aralıklarda Al^{+3} iyonları ortamda bulunur. Aynı potansiyel aralığında ve pH>10 olduğu durumlarda ise AlO_2^- oluşumu söz konusudur. Bu durumda korozyon reaksiyonu yürür. pH 4-8,5 aralığında alüminyum pasif durumdadır. Yüzeyde alüminyum oksit ile film tabakası oluşur. Potansiyel -1,8V'dan düşük olduğunda bağışıklık, +1,4 V'dan fazla olduğu zaman ise pasiflik görülür.

2.3. İletken Polimerler

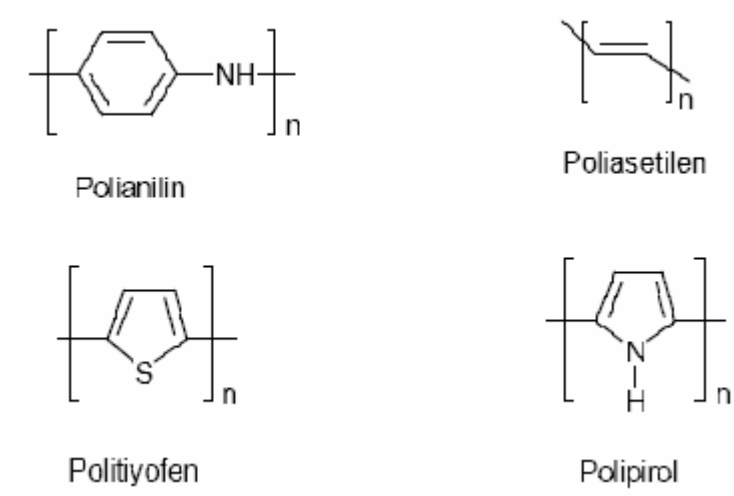
2.3.1. Giriş

Önceleri yalıtkan malzeme olarak kullanılan polimerler, 1973 yılında poliasetilen filminin bazı maddelerle katkılanarak metalik özellik gösterdiğinin belirlenmesi ile iletken malzeme olarak da kullanılabileceği düşünülmüştür.

"Sentetik metal" olarak da adlandırılan iletken polimerlerin, inorganik yarı-iletken maddelere göre daha hafif, elektrokimyasal davranışlarının farklı (elektrokimyasal olarak tersinir) olması, bilim ve teknoloji alanındaki hızlı gelişmelere paralel olarak

yeni malzemelere ihtiyaç duyulması bu polimerlerle ilgili çalışmaların artmasında itici bir güç olmuştur.

Bazı iletken polimerlerin yapısı Şekil 2.8' de görülmektedir:



Şekil 2.8: Bazı iletken polimerlerin yapısı

Polimerler genellikle yalıtkan veya düşük iletkenliğe sahiptirler. Eğer şekilde verilen polimerlerde olduğu gibi polimer zinciri boyunca konjugasyon varsa, bu konjugasyonun etkisi ile polimerler iletken özellik kazanmaktadır. Doymuş hidrokarbonlar sp^3 hibridi içeren tetrahedral yapıdadır ve karbonun tüm elektronları dört hibrit orbitaline yerleşmiş durumdadır. Bu orbitallerin örtüşmesi ile oluşan karbon-karbon (C-C) tek bağındaki elektronları uyarmak oldukça yüksek enerji gerektirir (7-10 eV). Bu nedenle geniş yasak band aralığına sahip olan bu bileşikler yalıtkandırlar. sp veya sp^2 hibridi içeren yani yapılarında ikili veya üçlü bağ bulunduran bileşiklerde hibritleşmeye katılmayan ve elektron içeren p orbitalleride vardır.

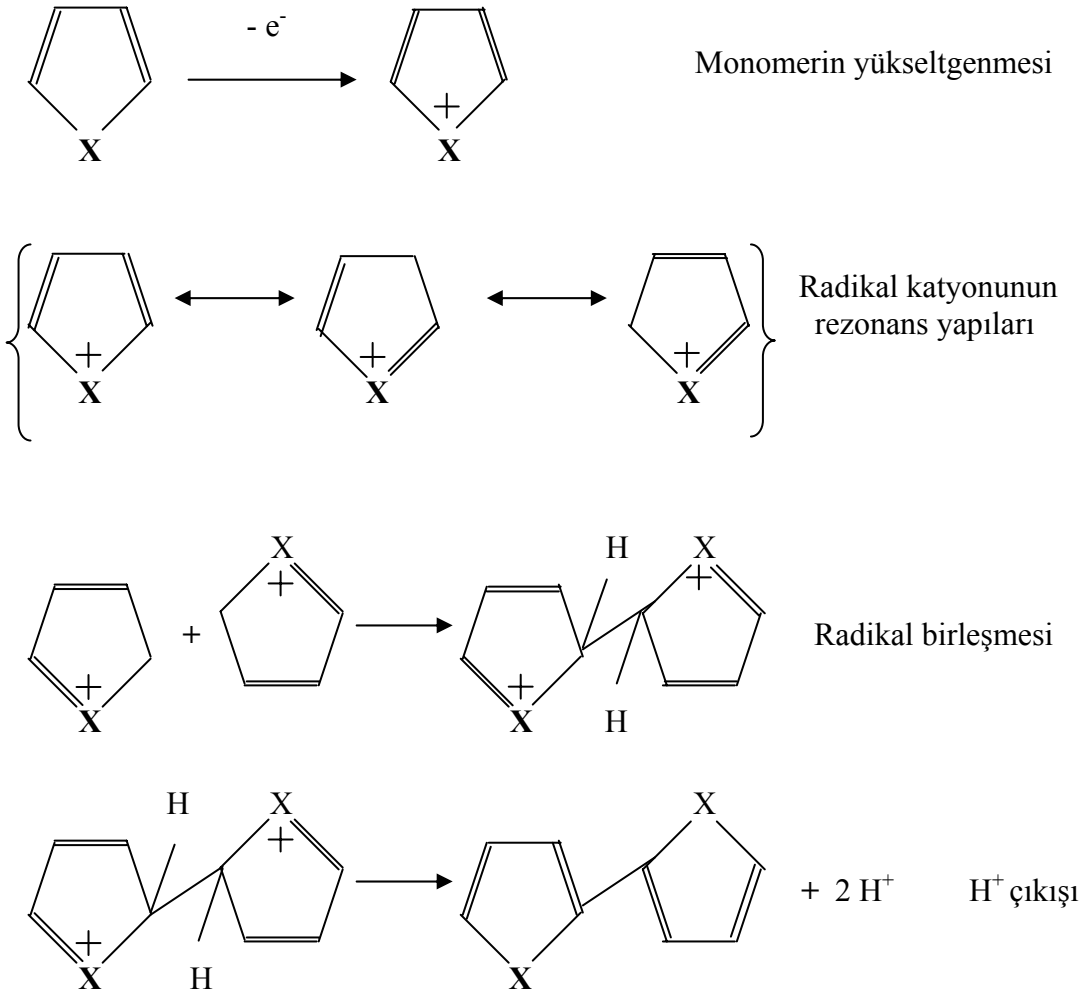
Bu orbitallerin örtüşmesiyle oluşan π bağındaki π elektronları metalik iletkenliğe neden olurlar. Konjuge polimerler yasak enerji aralıkları (1,5 eV) bakımından yarı-iletken özellik gösterirler. Yarı-iletken özellikteki bu konjuge polimerlerin iletkenlikleri kimyasal veya elektrokimyasal yolla değiştirilebilmektedir.

Yükseltgenme yada indirgenme yoluyla gerçekleştirilen bu işleme, inorganik yarı-iletkenlerdeki katkılama (doping) işlemine benzemesi nedeniyle aynı isim verilmektedir. Katkılanmamış (nötral) poliasetilenin iletkenlik değeri, yarı iletkenlerin mertebesinde iken AsF_5 ile katkılandığında bu değer 10^7-10^8 kat arttırılmış ve metalik iletkenlerin düzeyine çıkarılmıştır. İki tip katkılama vardır. Yükseltgenme ile yapılan katkılama işlemine p-katkılama, indirgenme ile yapılan katkılama işlemine ise n-katkılama denir.

İletken polimerlerin bazı uygulama alanları şunlardır; Doldurulabilir piller, elektrokromik devreler, elektronik alet yapımı (diot, transistör), kimyasal sensör (pH, O_2, H_2, alkol), elektrokatalizör, piezoelektrik üreticileri, hafıza elemanı, fotoelektrokromik devreler, fotovoltaik devreler.

2.3.2. İletken polimerlerin elektrokimyasal polimerleşme mekanizması

İletken polimerlerin sentezi polimerlerin sentezi gibi gerçekleşmekte; başlama, büyüme ve sonlanma basamaklarını içermektedir. Başlama reaksiyonu, monomerin elektrokimyasal olarak yüseltgenmesi sonucunda radikal katyonunun oluşması ile gerçekleşir. Büyüme basamağı, monomer katyonların birleşme reaksiyonlarıyla zincir oluşumu ve zincir üzerindeki reaktif merkezlerin birleşmesi ile zincir büyümesi şeklinde gerçekleşmektedir. Sonlanma reaksiyonu ise monomer radikallerin birleşmesi ve zincirler üzerindeki aktif merkezlerin birleşmesi ile gerçekleşir (Şekil 2.9).

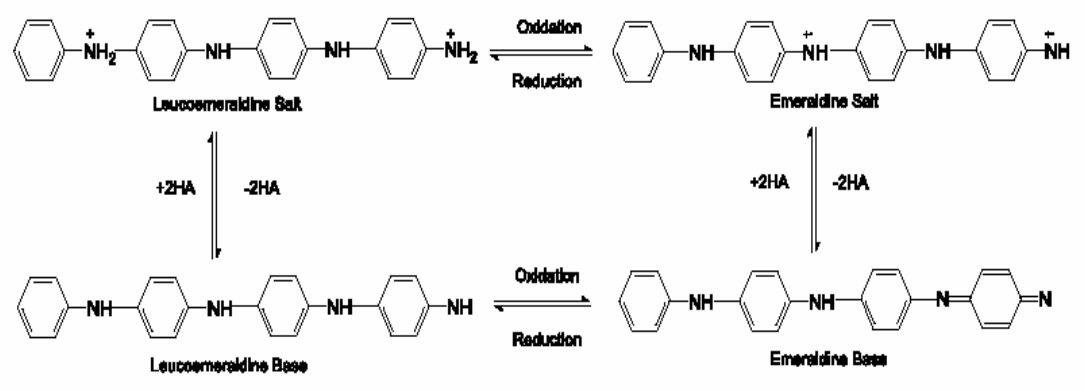


X: NH, S, O

Şekil 2.9: Pirol için yükseltgenme mekanizması

Pirolün elektropolimerizasyonuyla polipirol oluşturma reaksiyonunda, anodik oksidasyon polimerizasyonu Şekil 2.9'dan da görüldüğü gibi üç aşamada gerçekleşir. Öncelikle dimer oluşturmak için başka bir radikal katyonla etkileşen veya monomere elektrofilik olarak saldıran radikal oluşma reaksiyonudur. Bu reaksiyon kendiliğinden gerçekleşir. İkinci olarak polimer oluşumu boyunca tüketilen akım zamanla doğrusaldır ve buda elektrokimyasal reaksiyonun elektrot yüzeyinde olduğunu doğrular. Üçüncü olarak da elektrot yüzeyinde dimer, trimer ve son olarak da polimer pirol monomerinden düşük potansiyelde yükseltgenir. Böylece

polimerizasyon boyunca yükseltgenmiş halde bulunurlar. Polimer üzerinde oluşan pozitif yükler elektrolit çözeltisindeki anyonlarla karşılanır.



Şekil 2.10: Polianilin için yükseltgenme mekanizması.

Polianilinin iletken polimer olarak içerdiği avantajlar; anilinin ucuz fiyatı, kolay sentezlenmesi, protonik asitlerle basit ve redoks olmayan doplamaya girmesi ve polianilinin nem, oksijen ve artan sıcaklığa karşı kararlı olmasıdır. Polianilin sentezinde geniş aralıklı reaksiyon şartları kullanılmaktadır. Sonuçta polimerin yapısında ve karakterize edilmesinde ortaya çıkan farklılıklar bir çok değişik mekanizma tasarlanmasına katkıda bulunmuştur. Çoğunlukla tasarlanan mekanizmalar anilinin katyon radikaline oksidasyonu ile başlar. Katyon radikal oluşum basamağı reaksiyonun yavaş basamağıdır. Polimerin büyümesi; büyüyen polimerin oksitlenmesi, aniline kapling ve deprotonasyonun tekrarlanan çevrimi ile sürer. Üç benzenoid halkalı Emeraldin baz ve dört benzenoid halkalı lökoemeraldin baz (LB) arasındaki iç dönüşümler Şekil 2.10'da verilmiştir. Ayrıca baz ve iletken tuz arasındaki iç dönüşümlerde verilmiştir

2.3.3. İletken polimerlerin korozyondan koruma mekanizması

İletken polimer filmin metal potansiyelini kararlı hale getirdiği ve potansiyelin pasiflik bölgesinde kalmasını sağladığı önerilmektedir [12]. Polimer film üzerinde oluşan O_2 indirgenmesi, polimerin metali oksitlerken harcadığı yükünü geri kazandırır. Bu sebepten dolayı metalin potansiyeli pasif bölgede, metalde minimum çözünme hızında kalır.

$$1/n\ M + 1/m\ (polimer)^{m+} + y/n\ H_2O \rightarrow 1/n\ M(OH)_y^{(n-y)+} + 1/m\ (polimer)^o + y/n\ H^+$$

Bu reaksiyona göre polimer indirgenir, metal de hidrokside veya oksidine yükseltgenir. Sonra O_2 $(polimer)^o$ vasıtasıyla indirgenirken $(polimer)^o$ ise yeniden $(polimer)^{m+}$ ya yükseltgenir [14,15].

$$m/4\ O_2 + m/2\ H_2O + (polimer)^o \rightarrow (polimer)^{m+} + m\ OH^-$$

2.3.4. İletken polimerlerin korozyonu önleme çalışmalarında kullanılması

İlk defa 1985 yılında Mac Diarmid [17] alüminyum ve diğer ticari metallerin iletken polimer ile kaplanarak korozyondan korunabileceği fikrini ileri sürmüştür. Korozyon çalışmalarının çoğu polianilin üzerine odaklanmış olup, diğer konjuge polimerler için de araştırmalar yapılmaktadır. Korozyonu önlemek için polianilini kullanan daha önceki çalışmalardan iyi sonuçlar elde edilmiştir. Thomson ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, iletken polimer kaplamalarıyla uyumlu metal yüzeylerinin korozyona uğramadığını ve polianilinin alüminyum üzerindeki korozyonu önleme özelliklerini de ayrıca belirtmişlerdir. Yine De Berry paslanmaz çeliği polianilin ile kaplayarak H_2SO_4 ortamında kaplanmamış çeliğe göre korozyonu engellediğini rapor etmiştir [5]. İletken polimerlerin kolaylıkla indirgenebilme ve yükseltgenebilme özelliğinden dolayı boşlukları veya çizikleri doldurabileceği düşüncesiyle metalleri iletken polimerlerle kaplayarak korozyondan koruma özelliği araştırılmıştır.

Ahmad ve Mac Diarmid polianilini çelik üzerinde çöktürerek elde etmiştir [1]. Saidman ve arkadaşları [25] alüminyuma nitrik asit ortamında polipirol filmi oluşturarak 0,5 M NaCl'deki korozyona karşı koruma davranışını incelemişler ve iyi bir koruma sağladığını saptamışlardır.

2.4. Elektrokimyasal Polimerizasyon

Günümüzde iletken polimer sentezi için kullanılan teknikler şunlardır:

- Kimyasal polimerizasyon
- Elektrokimyasal polimerizasyon
- Fotokimyasal polimerizasyon
- Metatez polimerizasyon
- Plazma polimerizasyon
- Piroliz [16]

En çok tercih edilenler kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyon yöntemleridir. Kimyasal polimerizasyon; basit, ucuz ve hızlı olması gibi avantajlara sahip olmasına rağmen; iletken polimer çökeleğinin tanecik büyüklüğünün ve şeklinin kontrol edilememesi gibi dezavantajlara da sahiptir.

Elektrokimyasal polimerizasyon ise iletken polimerin oluşturulduğu filmin kalınlığı, morfolojisi, iletkenliği ve seçilen iyonların daha kontrollü birleştirilmesi ve aşağıdaki başka avantajlardan dolayı günümüzde iletken polimer eldesinde geniş bir uygulama alanı olan polimerizasyon tekniğidir. Bunlar :

- Tepkimenin oda sıcaklığında gerçekleştirilebilmesi.
- Potansiyel ve akımı değiştirerek film kalınlığının değiştirilebilmesi.
- Elektrot yüzeyinde polimer filmlerin oluşturulabilmesi.
- Homojen film elde edilebilmesi.
- Polimer katkılanmasının film oluşumu ile aynı zamanda gerçekleştirilebilmesi.
- Kopolimerlerin elde edilebilmesi [13].

İletken polimerler elektrokimyasal tekniklerle tersinir olarak indirgenip yükseltgenebilen haller içeririler. Elektrokimyada iletken polimerlerin elektrot yüzeyinde ince film oluşturması için yöntemler önerir [29]. Elektrokimyasal polimerizasyon da bu tekniklerden biridir.

Elektropolimerizasyon polimer kimyasına iki önemli katkı sağlamıştır. Birincisi, başlama ve sonlanma basamaklarının kontrol edilebilmesi; ikincisi ise polimerleşme hızının incelenebilmesidir.

Bir elektrokimyasal polimerleşme sistemi elektroliz hücresi, elektrotlar, elektrolit, monomer ve çözücüden oluşur. Üç elektrot sistemi ile çalışır. Yani sistemde karşıt elektrot, karşılaştırma elektrodu ve çalışma elektrodu vardır. Elektropolimerizasyon da polimer potansiyostatik, galvanostatik veya döngülü potansiyel taraması ile çöktürülebilir. Uygulanan elektriksel akım film yapısı ve polimerin üretilme hızını etkilemektedir [30].

Elektropolimerizasyona etki eden etmenler :

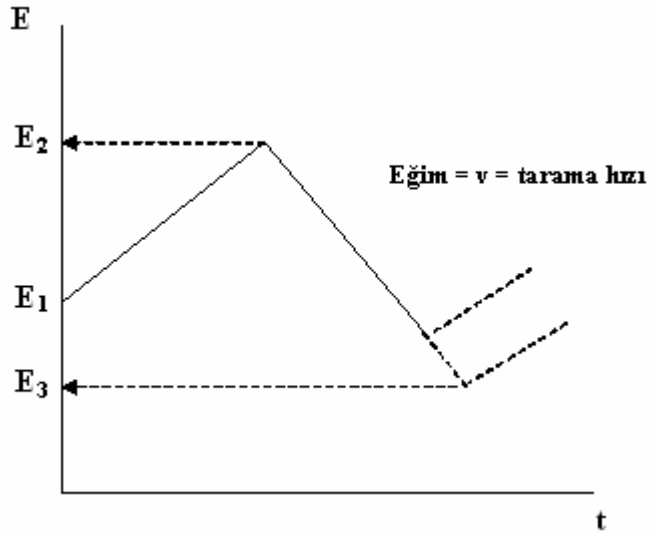
- Elektrot
- Elektrolit
- Uygulanan gerilimin etkisi
- Monomer konsantrasyonunun etkisi
- Sıcaklık etkisi
- Çözücü etkisi
- pH etkisi

2.5. Dönüşümlü Voltametri

Voltametri yöntemi ile hücre alanı çok küçük olan mikro çalışma elektrodu ile karşılaştırma elektrodu arasına uygulanan ve değeri zamanla değiştirilen gerilime karşı, hücrede çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasındaki akım ölçülür. Dönüşümlü voltametri ise, elektriksel olarak aktif bir madde bulunan stabil bir çözeltideki mikro elektroda doğrusal olarak belli bir gerilim değerine kadar artan, daha sonra ise doğrusal olarak azalacak biçimde ters çevrilen bir gerilim taraması uygulanması ile elde edilen yöntemdir. Dönüşümlü voltametri de ileri ve geri yöndeki geri tarama hızları aynı olabildiği gibi, farklı tarama hızları da kullanılabilir.

Dönüşümlü voltamogramların incelenmesi ile sistemin hangi gerilimlerde ve kaç adımda indirgenip yükseltgendiğini, elektrokimyasal açıdan tersinir olup olmadığını, elektrot tepkimesinin bir çözelti tepkimesi ile yürüyüp yürüyemeyeceğini, indirgenme yada yükseltgenme ürünlerinin kararlı olup olmadığını, elektrot tepkimesinde rol alan maddelerin yüzeye tutunup tutunmadıklarını anlamak mümkündür.

Son yıllarda dönüşümlü voltametri gibi potansiyel tarama tekniklerinin uygulandığı sistemler genişlemiş ve çok çeşitli mekanizmalar için kinetik parametrelerin elde edilmesinde tekniklerin matematiksel ifadelerinin geliştirilmesinde başarı sağlanmıştır. Mekaniksel araştırmalara başlarken potansiyel tarama teknikleri özelliklede dönüşümlü voltametri çok yararlıdır. Proses gerçekleşirken anında potansiyellerle ilgili olarak elektrokimyasal spektrumun elde edilmesi mümkün olur. Çünkü tarama hızının bağlı homojen reaksiyonlarla ilişkisi belirlenmiş ve adsorbsiyon gibi diğer komplikasyonlar tanımlanmış olur. Bu yüzden yeni bir sistemi çalışırken dönüşümlü voltametri öncelikle uygulanması gereken bir yöntemdir ve kinetik dataları elde etmek için uygulanacak diğer yöntemlere tercih edilmelidir.



Şekil 2.11: Potansiyel-zaman grafiği

Lineer tarama voltametrisi (lineer sweep voltametry- LSV) bu tekniklerin en basitidir. LSV, potansiyel taramasına karar verilmeden önce elektrot potansiyelinin belli bir tarama hızı ile E_1 ve E_2 limitleri arasında taranmasını kapsar. Daha geniş biçimde uygulanan başka bir teknik dönüşümlü voltametri (CV) dir. CV de elde

edilen eğri başlangıçta LSV ile aynıdır, fakat E_2 potansiyeline ulaşıldığında tarama aynı hızla başa çevrilir. Tekrar E_1 potansiyeline ulaşıldığında birkaç olasılık mümkündür. Potansiyel taramasına karar verilebilir, işlem tekrarlanabilir yada başka bir E3 değerine devam edebilir. LSV ve CV deneylerinin her ikisinde de hücre akımı uygulanan potansiyelin fonksiyonu olarak kaydedilir. Çeşitli deneylerde tarama hızları mV/s'lerden birkaç yüz V/s'lere değişebilir. kV/s mertebelerindeki hızlar da kullanılabilir, fakat bazı deneysel zorluklar ortaya çıkar. Son zamanlarda yük akımı ve istenmeyen direnç etkileri gibi bu tür zorlukları azaltmak ve kaliteli veriler elde etmek için yüksek tarama hızlarında mikro elektrotlar kullanılmaktadır. Voltamogramı kaydetmenin yöntemi tarama hızına bağlıdır. 0,5 V/s'lere kadar X-Y kaydedicisi uygundur ama yüksek tarama hızlarında kaydedicinin hızı yeterli olmayacaktır. Böyle durumlarda bir osiloskop yada mikroişlemci gereklidir.

Bir sistem için dönüşümlü voltametri ilk kez kullanıldığında kinetik parametrelerin hesaplanacağı durumlardan önce sistemi iyice tanımak için kalitatif deneylerin yapılmasında yarar vardır. Kalitatif bir çalışmada pek çok farklı E_1, E_2, E_3 değerleri için pek çok farklı tarama hızları ile voltamogramlar kaydedilebilir. Genelde birkaç pik oluşur. Bu piklerin potansiyel limitlenme ve tarama hızına bağlı olarak nasıl oluştuğu ve kaybolduğu incelenerek, ilk ve onu takip eden çevrimlerdeki farklılıklar gözlenerek piklerle gerçekleşen prosesin ilişkisi belirlenir. Aynı zamanda tarama hızının pik genliklerine bağlılığından adsorbsiyon, difüzyon ve bağlı homojen kimyasal reaksiyonlar hakkında bilgi edinilir. İlk ve sonraki döngüler arasındaki farklılık yararlı mekaniksel bilgiler verir. Kinetik datalar en doğru olarak ilk taramadan elde edilir.

BÖLÜM 3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasallar

Monomer olarak Pirol (Merck %97) ve Anilin (Merck %99.5) kullanılmıştır.
Ayrıca dopant olarak iki farklı ortamda çalışılmıştır.
I: Anyon içeren ve içermeyen okzalik asit çözeltileri,
II: Sade tuz çözeltileri kullanılmıştır. Bunlar;

I	II
0,1 M $H_2C_2O_4$ (okzalik asit)	0,1 M Na_2CO_3 (sodyum karbonat)
0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Na_2CO_3	0,1 M $NaNO_2$ (sodyum nitrit)
0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M $NaNO_2$	0,1 M Na_2SO_3 (sodyum sülfit)
0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Na_2SO_3	0,1 M Na_2SO_4 (sodyum sülfat)
0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Na_2SO_4	0,1 M Na_2CrO_4 (sodyum dikromat)
0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Na_2CrO_4	0,1 M NaDBS (sodyum dodesilbenzensülfonat)
0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M NaDBS	

Ayrıca, kaplanmış ve kaplanmamış alüminyumun Korozyon ortamı:

0,1 M HCl (hidroklorik asit, Merck % 37)
0,1 M HCl + 0,1 M Na_2CO_3
0,1 M HCl + 0,1 M $NaNO_2$
0,1 M HCl + 0,1 M Na_2SO_3
0,1 M HCl + 0,1 M Na_2SO_4
0,1 M HCl + 0,1 M Na_2CrO_4
0,1 M HCl + 0,1 M NaDBS

Tüm denemelerde kullanılan çözeltiler destile su ile hazırlanmıştır. Deneyler oda koşullarında gerçekleştirilmiştir. Kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır.

3.1.2. Kullanılan materyaller

Elektrotlar:
Çalışma elektrodu olarak, % 99,9 saflıkta alüminyum (yüzey alanı 0,785 cm^2), doymuş kalomel elektrot (Saturated Calomel Electrode, SCE) ve Platin tel kullanılmıştır.

Aletler: Elektrokimyasal işlemlerde (Potansiyostatik ölçümler ve Voltametrik ölçümler) EG&G PAR Model 263A Potansiyostat / Galvanostat cihazı kullanılmıştır. Ayrıca çalışma elektrodunun yüzeyini temizlemek için METKON marka zımparalama ve parlatma cihazı kullanılmıştır.

3.2. Metot

3.2.1. Elektrokimyasal ölçümler (dönüşümlü voltametri ve potansiyostatik ölçümler)

Elektrokimyasal proseslerde üç elektrot tekniği kullanılmıştır. Karşı elektrot olarak Pt tel, referans elektrot olarak doymuş kalomel elektrot (Saturated Calomel Electrode, SCE), çalışma elektrodu olarak alüminyum elektrot kullanılmıştır. SCE' un çözelti ile teması luggin kapiler ile sağlanmıştır. Böylece hücrenin ohmik direnci azaltılmaya çalışılmıştır. Çalışma elektrodu % 99,9 saflıkta olup, elektrodun çözelti ile temas eden yüzeyi dışındaki yüzeyleri politetrafloroetilen (PTFE) ile kaplanmıştır. Çalışma elektrodunun yüzey alanı 0,785 cm^2 dir. Her bir denemeden önce çalışma elektrodunun yüzeyi 400, 800 ve 1200 meşlik zımpara kağıdı ile yüzey ayna parlaklığına gelene dek parlatılmıştır. Sonra aseton ve destile su ile yıkanarak elektrokimyasal hücreye transfer edilmiştir. Tüm potansiyeller doygun kalomel elektroda (SCE) karşı ölçülmüştür.

Polipirol ve polianilinin elektrokimyasal çökelmesi EG&G PAR Model 263A Potansiyostat / Galvanostat cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla Dönüşümlü Voltametri tekniği kullanılmıştır. Dönüşümlü Voltammeti ile elektrokimyasal kaplama işlemi -1,0 V – 3,0 V potansiyel aralığında 50 mV/s'lik tarama hızında 30 dönüşümlü tarama sonunda elde edilmiştir. Çözelti konsantrasyonları 0,1 M da sabit tutulmuştur. Çözeltiler manyetik karıştırıcıda karıştırılmış ve dengeye gelmesi için yaklaşık yarım saat bekletilmiştir. Kaplanmış alüminyum örnekler destile su ile yıkanıp kurutulduktan sonra 10^{-1} M Na_2CO_3, 10^{-1} M $NaNO_2$, 10^{-1} M Na_2SO_3, 10^{-1} M Na_2SO_4, 10^{-1} M Na_2CrO_4, 10^{-1} M NaDBS içeren ve içermeyen 10^{-1} M HCl çözeltisinde potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri alınmıştır. Elde edilen polarizasyon eğrilerinden elektrokimyasal parametreler belirlenmiştir. Elektrokimyasal parametrelerden inhibisyon etkinliği ve kaplama etkinliği aşağıdaki gibi belirlenmiştir.

Kaplanmamış alüminyum üzerine farklı anyonların inhibisyon etkinliği aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır;

$$\% \text{ İnhibisyon Etkinliği} = \frac{(Icorr)_o - (Icorr)_i}{(Icorr)_o} \times 100 \qquad (3.1)$$

$(Icorr)_o$ = İnhibitör içermeyen çözeltilerdeki korozyon akım yoğunluğu

$(Icorr)_i$ = İnhibitör içeren çözeltilerdeki korozyon akım yoğunluğu

Benzer şekilde kaplamanın etkinliğini belirlemek içinde;

$$\% \text{ Kaplama Etkinliği} = \frac{(Icorr)_{kaplanmamış} - (Icorr)_{kaplanmış}}{(Icorr)_{kaplanmamış}} \times 100 \qquad (3.2)$$

$(Icorr)_{kaplanmamış}$ = Kaplanmamış metalin korozyon akım yoğunluğu

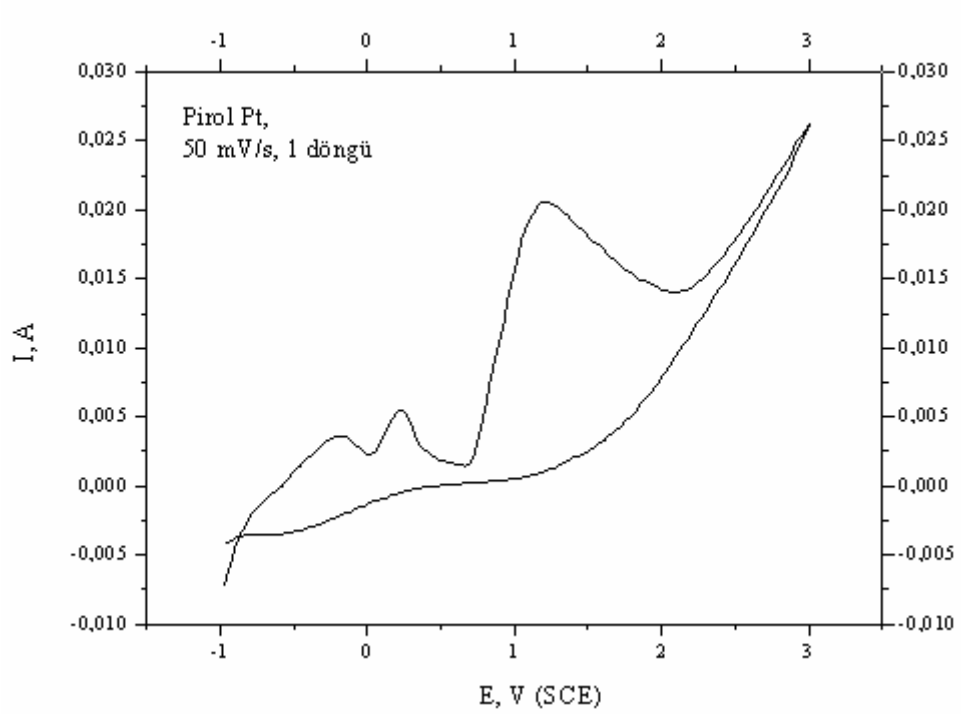
$(Icorr)_{kaplanmış}$ = Kaplanmış metalin korozyon akım yoğunluğu

BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Voltametrik Yöntem (Dönüşümlü Voltametri) ile Elde Edilen Sonuçlar

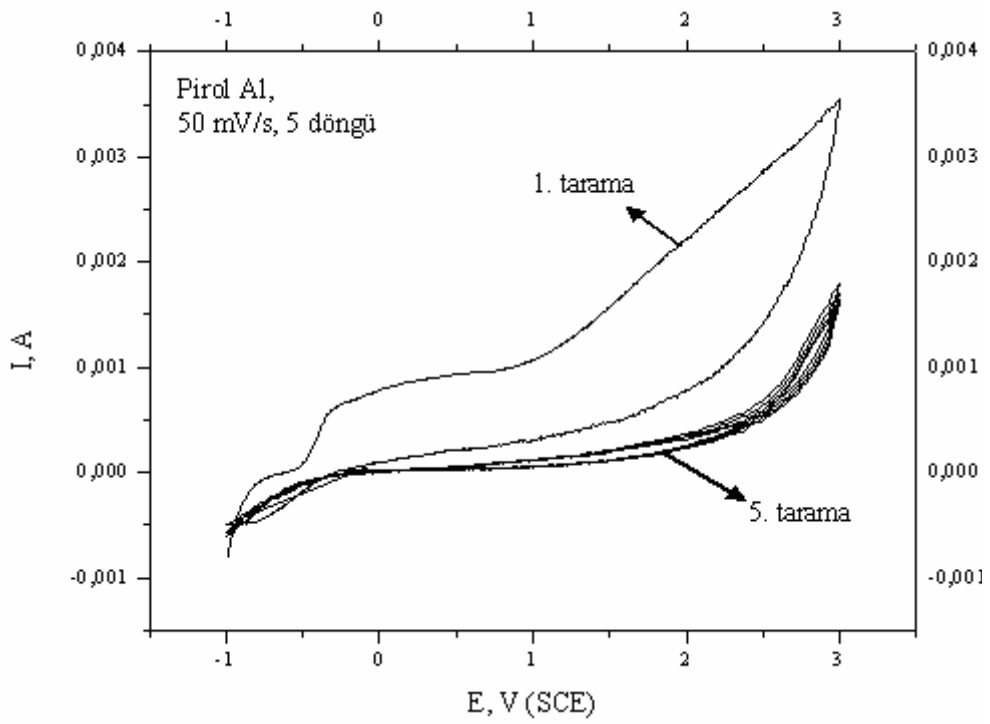
4.1.1. Platin ve alüminyum elektrot üzerinde polipirolün dönüşümlü voltametri sonuçları

Pirolün yükseltgenme basamağını belirlemek amacıyla ilk olarak pirolün Pt elektrot üzerindeki dönüşümlü voltamogramı 0,1 M $H_2C_2O_4$ çözeltisinde incelenmiştir. Dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak Pt elektrot üzerine polipirolün kaplanması -1,0V – 3,0V (SCE) potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiş ve elde edilen dönüşümlü voltamogram Şekil 4.1'de verilmiştir. Polipirol çözeltisinin dönüşümlü taramasında çalışma elektrodu olarak kullanılan Pt yüzeyinde siyah polipirol film oluşumu gözlenmiştir. Şekil 4.1'den de görüldüğü gibi pirolün oksidasyon piki 0,8 V (SCE) civarındadır. Ayrıca 0,0 V civarında küçük bir oksidasyon piki görülmektedir. Bu pikin hidrojen iyonunun oksidasyonu sonucu oluştuğu düşünülmektedir.



Şekil 4.1: 0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Pirol çözeltisinde Pt elektrot üzerinde yapılan -1,0 V–3,0 V (SCE) arasında 50 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogram (1 döngü).

Alüminyum üzerine polipirol kaplama yapmak için 0,1 M okzalik asit çözeltisine 0,1 M pirol monomeri eklenmiştir. 50 mV/s tarama hızında ve -1,0 V ile +3,0 V (SCE) arasında yapılan dönüşümlü tarama sonucunda elektrot yüzeyinde siyah ve yapışkan bir polipirol film oluşmuştur. Polipirol film büyümesine ait dönüşümlü voltamogram Şekil 4.2'de görülmektedir.



Şekil 4.2: 0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Pirol çözeltisinde Al elektrot üzerinde yapılan -1,0 V–3,0 V (SCE) arasında 50 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogram (5 döngü).

Soy bir metal olan Pt elektrot üzerinde pirolün oksidasyon piki 0,8 V (SCE) (Şekil 4.1) iken bu değer, alüminyum elektrot üzerinde yaklaşık 0,0 V civarındadır. Pt elektroda göre oksidasyon pik potansiyelinde bir azalma görülmektedir (Şekil 4.2). Bu azalma, pirolün saf alüminyum üzerine değil, alüminyum yüzeyinde var olan oksit tabakası (Al_2O_3) üzerine kaplanmaya çalışılmasından kaynaklanmaktadır.

Birinci döngü oluşumunda;

- Alüminyum, alüminyum iyonlarına yükseltgenir (4.1).
- Okzalik asit molekülü iyonlarına ayrışır (4.2).
- Oluşan pozitif yüklü hidrojen iyonları, hidrojen gazı vermek üzere birleşirler (4.3).
- Oluşan hidrojen gazı çalışma elektroduna adsorplanarak hidrojen iyonlarına oksitlenir (4.4). Daha önceki yapılan çalışmalarda hidrojenin bu noktada adsorplandığı belirtilmiştir [2].

$$2Al \longrightarrow 2Al^{+3} + 6e^{-} \quad (4.1)$$

$$H_2C_2O_4 \longrightarrow 2H^{+} + C_2O_4^{-2} \quad (4.2)$$

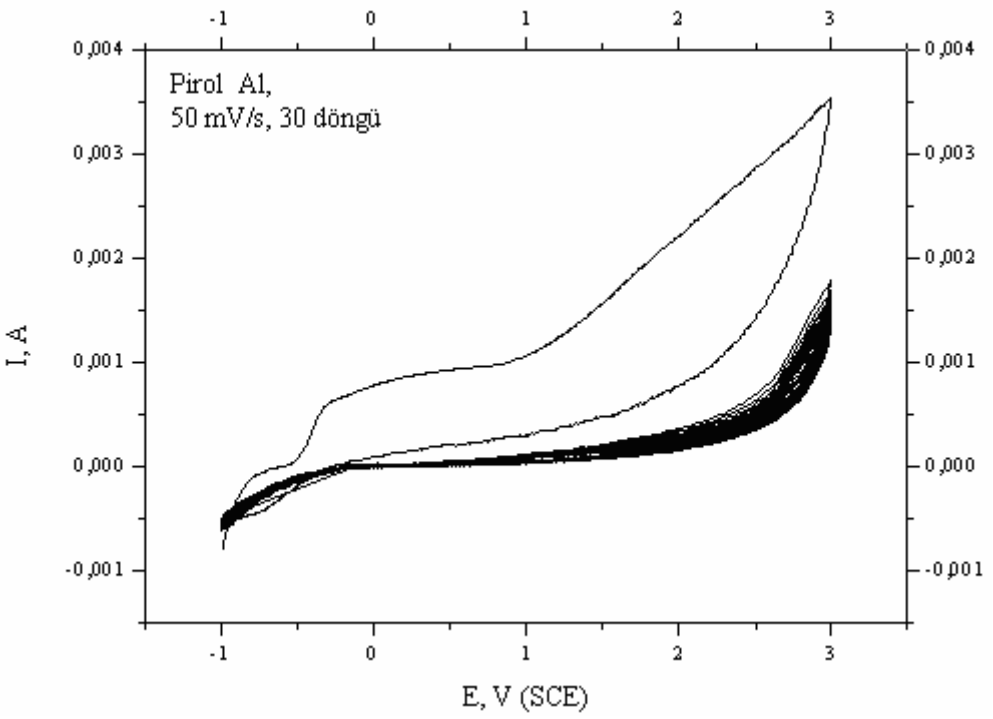
$$2H^{+} + 2e^{-} \longrightarrow H_{2\,(g)} \quad (4.3)$$

$$H_2 \longrightarrow 2H^{+} + 2e^{-} \quad (4.4)$$

$$2Al^{+3} + 3C_2O_4^{-2} \longrightarrow Al_{\,2}(C_2O_4)_3 \quad (4.5)$$

Ters taramada katodik pik görülmemektedir. Bu durum, okzalat iyonlarıyla pozitif yüklü alüminyum iyonlarının amorf alüminyum okzalat pasif tabakasını oluşturmak için bir araya gelmesi ile açıklanabilir (4.5) [2].

İkinci taramada akımda keskin bir azalma görülmekte olup (Şekil 4.2), bu azalma yaklaşık % 50 oranındadır. İlk beş tarama sonunda akımdaki azalma daha da belirgin olmaktadır.

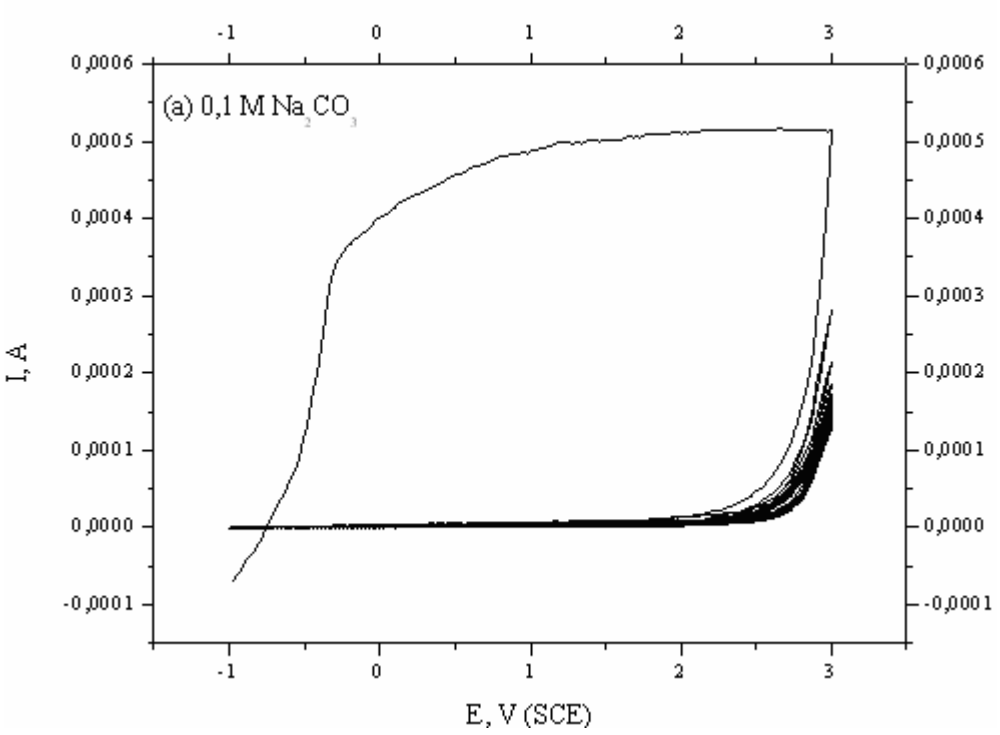


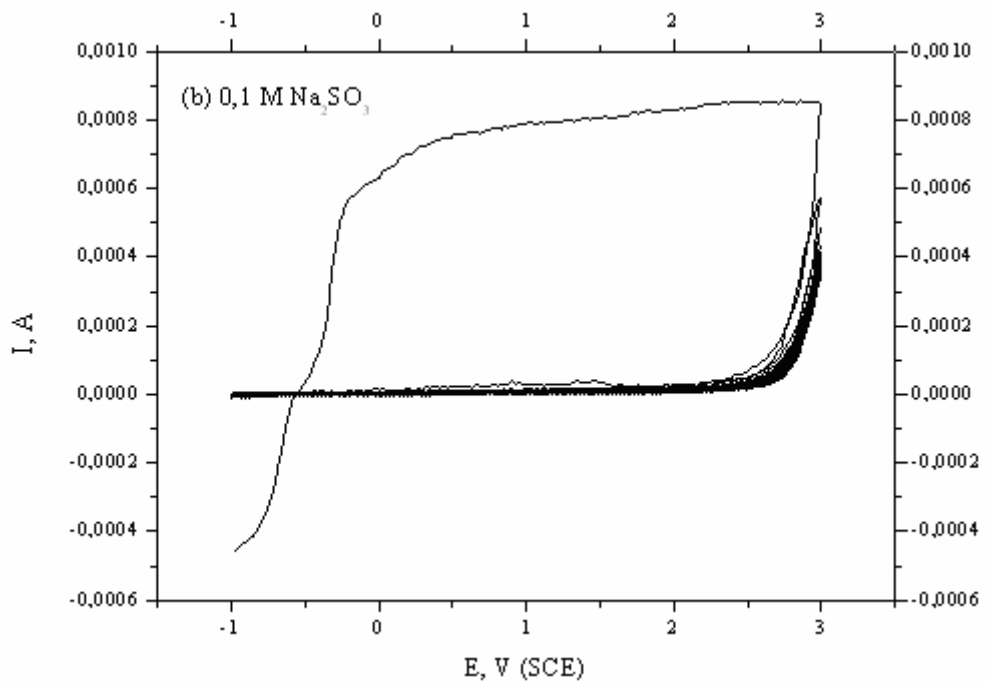
Şekil 4.3: 0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Pirol çözeltisinde Al elektrot üzerinde yapılan -1,0 V–3,0 V (SCE) arasında 50 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogram (30 döngü).

Tarama sayısı arttıkça akım değeri azalmakta, otuzuncu tarama sonunda akım 3,0 V (SCE) da 1,0 mA'e kadar düşmektedir (Şekil 4.3). Bu da yüzeyde oluşan yarı iletken polipirol filmden kaynaklanmaktadır. Tarama sayısı arttıkça polipirol filmi alüminyum yüzeyini kapatır. Yüzeyin kapandığı hidrojen çıkış bölgesindeki akım azalmasından da anlaşılmaktadır (4.3). Otuzuncu tarama sonunda metal yüzeyinde çökelen polipirol miktarının arttığı ve yüzeyde oluşan film tabakasının kalınlaştığı belirlenmiştir.

4.1.2. Polipirol filmlerin okzalik asit içerisindeki oluşumuna farklı anyonların etkisi

0,1 M pirol + 0,1 M okzalik asit çözeltisine 0,1 M CO_3^{-2}, SO_3^{-2}, SO_4^{-2}, DBS^- anyonları ilave edilerek, bu anyonların alüminyum üzerine polipirol kaplamadaki etkisi incelenmiştir. Bu amaçla dönüşümlü voltametri tekniği kullanılmıştır. Kaplamalar 50 mV/s tarama hızında -1,0 V – 3,0 V (SCE) arasında potansiyel uygulanarak yapılmıştır. Alüminyum üzerine pirolün çökertilmesinde okzalik asit etkisine CO_3^{-2} ve SO_3^{-2} anyonlarının katkısını içeren dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.4'de, SO_4^{-2} ve DBS^- anyonlarının katkısını içeren dönüşümlü voltamogramlar ise Şekil 4.5'de verilmiştir.



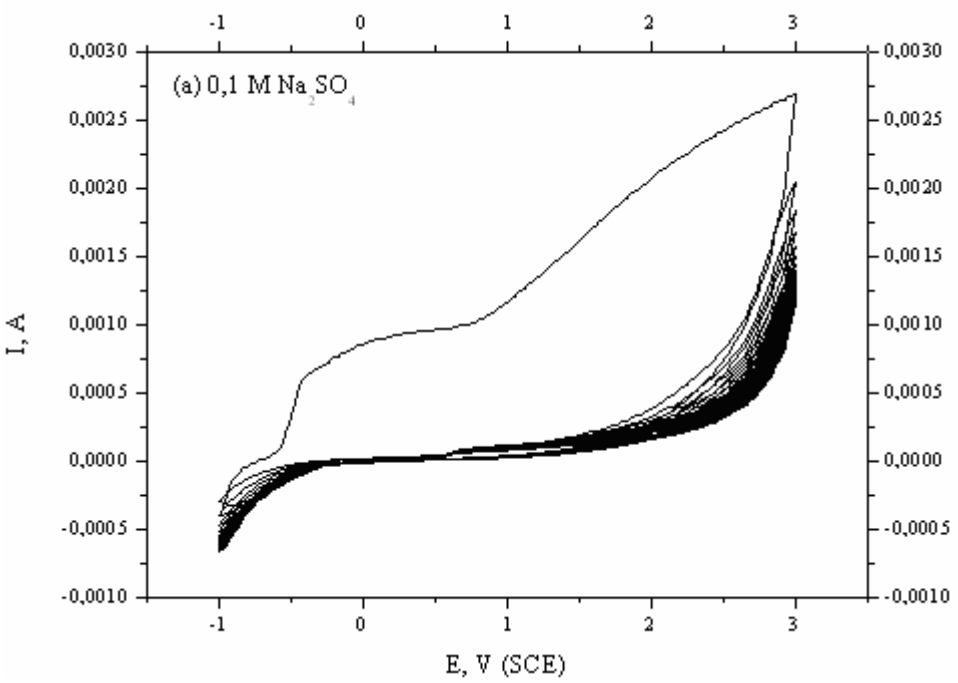


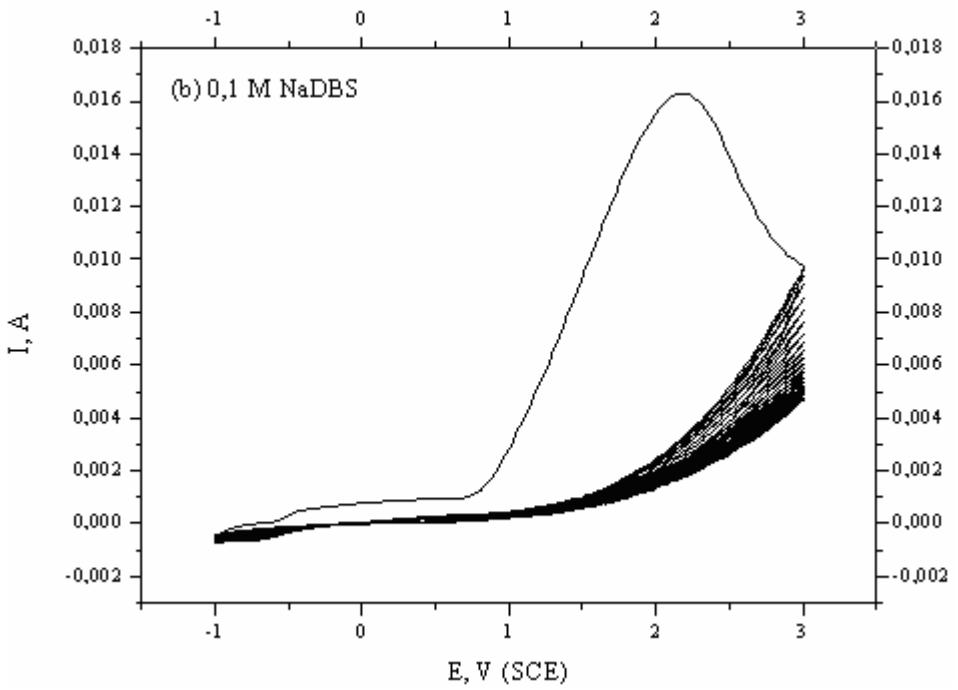
Şekil 4.4: 0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Pirol çözeltisine farklı anyonların ilave edilmesiyle Al elektrot üzerinde yapılan -1,0 V – 3,0 V (SCE) arasında 50 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogram (a) 0,1 M Na_2CO_3, (b) 0,1 M Na_2SO_3, (30 döngü).

Okzalat-PPy sistemine göre elde edilen dönüşümlü voltamogramda birinci döngüde yaklaşık 0,0 V civarında görülen anodik oksidasyon piki okzalat-karbonat-PPy ve okzalat-sülfit-PPy sistemlerinde tamamiyle kaybolmuştur (Şekil 4.2 ile Şekil 4.4a,b nin kıyaslanması). Her ikisinde de birinci döngü de geniş bir dalga elde edilmiştir. Ters taramada katodik pik görülmemektedir. Her iki sistemde de tarama sayısı arttıkça yüzeyde oluşan PPy tabakasının direnci arttığından akım azalmakta ve otuzuncu tarama sonunda yaklaşık 0,0 A değerini almaktadır (Şekil 4.4a,b). Bu da alüminyum okzalat pasif tabakasının yanı sıra $Al_2(CO_3)_3$ ve $Al_2(SO_3)_3$ tabakalarının da alüminyum yüzeyinde oluşabileceğini göstermektedir. Ayrıca okzalat-karbonat-PPy sisteminde birinci taramada akım değeri artarak 3,0 V'da 0,5 mA iken, bu değer okzalat-sülfit-PPy sisteminde 0,8 mA'e yükselmiştir. Bu da okzalat-karbonat-PPy sistemine göre elde edilen polipirol tabakanın daha kararlı olduğunu göstermektedir.

SO_4^{-2} anyonu içeren okzalik asit içerisinde alüminyum üzerine çökeltilen PPy kaplama ile elde edilen dönüşümlü voltamogram eğrisi (Şekil 4.5a) okzalat-PPy sistemine göre elde edilen eğriye (Şekil 4.2) benzemektedir. Bu da okzalik asitin dopant etkisine SO_4^{-2} anyonunun katkısının fazla olmadığını göstermektedir.

Ayrıca okzalat-sülfat-PPy sistemine göre elde edilen dönüşümlü voltamogramda birinci döngüde yaklaşık 0,0 V civarında görülen anodik oksidasyon piki, ters taramada tamamiyle kaybolmuştur (Şekil 4.5a). Tarama sayısı arttıkça akım değeri azalmaktadır. Bu da alüminyum yüzeyinde oluşan $Al_2(C_2O_4)_3$ tabakasının yanında $Al_2(SO_4)_3$ tabakasının da etkili olabileceğini göstermektedir.



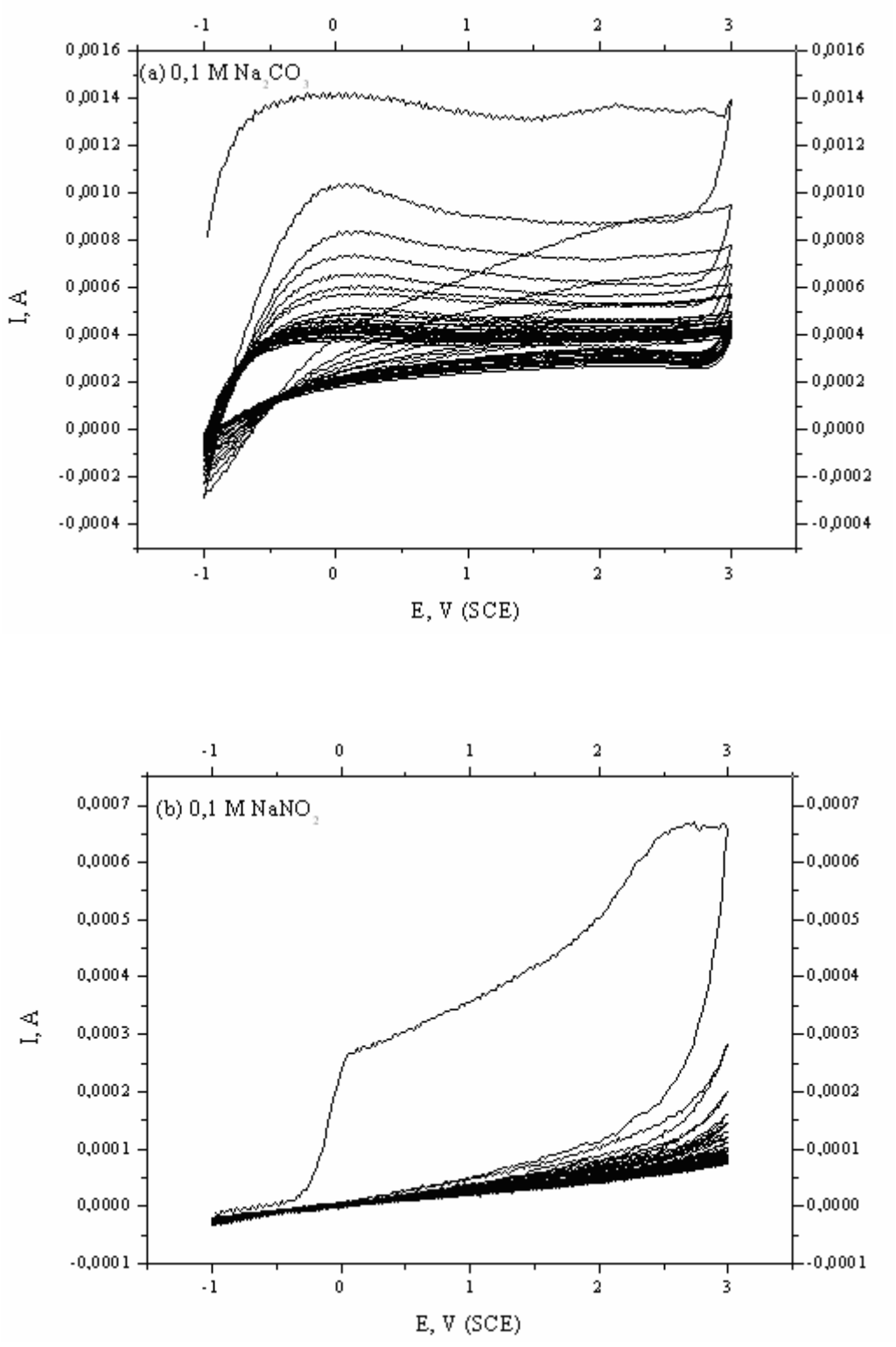


Şekil 4.5: 0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Pirol çözeltisine farklı anyonların ilave edilmesiyle Al elektrot üzerinde yapılan -1,0V – 3,0V (SCE) arasında 50 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogram (a) 0,1 M Na_2SO_4, (b) 0,1 M NaDBS, (30 döngü).

Okzalat-DBS^--PPy sistemine göre elde edilen dönüşümlü voltamogram Şekil 4.5b'de görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi anodik pik potansiyeli okzalat-PPy sistemine göre daha pozitif değere (≅ 2,0 V) kaymıştır. Çünkü DBS^- iyonunun alüminyum üzerine adsorplanarak elektron transfer hızını yavaşlattığı düşünülmektedir. Deneysel sonuçlarda en iyi pirol siyahı kaplaması DBS^- iyonu içeren okzalik asit çözeltisinde elde edilmiştir. Potansiyostatik sonuçlarda bunu destekler niteliktedir (Tablo 4.2).

4.1.3. Farklı anyonlar içerisinde alüminyum elektrot üzerine polipirol filminin eldesi

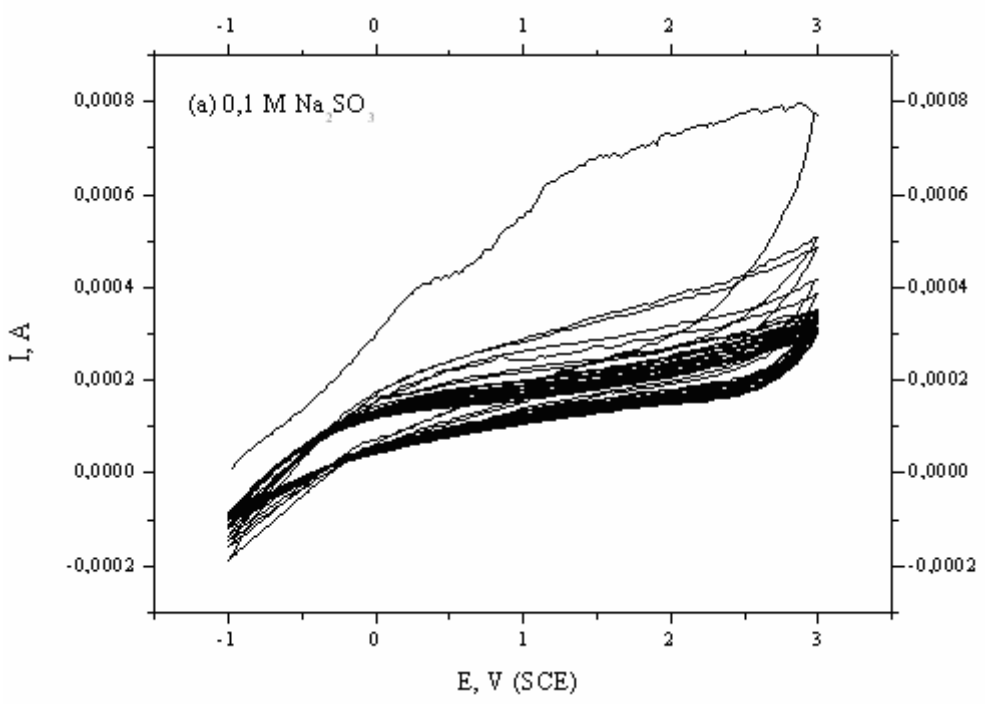
Alüminyum elektrot üzerine polipirolün elektrokimyasal polimerizasyonunda dopant olarak farklı anyonlar (CO_3^{-2}, NO_2^-, SO_3^{-2}, SO_4^{-2}, CrO_4^{-2}, DBS^-) içeren çözeltiler kullanılmıştır. 0,1 M anyon içeren çözeltilere 0,1 M pirol monomeri eklenip, 50 mV/s tarama hızında -1,0 V – 3,0 V (SCE) potansiyel aralığında dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak alüminyum üzerine polipirol kaplama gerçekleştirilmiştir. CO_3^{-2} ve NO_2^- anyonları içeren 0,1 M pirol çözeltisinde oluşan filmlerin dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.6'da, SO_3^{-2} ve SO_4^{-2} anyonları içerisinde oluşan filmlerin dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.7'de, CrO_4^{-2} ve DBS^- anyonları içeren ortamlarda elde edilen dönüşümlü voltamogramlar ise Şekil 4.8'de verilmiştir.

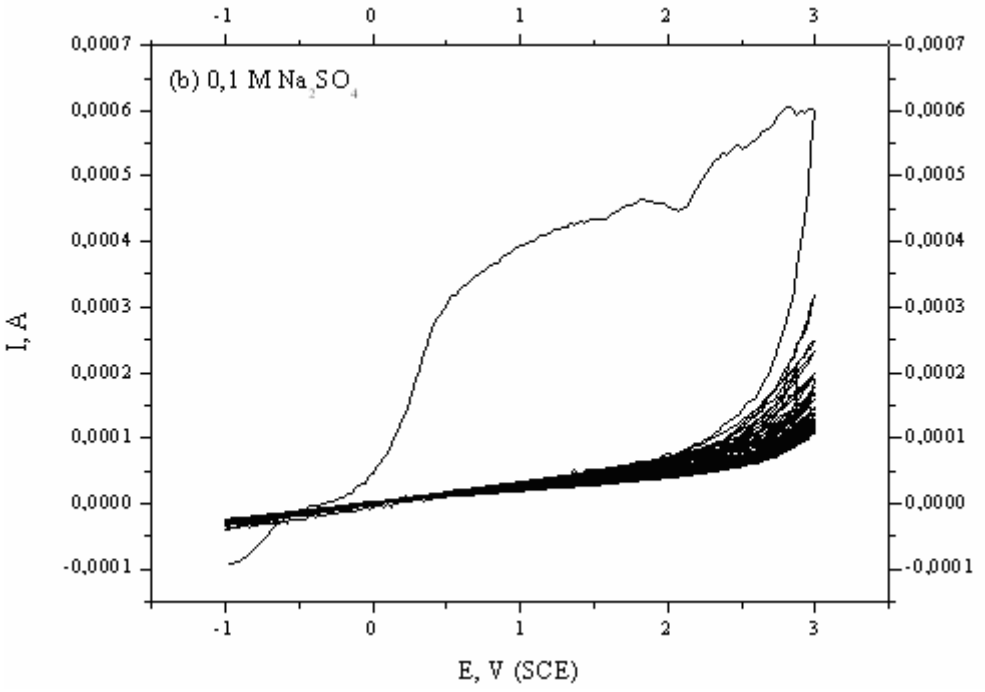


Şekil 4.6: 0,1 M Pirol çözeltisine farklı anyonların ilave edilmesiyle Al elektrot üzerinde yapılan -1,0 V – 3,0 V (SCE) arasında 50 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogram (a) 0,1 M Na_2CO_3, (b) 0,1 M $NaNO_2$, (30 döngü).

PPy-karbonat sistemine göre elde edilen dönüşümlü voltamogramda, birinci döngüde 0,0 V civarında görülen yükseltgenme piki, tarama sayısı arttıkça filmin büyümesi ile birlikte -0,5 V'a kaymaktadır. Ayrıca birinci döngüde yaklaşık 0,0 V da görülen bu anodik oksidasyon piki, otuz tarama sonunda daha yayvan bir pik haline gelmektedir. Tarama sayısı arttıkça akım değeri azalmaktadır. Bu da yüzeyde oluşan tabakaların direncinin arttığını göstermektedir.

PPy-nitrit sistemine göre elde edilen dönüşümlü voltamogramdan da görüldüğü gibi, birinci döngüde görülen anodik oksidasyon piki (yaklaşık 0,0 V civarında) ve geniş akım dalgası tarama sayısı arttıkça tamamen kaybolmuştur (Şekil 4.6 b). Özellikle ikinci taramada elde edilen akımdaki azalmanın, PPy-karbonat sistemine göre elde edilen ile kıyaslandığında daha belirgin bir azalma olduğu görülmektedir. Bu da alüminyum yüzeyinde oluşan $PPy^{+}NO_2^{-}$'nin $PPy^{+}CO_3^{-2}$'a göre daha sıkı ve homojen olduğunu gösterir.



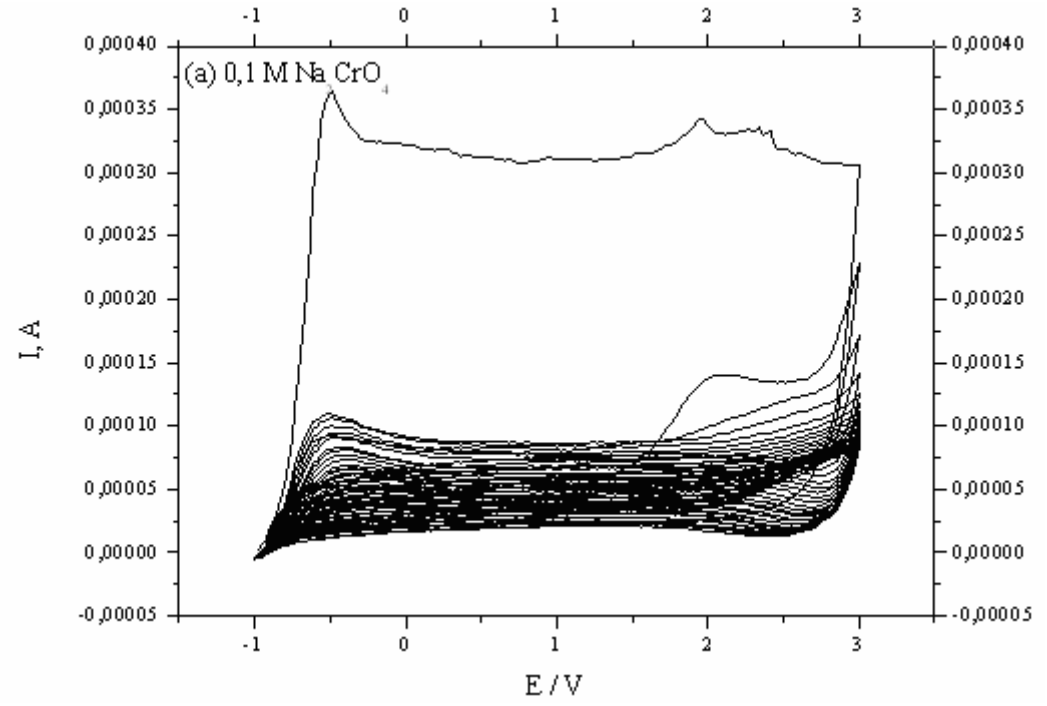


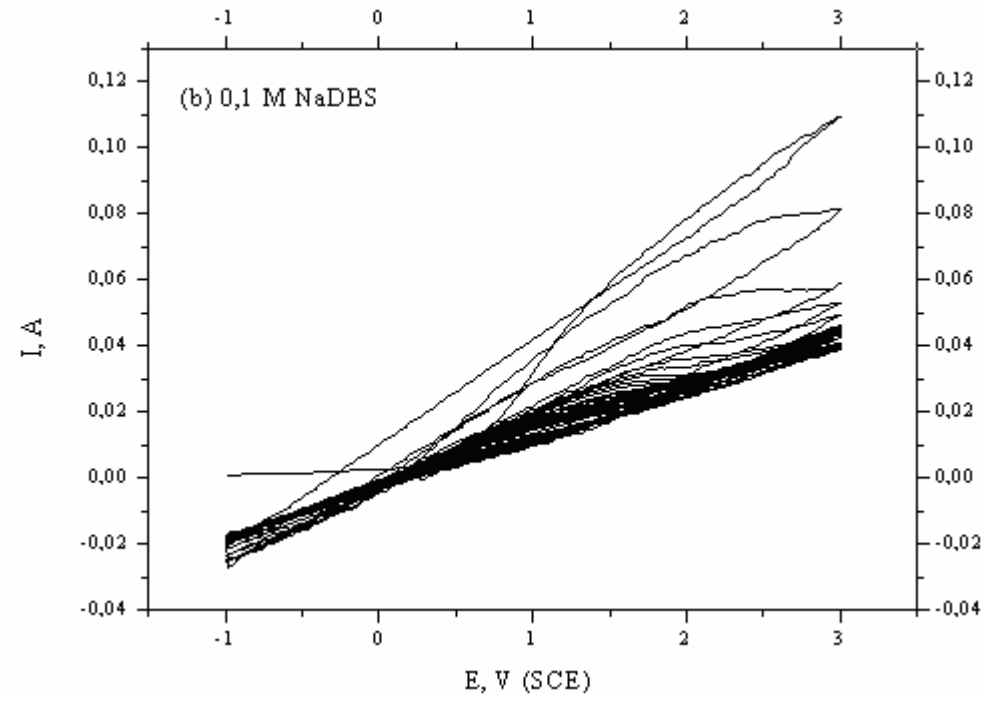
Şekil 4.7: 0,1 M Pirol çözeltisine farklı anyonların ilave edilmesiyle Al elektrot üzerinde yapılan -1,0 V – 3,0 V (SCE) arasında 50 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogram (a) 0,1 M Na_2SO_3, (b) 0,1 M Na_2SO_4, (30 döngü).

PPy-sülfit ve PPy-sülfat sistemlerine göre elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.7 a ve b de verilmiştir. Her iki dönüşümlü voltamogramdan da görüldüğü gibi, birinci döngüde geniş akım dalgası elde edilmiştir. PPy-sülfit sisteminde ileri taramada akım değeri artarak 3,0 V'da 0,8 mA değerini almıştır. Ters taramada akım değeri azalmıştır. Bu azalma tarama sayısı arttıkça artmıştır.

PPy-sülfat sisteminde ise birinci döngüde ileri taramada akım değeri artarak 3,0 V'da 0,6 mA değerini almıştır. Ters taramada ise akım değeri azalmıştır. Tarama sayısı arttıkça akım değerinde belirgin bir azalma görülmektedir. Bu da yüzeyde oluşan $PPy^{+}A^{-}$ tabakasından kaynaklanabilir. Her iki eğride de (Şekil 4.7a,b) katodik pik görülmemektedir.

Sülfat iyonu varlığında alüminyum üzerine polipirol filmi çökertilmesi ile elde edilen dönüşümlü voltamogram sülfit anyonu varlığında elde edilen dönüşümlü voltamogram ile kıyaslandığında, özellikle ikinci taramadan itibaren akımda belirgin bir azalma görülmektedir. Otuzuncu tarama sonunda PPy-sülfat sisteminde akım değeri yaklaşık 0,0 mA'e kadar azalmaktadır. Bu da, sülfat anyonunun alüminyum yüzeyinde oluşturduğu $PPy^{+}SO_4^{-2}$ tabakasının sülfit anyonunun oluşturduğu $PPy^{+}SO_3^{-2}$ tabakasından daha sıkı ve düzenli olabileceğini göstermektedir.





Şekil 4.8: 0,1 M Pirol çözeltisine farklı anyonların ilave edilmesiyle Al elektrot üzerinde yapılan -1,0 V – 3,0 V (SCE) arasında 50 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogram (a) 0,1 M Na_2CrO_4, (b) 0,1 M NaDBS, (30 döngü).

PPy-kromat sistemine göre elde edilen dönüşümlü voltamogramda -0,5 V'da yükseltgenme ve 2,5 V civarında ise inirgenme pikleri görülmektedir (Şekil 4.8 a). Elde edilen oksidasyon ve redüksiyon pikleri yayvan piklerdir. PPy-kromat sistemine göre elde edilen dönüşümlü voltamogramdan da görüldüğü gibi, birinci taramada diğer anyonlar ile elde edilen dönüşümlü voltamogramlardan farklı olarak oldukça geniş bir akım dalgası elde edilmiştir. Birinci döngüde ileri taramada akım değeri 0,35 mA'e kadar artmış, ters taramada ise akım değeri 0,05 mA'e kadar azalmıştır (Şekil 4.8 a). Tarama sayısı arttıkça akımda keskin bir azalma görülmektedir. Akım azalmasında $PPy^{+}CrO_4^{-2}$ oluşumunun yanı sıra alüminyum yüzeyinde oluşan Al_2O_3 ve Cr_2O_3 tabakalarınında etkili olduğu düşünülmektedir. Bu düşünceyi dönüşümlü voltamogramda 2,5 V da görünen katodik pik de doğrulamaktadır (Şekil 4.8 a).

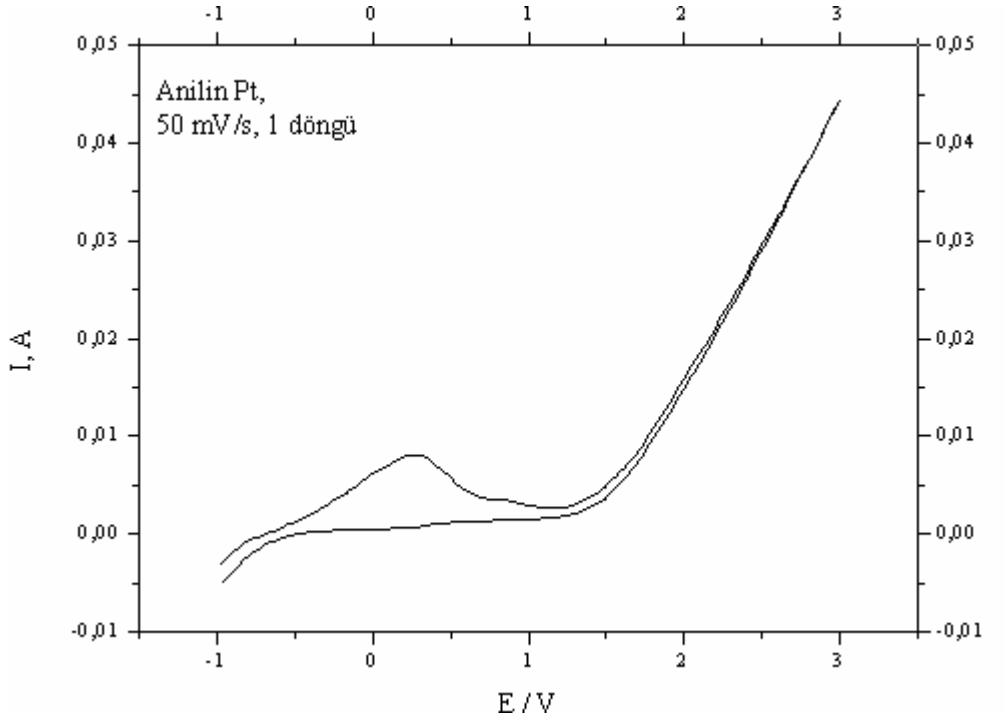
Şekil 4.8b'de görüldüğü gibi, PPy-DBS^- sistemi ile hazırlanan filmlerin dönüşümlü voltamogramında diğer anyonlar için elde edilen dönüşümlü voltamograma göre en belirgin fark, birinci döngüde geniş bir dalga elde edilmemiş ve anodik pik görülmemiştir. Tarama sayısı arttıkça akım değeri azalmıştır. Bu da alüminyum yüzeyinde polipirol filminin çökertilmesinden ziyade, DBS^-'ın alüminyum yüzeyine adsorplanarak akım geçişini engellemesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca $PPy^{+}DBS^-$ filminin de çok kararsız olduğu belirlenmiştir.

Sonuç olarak, tüm anyonların dönüşümlü voltamogramlarında, tarama sayısı arttıkça akım değerinin azaldığı görülmektedir. Ancak akım değerindeki bu azalma alüminyum elektrot yüzeyinde pirol çökertilmesinden ziyade, anyonların elektrot yüzeyine adsorpsiyonu ile açıklanabilir. Bu anyonların oluşturdukları filmin kararlılığı anyonların adsorpsiyonuna ve PPy^+ ile anyonlar arasındaki elektrostatik çekim kuvvetine bağlı olduğu düşünülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre; CrO_4^{-2}, SO_3^{-2} ve SO_4^{-2} anyonlarının PPy^+'a daha sıkı adsorplandıkları ve yüzeyde $PPy^{+}CrO_4^{-2}$, $PPy^{+}SO_3^{-2}$ ve $PPy^{+}SO_4^{-2}$'ın yanı sıra yüzeyde $Al_2(CrO_4)_3$, $Al_2(SO_3)_3$ ve $Al_2(SO_4)_3$ filmlerinin de akım azalmasında etkili olduğu düşünülmektedir.

4.1.4. Platin ve alüminyum elektrot üzerinde polianilinin dönüşümlü voltametri sonuçları

Anilinin yükseltgenme basamağını belirlemek amacıyla ilk olarak anilinin 0,1 M $H_2C_2O_4$ içerisinde çözeltisi hazırlanarak, Pt elektrot üzerindeki dönüşümlü voltamogramı incelenmiştir. Bu amaçla dönüşümlü voltametri tekniği kullanılmıştır. Anilinin -1,0 V – 3,0 V (SCE) potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.9'da verilmiştir.

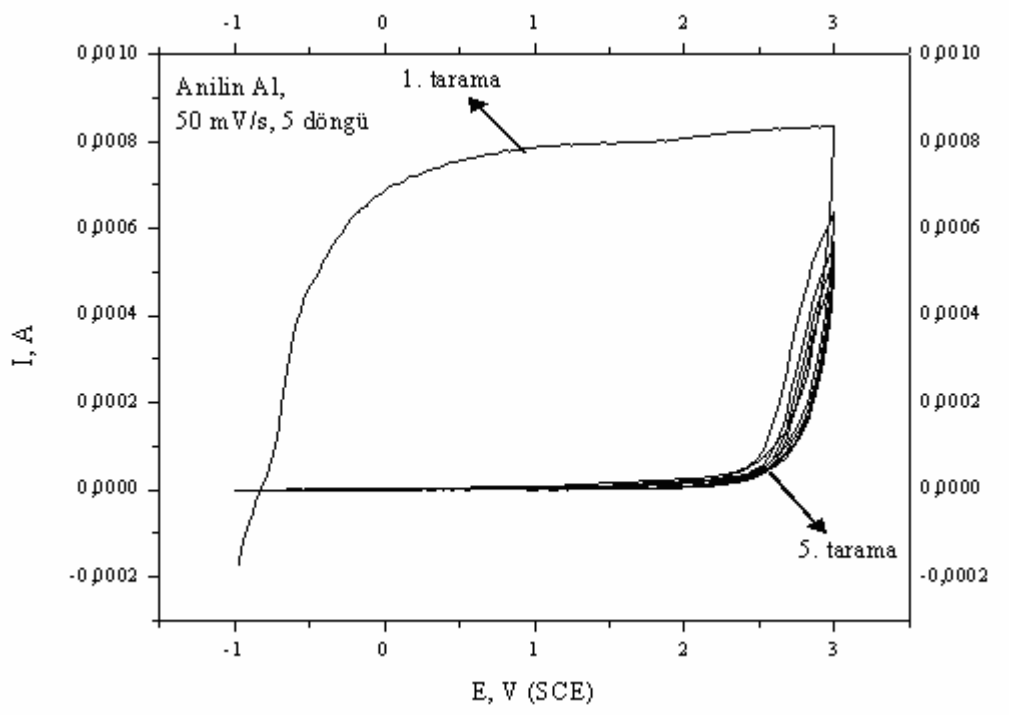
Polianilinin Pt üzerine çökertilmesi sonucu Pt elektrot yüzeyinde yeşil renkli polianilin film oluşumu gözlenmiştir. Anilinin yükseltgenme potansiyeli Şekil 4.9'den de görüldüğü gibi yaklaşık 0,6 V (SCE) civarındadır.



Şekil 4.9: 0,1 M $H_2C_2O_4$ +0,1 M Anilin çözeltisinde Pt elektrot üzerinde yapılan -1,0V–3,0V (SCE) arasında 50 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogram (1 döngü).

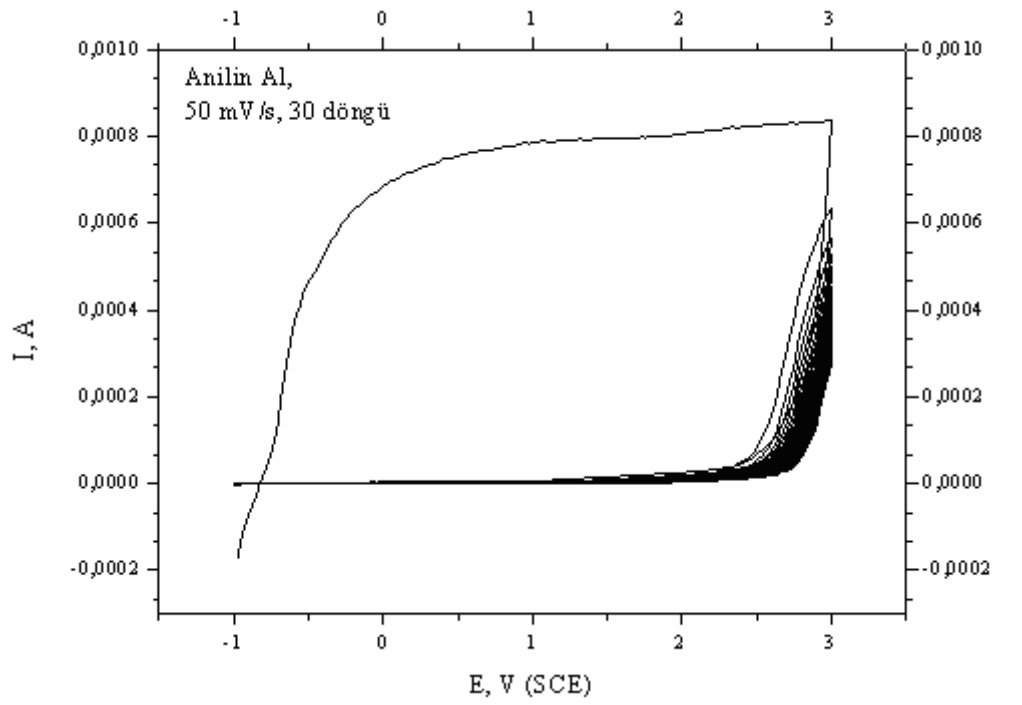
Dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak alüminyum üzerine polianilin filmini hazırlamak için 0,1 M okzalik asit çözeltisine 0,1 M anilin monomeri eklenerek, -1,0 V ile +3,0 V (SCE) potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızında dönüşümlü tarama

yapılmıştır. Bunun sonucunda elektrot yüzeyinde şeffaf, yapışkan bir polianilin film oluşumu gözlenmiştir. Polianilin film büyümesine ait dönüşümlü voltamogram Şekil 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.10: 0,1M $H_2C_2O_4$ +0,1M Anilin çözeltisinde Al elektrot üzerinde yapılan -1,0V–3,0V (SCE) arasında 50 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogram (5 döngü).

Şekil 4.10'daki dönüşümlü voltamogram da alüminyumun oksidasyonuna dayanan anodik akımların pirolde elde edilen dönüşümlü voltamograma (Şekil 4.2) göre düşük olduğu görülmüştür. Platin elektrot yüzeyinde yaklaşık 0,6 V civarında belirlenen oksidasyon piki (Şekil 4.10) alüminyum elektrot yüzeyinde gözlenmemiştir. Bunun nedeni; alüminyum yüzeyinde oluşan ince, kararlı, koruyucu oksit tabakası olan Al_2O_3'e bağlanabilir. Al_2O_3 düşük tarama hızında elektron aktarımını engelleyerek, birinci döngüde görülmesi gereken yükseltgenme potansiyelinin oluşumunu engellemiştir. Birinci döngüde geniş bir dalga elde edilmiştir. İleri taramada 3,0 V potansiyel de akım yaklaşık 0,8 mA'e kadar artmıştır. Ters taramada ise akım azalmıştır. Akımdaki bu azalmada alüminyum yüzeyinde pasif alüminyum okzalat tabakasının ve polianilin film oluşumunun etkili olduğu düşünülmektedir. İkinci taramadan itibaren ilk beş taramada akım azalmakta ve bu azalma yaklaşık % 25 civarındadır.

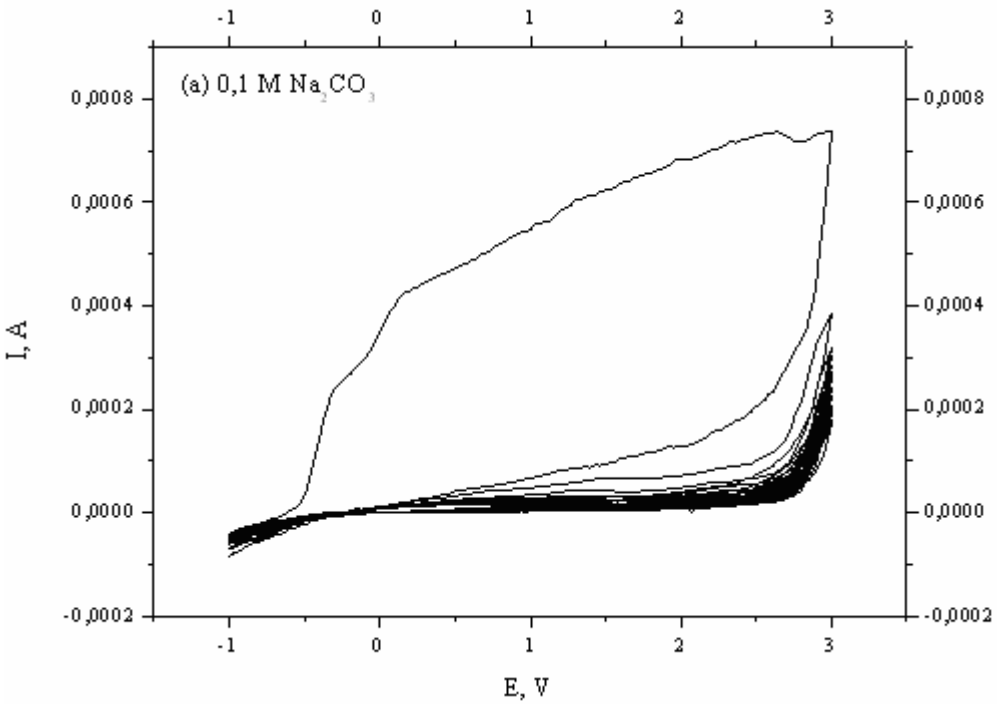


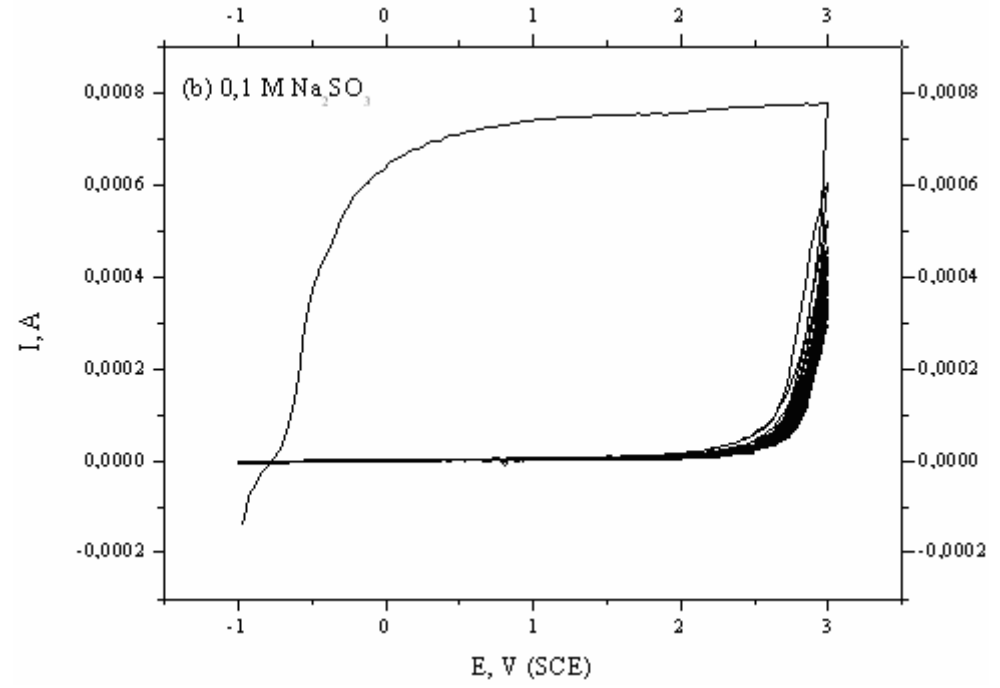
Şekil 4.11: 0,1M $H_2C_2O_4$+0,1M Anilin çözeltisinde Al elektrot üzerinde yapılan -1,0V–3,0V (SCE) arasında 50 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogram (30 döngü).

Artan tarama sayısı ile birlikte akım değerleri daha da azalmıştır (Şekil 4.11). Bu azalma otuzuncu tarama sonunda yaklaşık 0,0 A değerini almıştır. Bu da yüzeyde homojen, yapışkan, şeffaf, sıkı ve kararlı bir polianilin filminin oluştuğunu göstermektedir.

4.1.5. Polianilin filmlerin okzalik asit içerisindeki oluşumuna farklı anyonların etkisi

0,1 M anilin + 0,1 M okzalik asit çözeltisine 0,1 M CO_3^{-2}, SO_3^{-2}, SO_4^{-2}, DBS^- anyonları ilave edilerek alüminyum elektrot üzerine dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak kaplama yapılmış ve bu anyonların kaplamaya etkisi incelenmiştir. Kaplamalar 50 mV/s tarama hızında -1,0 V – 3,0 V (SCE) potansiyel değerleri arasında yapılmıştır. Anilin monomerinin alüminyum elektrot üzerine çökertilmesinde, CO_3^{-2} ve SO_3^{-2} anyonu içeren okzalik asit çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogram Şekil 4.12'de ve SO_4^{-2} ve DBS^- anyonu içeren okzalik asit içerisinde elde edilen dönüşümlü voltamogram ise Şekil 4.13'de verilmiştir.

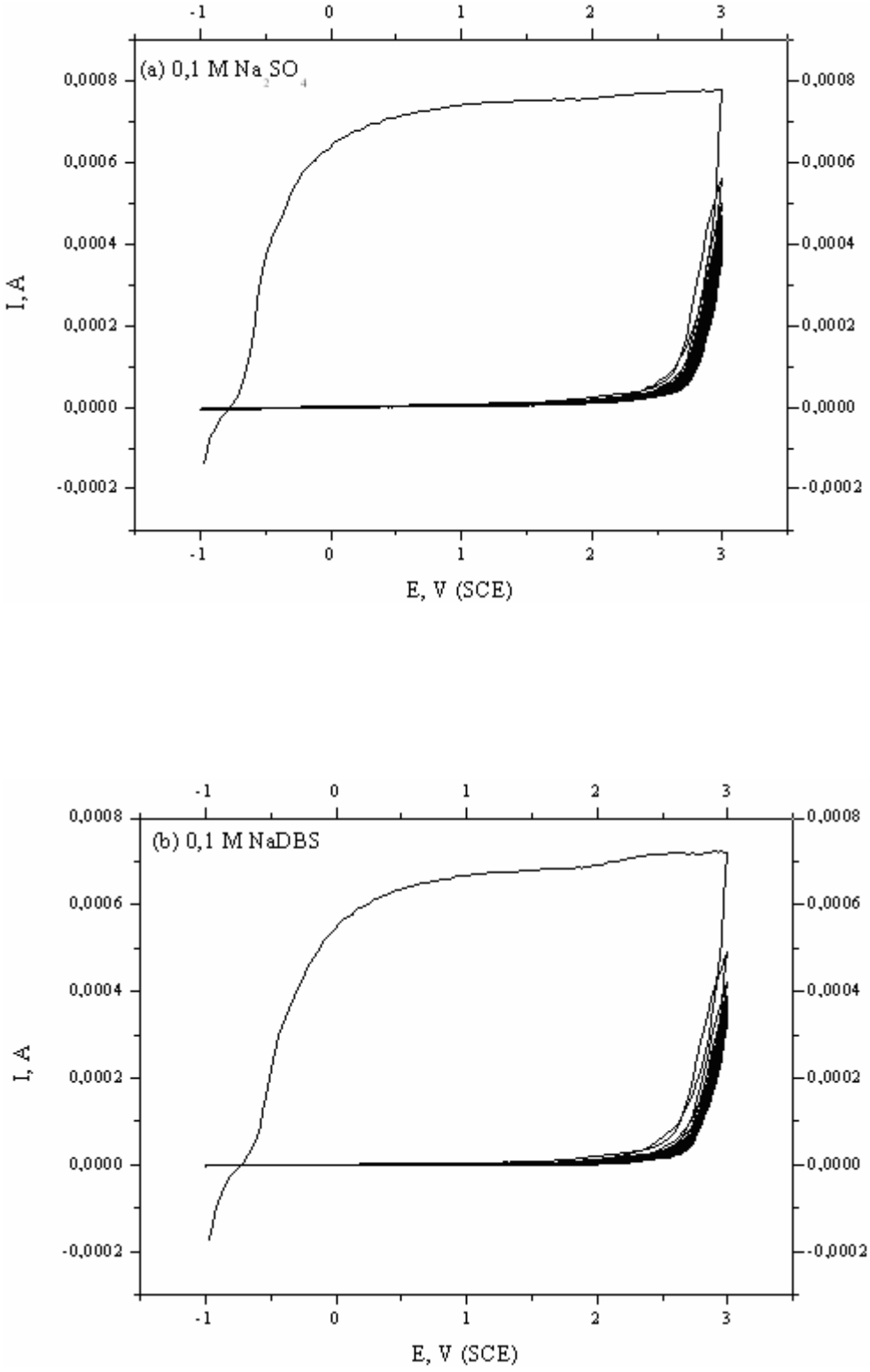




Şekil 4.12: 0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Anilin çözeltisine farklı anyonların ilave edilmesiyle Al elektrot üzerinde yapılan -1,0 V – 3,0 V (SCE) arasında 50 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogram (a) 0,1 M Na_2CO_3, (b) 0,1 M Na_2SO_3, (30 döngü).

Okzalat-karbonat-PANI sistemine göre elde edilen dönüşümlü voltamogram Şekil 4.12a'da verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi birinci döngü da geniş bir dalga elde edilmiş olup, ileri taramada akım artarken ters taramada akım azalmıştır. Özellikle ikinci taramada akımda belirgin bir azalma görülmektedir (Şekil 4.12a). Tarama sayısı arttıkça da akım azalmaktadır. Bu azalma otuzuncu tarama sonunda yaklaşık % 75 oranındadır. Okzalat-karbonat-PANI sistemi ile alüminyum yüzeyinde oluşan polianilin filmin yanı sıra, yüzeyde oluştuğu düşünülen $Al_2(CO_3)_3$ tabakasının akım azalmasında etkili olduğu düşünülmektedir.

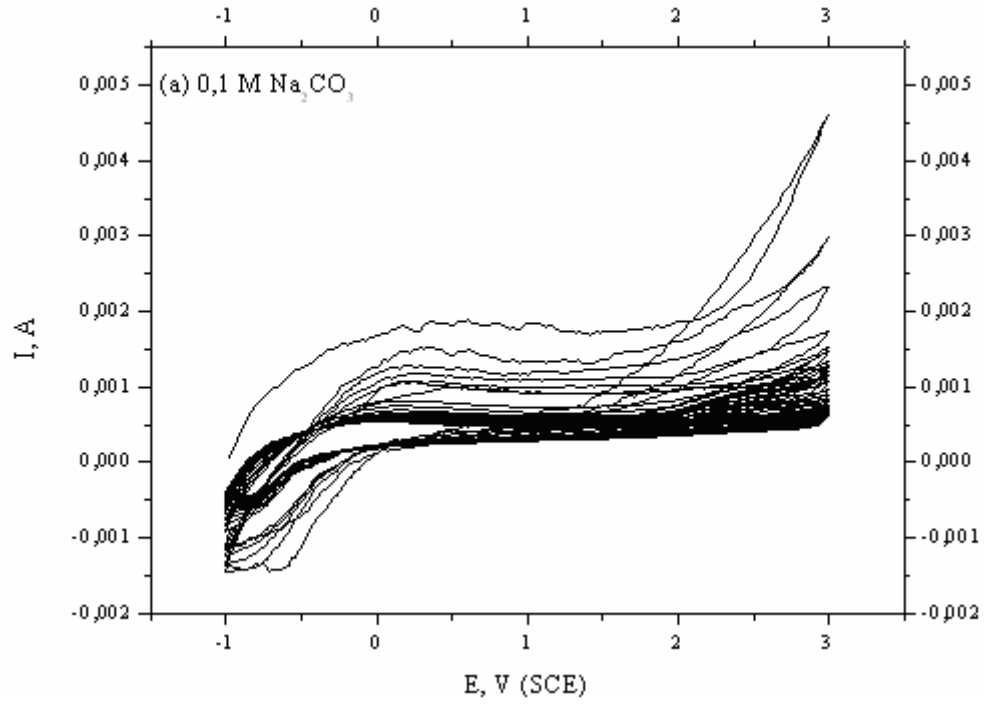
SO_3^{-2}, SO_4^{-2}, DBS^- anyonları içeren okzalik asit içerisinde alüminyum üzerine çökeltilen PANI kaplama ile elde edilen dönüşümlü voltamogram eğrileri (Şekil 4.12b ve Şekil 4.13a,b) okzalat-PANI sistemine göre elde edilen eğriye (Şekil 4.11) benzerlik göstermektedir. Birinci döngüde tüm eğrilerde (Şekil 4.12b ve Şekil 4.13a,b) geniş bir dalga elde edilmiştir. Burada ileri taramada akım değeri artarken, ters taramada ise akım değeri azalmakta ve yaklaşık 0,0 Amper değerini almaktadır. Tarama sayısının artmasıyla birlikte tüm eğrilerde akım değeri yine azalmaktadır. Bu azalma okzalat-sülfit-PANI sistemine göre kaplanan alüminyum elektrotta % 25, okzalat-sülfat-PANI sisteminde % 30, okzalat-DBS^--PANI sisteminde ise % 45 olmuştur. Akım değerindeki bu azalma da, yüzeyde oluşan alüminyum okzalat tabakasının yanı sıra diğer anyonların (SO_3^{-2}, SO_4^{-2} ve DBS^-) oluşturabileceği tabakaların da etkili olduğu düşünülmektedir.

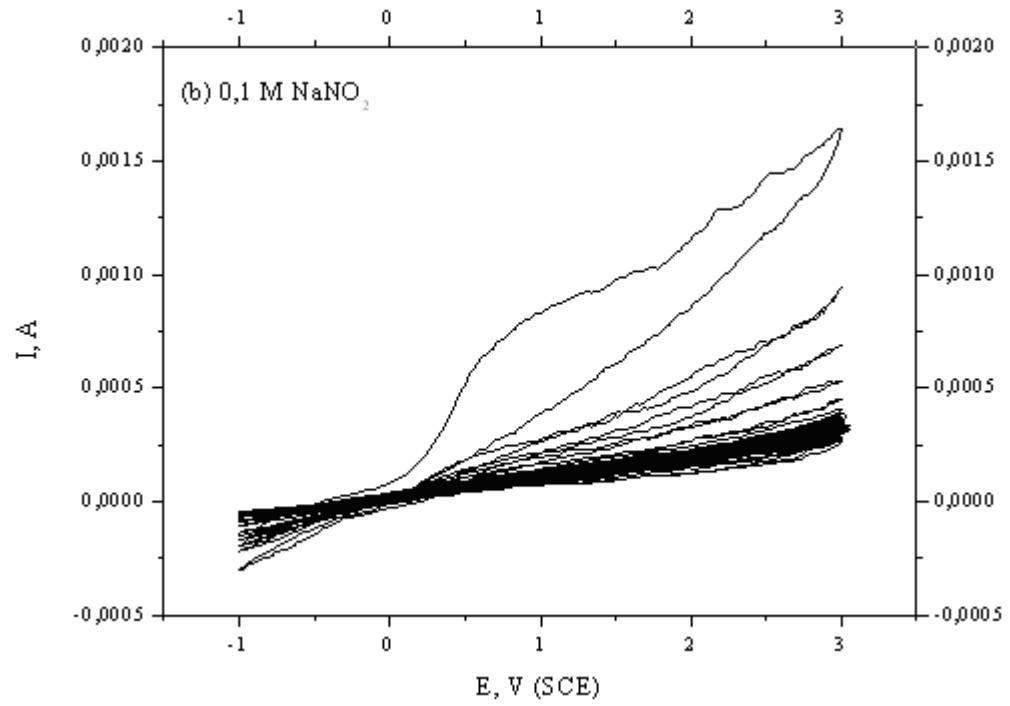


Şekil 4.13: 0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Anilin çözeltisine farklı anyonların ilave edilmesiyle Al elektrot üzerinde yapılan -1,0 V – 3,0 V (SCE) arasında 50 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogram (a) 0,1 M Na_2SO_4, (b) 0,1 M NaDBS (30 döngü).

4.1.6. Farklı anyonlar içerisinde alüminyum elektrot üzerine polianilin filminin eldesi

Alüminyum üzerine polianilinin elektrokimyasal polimerizasyonunda dopant olarak kullanılan farklı anyonların (CO_3^{-2}, NO_2^-, SO_3^{-2}, SO_4^{-2}, CrO_4^{-2}, DBS^-) etkisi incelenmiştir. 0,1 M anyon içeren çözeltilere 0,1 M anilin monomeri eklenip, dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak alüminyum üzerine 50 mV/s tarama hızında -1,0 V – 3,0 V (SCE) potansiyel değerleri arasında tarama yapılarak polianilin kaplama gerçekleştirilmiştir. Alüminyum üzerine anilin çökertilmesinde CO_3^{-2} ve NO_2^- anyonlarının katkısını içeren dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.14'de, SO_3^{-2} ve SO_4^{-2} anyonlarının katkısını içeren dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.15'de, CrO_4^{-2} ve DBS^- anyonlarının katkısını içeren dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.16'da görülmektedir.

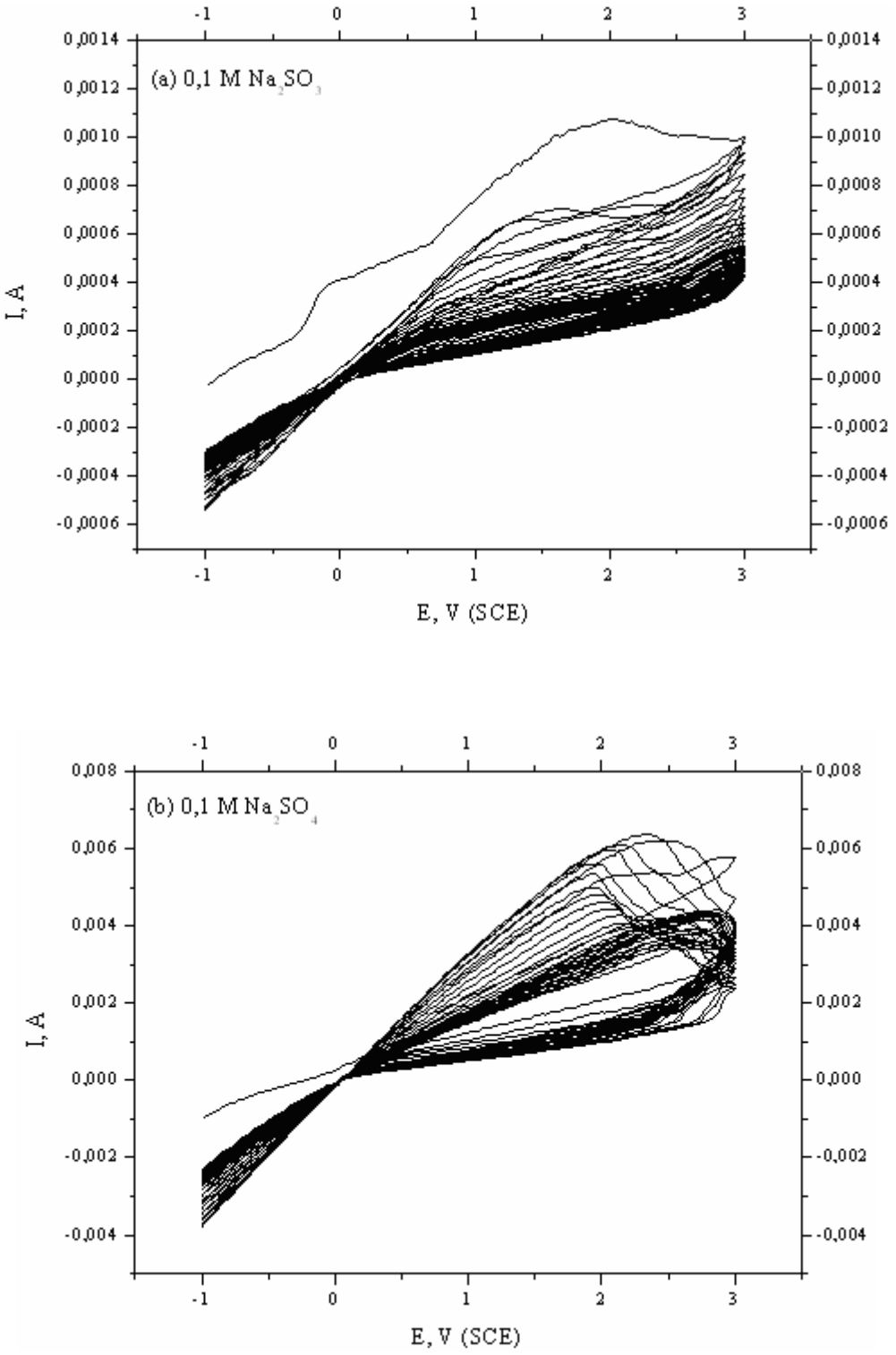




Şekil 4.14: 0,1 M Anilin çözeltisine farklı anyonların ilave edilmesiyle Al elektrot üzerinde yapılan -1,0 V–3,0 V (SCE) arasında 50 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogram (a) 0,1 M Na_2CO_3, (b) 0,1 M $NaNO_2$, (30 döngü).

PANI-karbonat sistemine göre elde edilen dönüşümlü voltamogram PPy-karbonat (Şekil 4.6a) sistemine benzerlik göstermektedir. -0,5 V civarında yükseltgenme piki gözlenmektedir. Ayrıca PPy-karbonat ve PPy-nitrit sistemlerinde birinci döngüde elde edilen geniş akım dalgası PANI-karbonat ve PANI-nitrit sistemlerinde görülmemektedir. Tarama sayısı arttıkça akım değeri de azalmaktadır. Bu da yüzeyde oluşan polianilin filminin kalınlığının arttığını göstermektedir.

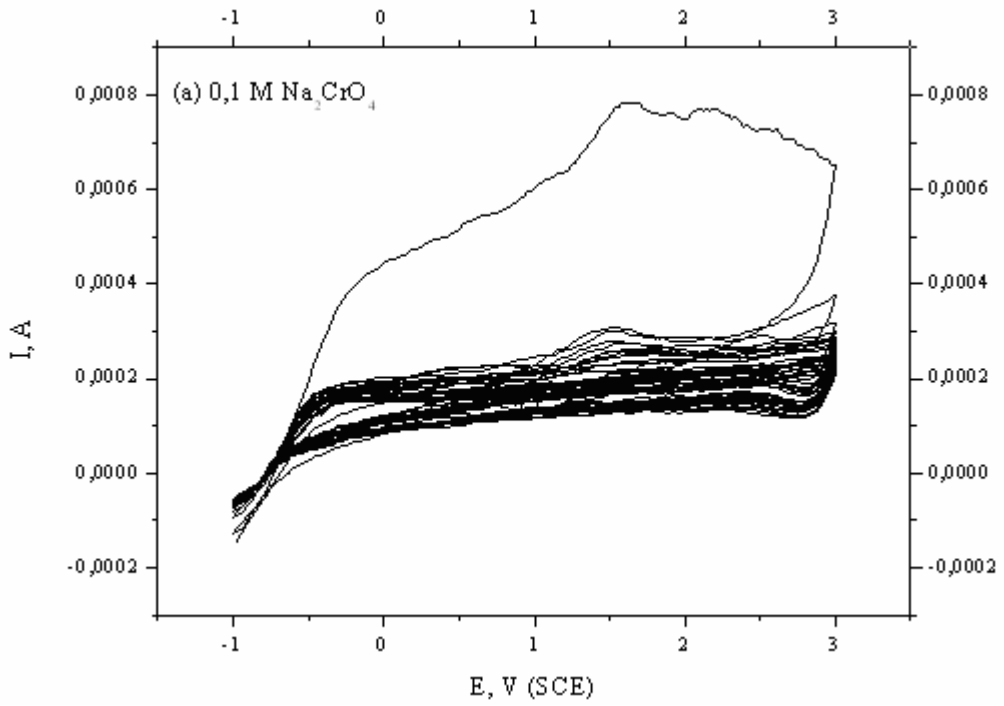
PANI-nitrit sistemine göre elde edilen dönüşümlü voltamogramdan da görüldüğü gibi ikinci taramadan itibaren akım değeri azalmakta, özellikle de ilk dört taramada akım azalması belirgin bir şekilde görülmektedir. Otuzuncu tarama sonunda akım yaklaşık 0,0 A değerine ulaşmaktadır. Bu da yüzeyde oluşan $PANI^{+}NO_2^{-}$ tabakasının direncinin arttığını gösterir.

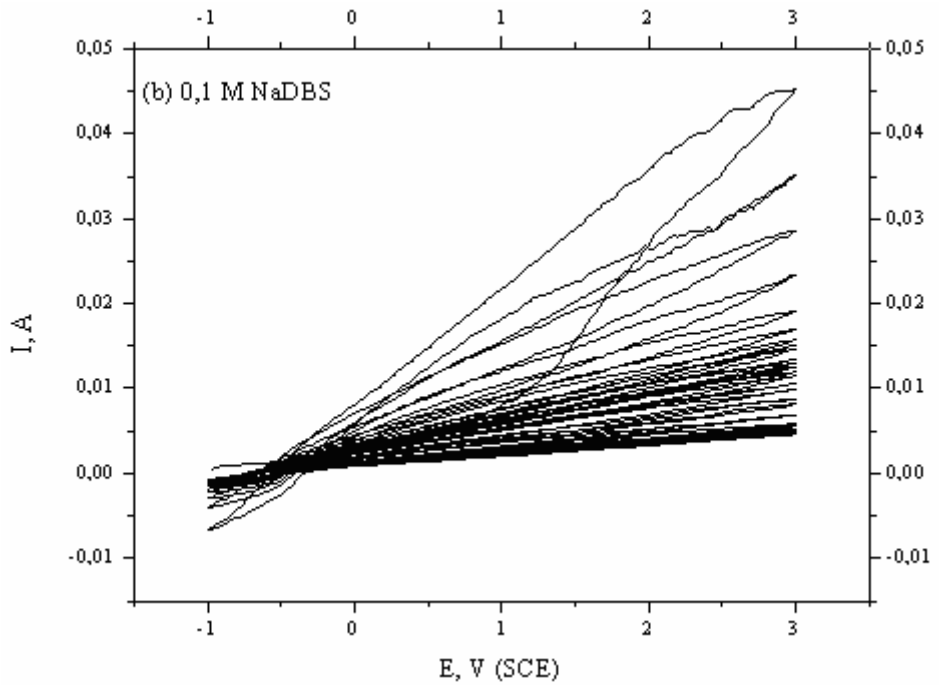


Şekil 4.15: 0,1 M Anilin çözeltisine farklı anyonların ilave edilmesiyle Al elektrot üzerinde yapılan -1,0 V – 3,0 V (SCE) arasında 50 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogram (a) 0,1 M Na_2SO_3, (b) 0,1 M Na_2SO_4, (30 döngü).

PANI-sülfit sistemine göre elde edilen dönüşümlü voltamogram da birinci döngüde yayvan bir pik elde edilmekte, tarama sayısı arttıkça pik kaybolmaktadır. Ayrıca PANI-sülfit sistemine göre elde edilen dönüşümlü voltamogramdan da görüldüğü gibi ikinci taramadan itibaren akım değeri azalmaktadır. Bu nedenle sülfit iyonu varlığında alüminyum yüzeyinde $PPy^{+}SO_3^{-2}$'ün yanı sıra homojen ve sıkı $Al_2(SO_3)_3$ tabakasının da oluştuğu düşünülmektedir.

Ayrıca PANI-sülfat sistemi ile elde edilen dönüşümlü voltamogramdan da görüldüğü gibi ilk yirmi taramada akım azalırken, yirminci taramadan sonra akım değerinde bir artış olduğu görülmektedir. Bu nedenle sülfat anyonunun alüminyum yüzeyinde kararlı bir polianilin kaplama ($PANI^{+}SO_4^{-2}$ ve $Al_2(SO_4)_3$) oluşturmadığı düşünülmektedir.





Şekil 4.16: 0,1 M Anilin çözeltisine farklı anyonların ilave edilmesiyle Al elektrot üzerinde yapılan -1,0 V – 3,0 V (SCE) arasında 50 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogram (a) 0,1 M Na_2CrO_4, (b) 0,1 M NaDBS, (30 döngü).

PANI-kromat sistemine (Şekil 4.16 a) göre elde edilen dönüşümlü voltamogram PPy-kromat sistemine (Şekil 4.8 a) benzerlik gösterir. -0,5 V civarında yükseltgenme ve 2,5 V civarında indirgenme pikleri görülmektedir (Şekil 4.16 a). Ancak PANI-kromat sisteminde birinci döngüde elde edilen akım dalgasının PPy-kromat sistemi ile elde edilen akım dalgası kadar geniş olmadığı görülmektedir. Artan tarama sayısı ile birlikte akım azalmakta ve otuzuncu tarama sonunda yaklaşık sıfıra ulaşmaktadır. Akımdaki bu azalmada yüzeyde oluşan $PANI^{+}CrO_4^{-2}$ tabakası ile Al_2O_3 ve Cr_2O_3 tabakalarının da etkili olduğu düşünülmektedir.

PANI-DBS^{-} sistemine göre elde edilen dönüşümlü voltamogram da PPy-DBS^{-} sistemine benzer olarak indirgenme ve yükseltgenme pikleri gözlenmemektedir. Tarama sayısı arttıkça akımda azalma görülmektedir. Bu azalma DBS^{-} anyonunun elektrot üzerindeki adsorpsiyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca, DBS^{-} anyonu misel oluşturarak alüminyum elektrot yüzeyini kapatarak, anilin monomerlerinin alüminyum yüzeyine çökelmesini engellediği düşünülmektedir. Bu nedenle DBS^{-} anyonu içerisinde oluşan polianilin filmi kararsızdır.

$PPy^{+}A^{-}$ sisteminde olduğu gibi, $PANI^{+}A^{-}$ sisteminde de tüm anyonların dönüşümlü voltamogramlarında, tarama sayısı arttıkça akım değerinin azaldığı görülmektedir. Bu azalma alüminyum elektrot yüzeyinde polianilin kaplanmasından ziyade, elektrot yüzeyine anyonların adsorpsiyonu ile açıklanabilir. Elektrot yüzeyinde $PANI^{+}A^{-}$ filmi oluşmakta ve bu filmin etkinliği bu anyonların adsorpsiyon etkinlikleri ile orantılı olarak değişmektedir. Sonuçlara göre ise; alüminyum yüzeyinde CrO_4^{-2} ve SO_3^{-2} anyonlarının polianilin katyonuna ($PANI^{+}$) daha sıkı bir şekilde adsorplandıkları ve akım azalmasında alüminyum yüzeyinde oluşan $PANI^{+}CrO_4^{-2}$ ve $PANI^{+}SO_3^{-2}$'ın yanı sıra yüzeyde oluştuğu düşünülen Al_2O_3, Cr_2O_3 ve $Al_2(SO_3)_3$ tabakalarıda etkili olabilir.

4.2. Elektrokimyasal Yöntem ile Elde Edilen Sonuçlar

4.2.1. Okzalik asit içerisinde polipirol kaplanmış ve kaplanmamış alüminyum elektrodun korozyon davranışları

0,1 M okzalik asit içerisinde PPy ile kaplanmış ve kaplanmamış alüminyumun farklı anyon (0,1 M CO_3^{-2}, NO_2^-, SO_3^{-2}, SO_4^{-2}, CrO_4^{-2}, DBS^-) içeren ve içermeyen 0,1 M HCl çözeltisindeki korozyon davranışları potansiyostatik yöntem kullanılarak araştırılmıştır. Bu amaçla kaplanmamış alüminyum elektrot için farklı anyon içeren ve içermeyen 0,1 M HCl çözeltilerinde yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri elde edilmiştir.

Kaplanmamış alüminyumun 0,1 M CO_3^{-2}, NO_2^-, SO_3^{-2}, SO_4^{-2}, CrO_4^{-2} ve DBS^- anyonu içeren ve içermeyen 0,1 M HCl çözeltilerinde elde edilen polarizasyon eğrileri sırasıyla Şekil 4.17, 4.18, 4.19, 4.20, 4.21, 4.22 ve 4.23'de verilmiştir.

Kaplanmamış alüminyum için farklı anyon içeren ve içermeyen 0,1 M HCl çözeltilerinde elde edilen polarizasyon eğrilerinden de görüldüğü gibi tüm eğrilerde akım yoğunluğu katodik bölgeden (-0,85 V ile -0,75 V arasında) başlayarak korozyon potansiyeline kadar azalmakta, korozyon potansiyelinden itibaren de anodik bölgede (-0,65 V ile -0,50 V arasında) akım yoğunluğu tekrar artmaktadır. Tüm yarı logaritmik akım potansiyel eğrilerinden de görüldüğü gibi inhibitörsüz çözeltinin korozyon potansiyeli (-0,75 V, Şekil 4.23) inhibitör ilavesi ile birlikte daha pozitif veya daha negatif değerlere kaymıştır. Yani belirgin bir değişim göstermemektedir. Ayrıca kaplanmamış alüminyum için farklı anyon içeren ve içermeyen 0,1 M HCl çözeltilerinde elde edilen yarı logaritmik akım potansiyel eğrileri incelendiğinde anyon ilavesiyle kaplanmamış alüminyumun anodik ve katodik bölgelerdeki akım yoğunluğu azalmıştır.

Kaplanmamış alüminyumun farklı anyon içeren ve içermeyen 0,1 M HCl çözeltilerinden elde edilen polarizasyon eğrilerinden belirlenen elektrokimyasal parametreler; korozyon akım yoğunluğu (Icorr), korozyon potansiyeli (Ecorr), polarizasyon direnci (Rp) ve % etkinlik değerleri Tablo 4.1 'de verilmiştir.

Ayrıca kaplanmamış alüminyum üzerine farklı anyonların inhibisyon etkinliği aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır;

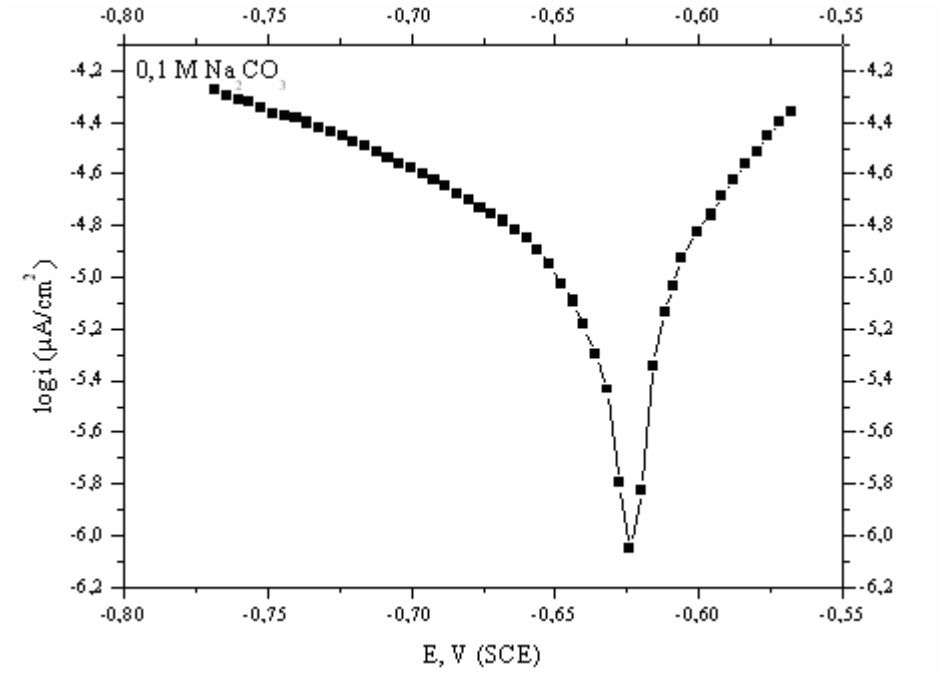
$$\text{İnhibisyon Etkinliği} = \frac{(Icorr)_o - (Icorr)_i}{(Icorr)_o} \times 100 \qquad (4.6)$$

$(Icorr)_o$ = İnhibitör içermeyen çözeltilerdeki korozyon akım yoğunluğu

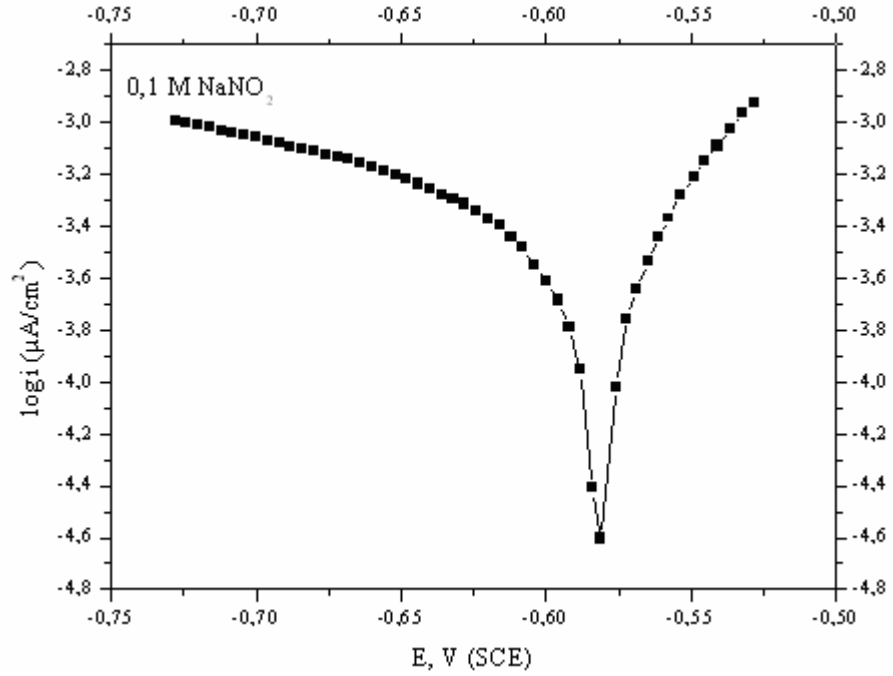
$(Icorr)_i$ = İnhibitör içeren çözeltilerdeki korozyon akım yoğunluğu

Tablo 4 1: Kaplanmamış alüminyuma ait elektrokimyasal parametreler

Kaplanmamış Al elektrot için	Icorr($\mu A/cm^2$)	Ecorr(mV)	Rp(ohm)	% Etkinlik
0,1 M HCl	391,1	-754,8	18,9	
0,1 M HCl + 0,1 M Na_2CO_3	11,8	-629,8	2421,1	96,9
0,1 M HCl + 0,1 M $NaNO_2$	359,4	-579,5	82,5	8,105
0,1 M HCl + 0,1 M Na_2SO_3	258,9	-599,0	168,8	33,8
0,1 M HCl + 0,1 M Na_2SO_4	12,2	-757,9	1196,1	96,8
0,1 M HCl + 0,1 M Na_2CrO_4	0,6	-608,8	24245,6	99,8
0,1 M HCl + 0,1 M NaDBS	11,6	-669,1	2531,9	97,03



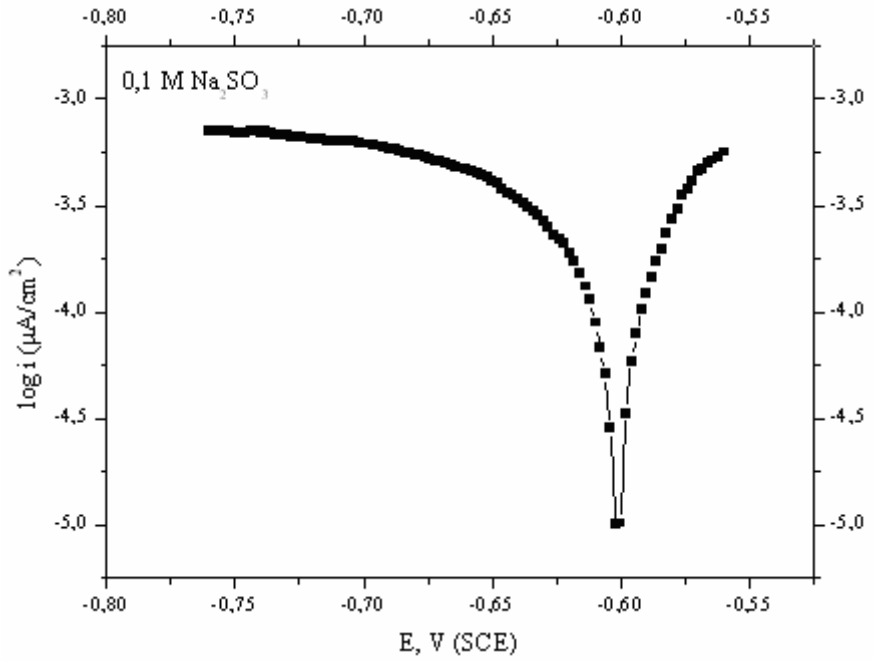
Şekil 4.17: Kaplanmamış Al elektrodun 0,1 M Na_2CO_3 anyonu içeren 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi.



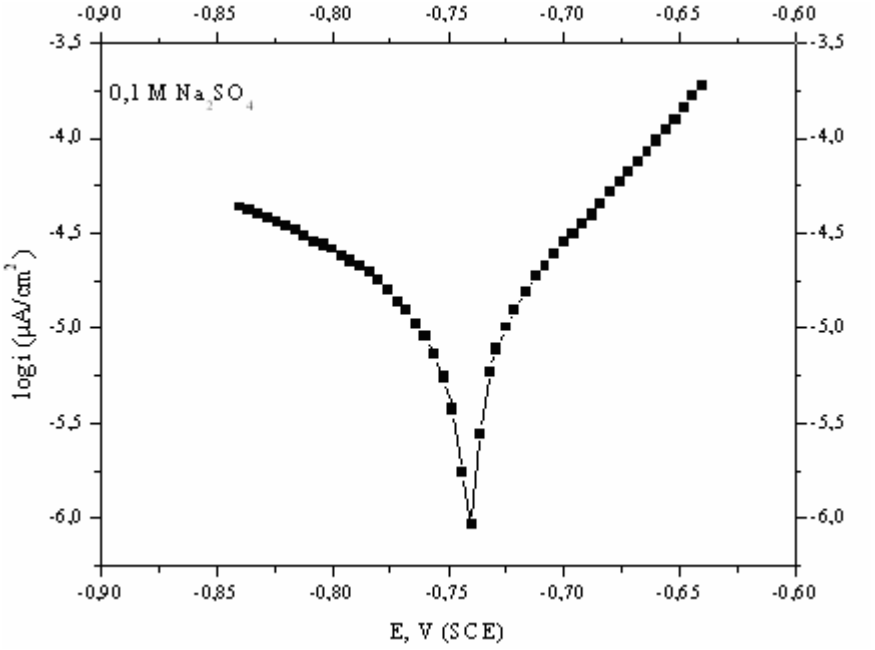
Şekil 4.18: Kaplanmamış Al elektrodun 0,1 M $NaNO_2$ anyonu içeren 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi

CO_3^{-2} anyonu kaplanmamış alüminyumun korozyon akım yoğunluğunu azaltarak % 96,9 oranında inhibisyon etkisi göstermiştir (Tablo 4.1). Yani CO_3^{-2} anyonu içeren HCl çözeltisinde kaplanmamış alüminyumun korozyon hızı önemli derecede azalmıştır. Burada alüminyum yüzeyinde oluşan Al_2O_3 tabakasının yanı sıra $Al_2(CO_3)_3$ pasif tabakasının oluşumunun da etkili olduğu düşünülmektedir.

NO_2^- anyonu içeren HCl çözeltisindeki alüminyumun korozyon akım yoğunluğu, anyon içermeyen HCl çözeltisine göre % 8,105 oranında azalmıştır. Buna göre NO_2^- anyonunun CO_3^{-2} kadar etkili olmadığı görülmektedir. Yani alüminyumun korozyon hızını azaltmada etkili olmamıştır.



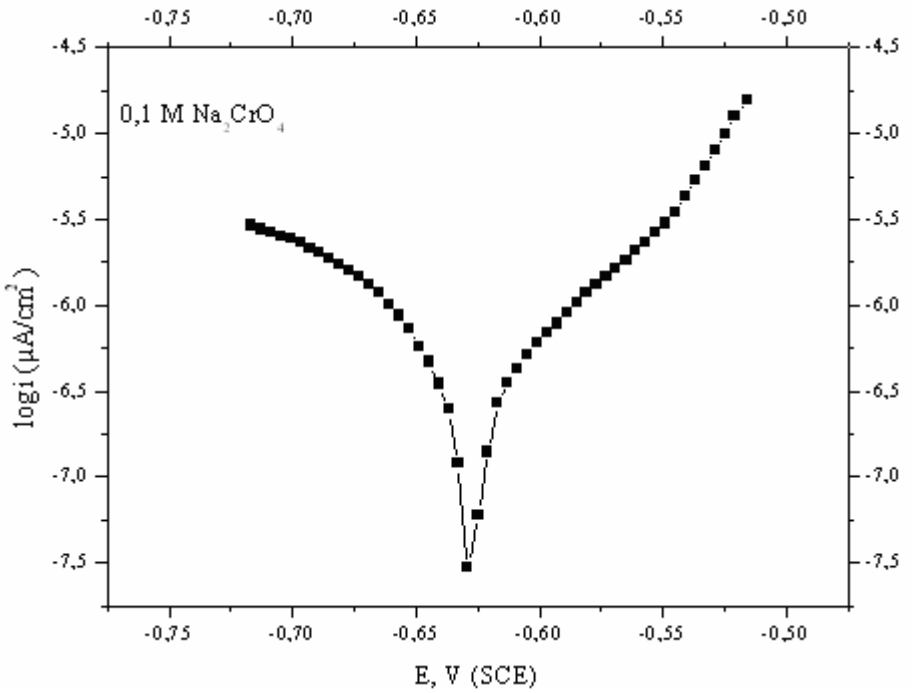
Şekil 4.19: Kaplanmamış Al elektrodun 0,1 M Na_2SO_3 anyonu içeren 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi.



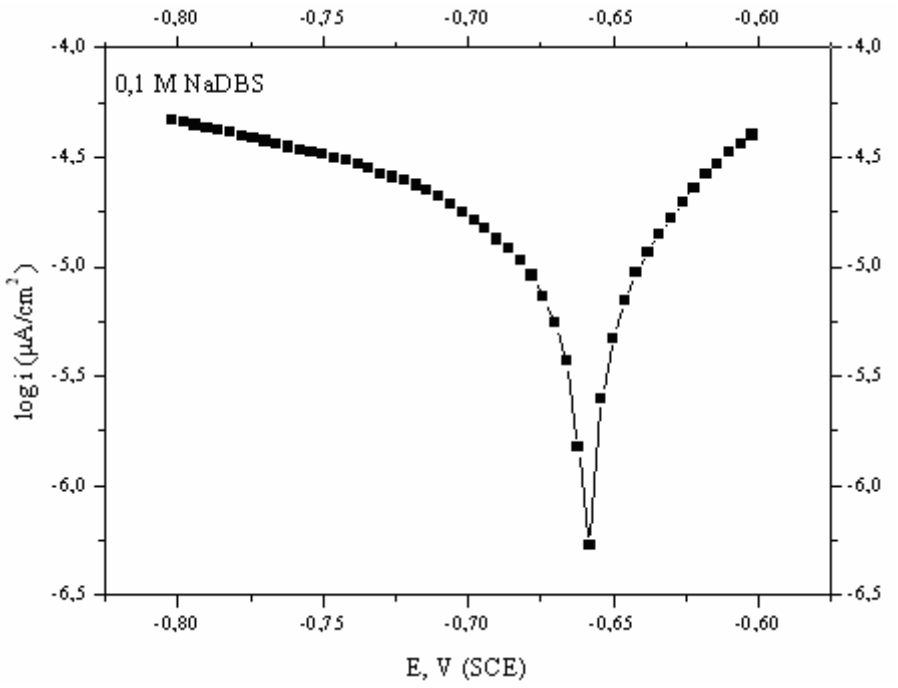
Şekil 4.20: Kaplanmamış Al elektrodun 0,1 M Na_2SO_4 anyonu içeren 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi.

NO_2^- anyonu içeren HCl çözeltisine benzer şekilde SO_3^{-2} içeren HCl asit çözeltisininde kaplanmamış alüminyumun korozyon hızını azaltmada fazla etkili olmadığı görülmektedir. Tablo 4.1'den de görüldüğü gibi SO_3^{-2} anyonu içeren HCl çözeltisinde de kaplanmamış alüminyumun korozyon akım yoğunluğu % 33,8 oranında azalmıştır.

SO_4^{-2} anyonu içeren HCl çözeltisi içerisinde kaplanmamış alüminyumun korozyon hızı SO_3^{-2} anyonundan farklı olarak önemli derecede azalmıştır. SO_4^{-2} anyonu alüminyumun korozyon hızını azaltmada % 96,8 oranında etkili olmuştur. Bu etkide alüminyum yüzeyinde oluşan Al_2O_3 tabakasının yanı sıra $Al_2(SO_4)_3$'ında katkısı olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.21: Kaplanmamış Al elektrodun 0,1 M Na_2CrO_4 anyonu içeren 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi.



Şekil 4.22: Kaplanmamış Al elektrodun 0,1 M NaDBS anyonu içeren 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi.

CrO_4^{-2} anyonu kaplanmamış alüminyumun korozyon akım yoğunluğunu azaltarak % 99,8 oranında inhibisyon etkisi göstermiştir.

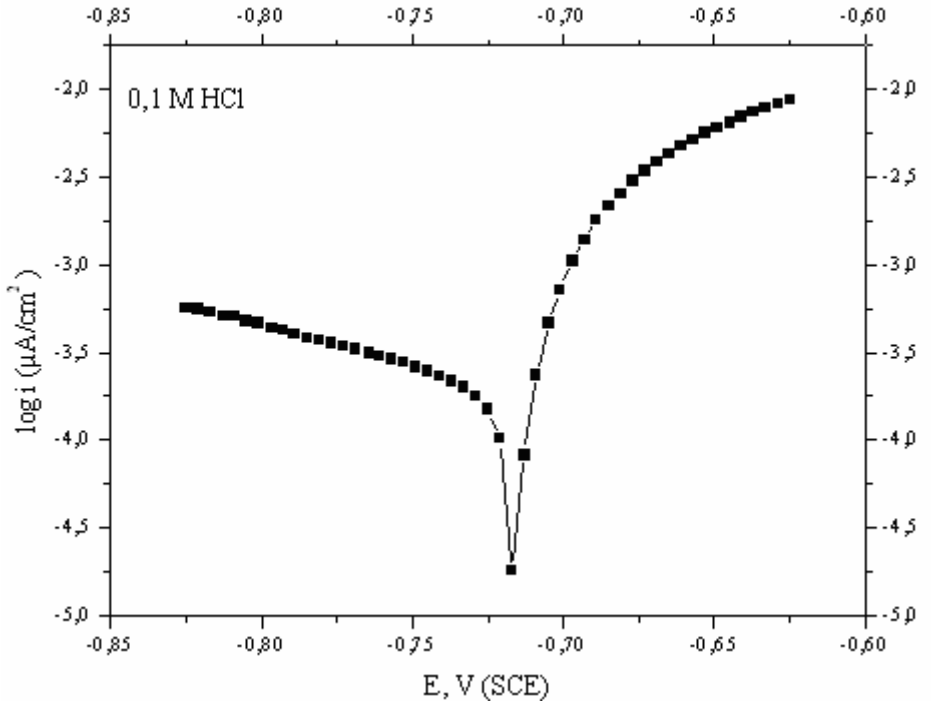
Burada CrO_4^{-2} anyonu katodik reaksiyonda etken olan H^+ iyonlarını kullanarak Cr_2O_3 oluşturmakta, böylece katodik tepkimeyi kontrol altına alarak inhibitör etkisi göstermektedir [11].

$$2Al + 3H_2O \rightleftharpoons Al_2O_3 + 6H^+ + 6e^- \quad \text{(Anodik)}$$

$$2CrO_4^{-2} + 8H^+ + 6e^- \rightleftharpoons Cr_2O_3 + 4H_2O \quad \text{(Katodik)}$$

DBS^- anyonu içeren HCl çözeltisinde de kaplanmamış alüminyumun korozyon akım yoğunluğu azalarak % 97,03 oranında inhibisyon etkisi göstermiştir (Tablo 4.1). Çünkü DBS^- anyonları Al/Al_2O_3 tabakasına adsorplanarak yüzeyi bloke etmekte, böylece Cl^- iyonlarının metal yüzeyine geçişini engelleyerek, korozyonu önlediği düşünülmektedir. Kaplanmamış alüminyumun tüm çözeltilerde elde edilen polarizasyon direnci (Rp), korozyon akım yoğunluğu ile ters orantılı olarak değişmektedir. Korozyon akım yoğunluğu en düşük olan CrO_4^{-2} anyonu içeren çözeltilerde Rp en yüksek değerini (yani 24245,6 Ω) almıştır (Tablo 4.1). Korozyon potansiyellerinde sistematik bir değişim görülmemektedir (Tablo 4.1).

Sonuç olarak kaplanmamış alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisinde korozyon akım yoğunluğunu azaltmada en etkili anyon CrO_4^{-2} anyonudur. Bunu sırasıyla DBS^-, CO_3^{-2}, SO_4^{-2}, SO_3^{-2} ve NO_2^- takip etmektedir. Buna göre en az etkili anyon ise NO_2^- olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.23: Kaplanmamış Al elektrodun 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi.

Okzalik asit içerisinde PPy ile kaplanmış alüminyumun CO_3^{-2}, NO_2^-, SO_3^{-2}, SO_4^{-2}, CrO_4^{-2}, DBS^- anyonlarını içeren ve içermeyen 0,1 M HCl çözeltilerindeki polarizasyon eğrileri sırasıyla Şekil 4.24, 4.25, 4.26, 4.27, 4.28, 4.29 ve 4.30'da verilmiştir. Polarizasyon eğrilerinden de görüldüğü gibi akım yoğunluğu katodik bölgeden (-0,90V ile -0,65V arasında) başlayarak denge potansiyellerine kadar azalmakta, denge potansiyelinden itibarende akım yoğunluğu anodik yönde (-0,70V ile -0,50V arasında) artmaktadır. Kaplanmış alüminyumun korozyon akım yoğunluğu kaplanmamış alüminyuma göre azalmaktadır. Korozyon potansiyelleri daha pozitif değerlere kaymıştır (Tablo 4.2).

Okzalik asit içerisinde PPy ile kaplanmış alüminyumun farklı anyon içeren ve içermeyen 0,1 M HCl çözeltilerinden elde edilen polarizasyon eğrilerinden belirlenen elektrokimyasal parametreler; korozyon akım yoğunluğu (Icorr), korozyon potansiyeli (Ecorr), polarizasyon direnci (Rp) ve % kaplama etkinliği değerleri Tablo 4.2'de verilmiştir.

Kaplamanın etkinliği aşağıdaki denklemden belirlenmiştir:

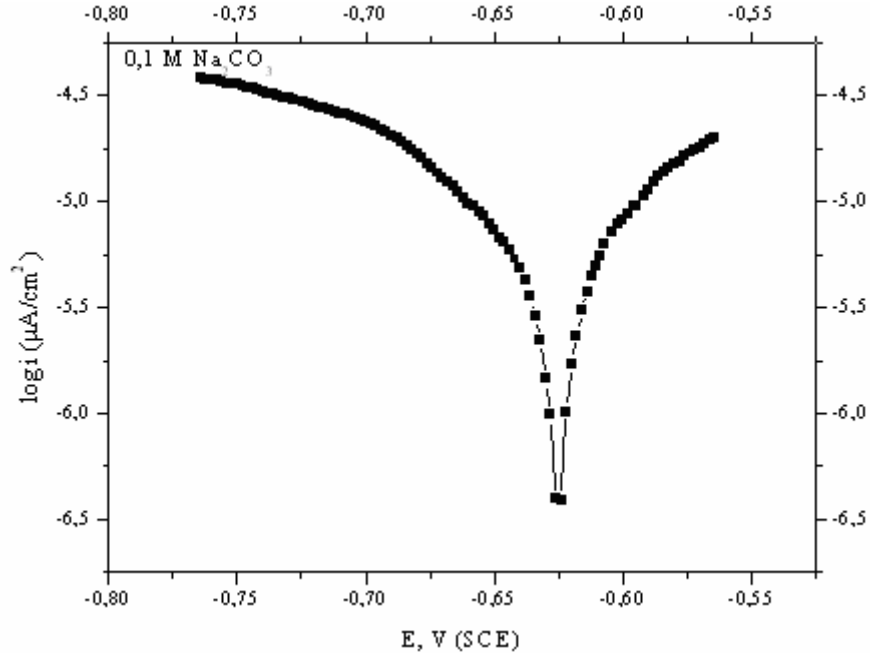
$$\text{Kaplamanın Etkinliği} = \frac{(Icorr)_{kaplanmamış} - (Icorr)_{kaplanmış}}{(İcorr)_{kaplanmamış}} \times 100 \qquad (4.7)$$

$(Icorr)_{kaplanmamış}$ = Kaplanmamış metalin korozyon akım yoğunluğu

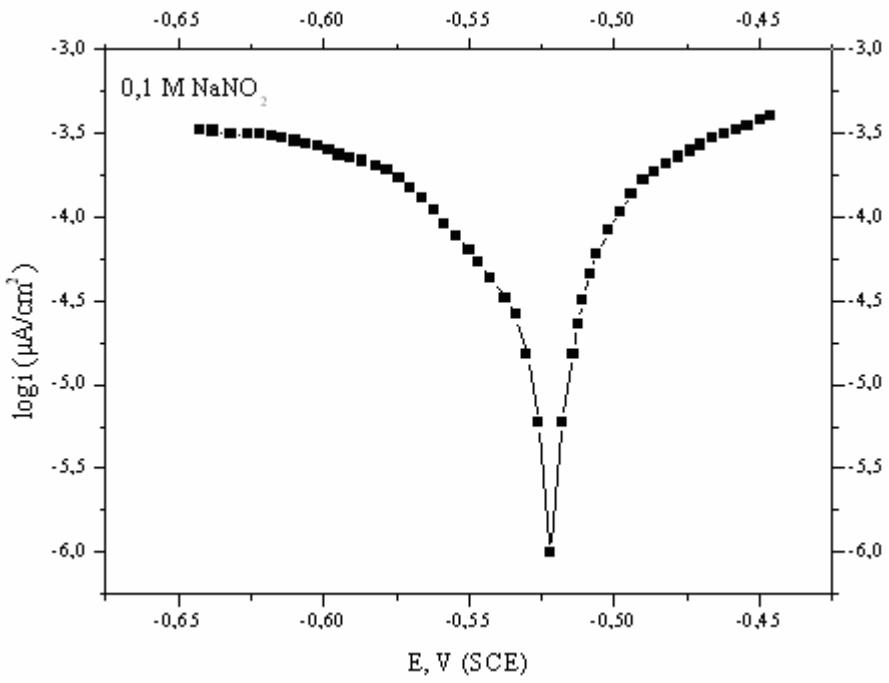
$(Icorr)_{kaplanmış}$ = Kaplanmış metalin korozyon akım yoğunluğu

Tablo 4.2: 0,1 M $H_2C_2O_4$ içerisinde PPy ile kaplanmış alüminyuma ait elektrokimyasal parametreler

0,1 M Pirol için	Icorr($\mu A/cm^2$)	Ecorr(mV)	Rp(ohm)	% Kaplama etkinliği
0,1 M HCl	66,9	-614,3	819,1	82
0,1 M HCl + 0,1 M Na_2CO_3	9,8	-609,5	2634,0	16,9
0,1 M HCl + 0,1 M $NaNO_2$	42,5	-521,4	270,2	88,1
0,1 M HCl + 0,1 M Na_2SO_3	16,0	-622,8	1316,6	93,8
0,1 M HCl + 0,1 M Na_2SO_4	10,0	-596,4	1547,0	18
0,1 M HCl + 0,1 M Na_2CrO_4	0,4	-802,5	46179,7	33
0,1 M HCl + 0,1 M NaDBS	7,7	-614,2	3026,8	33,6



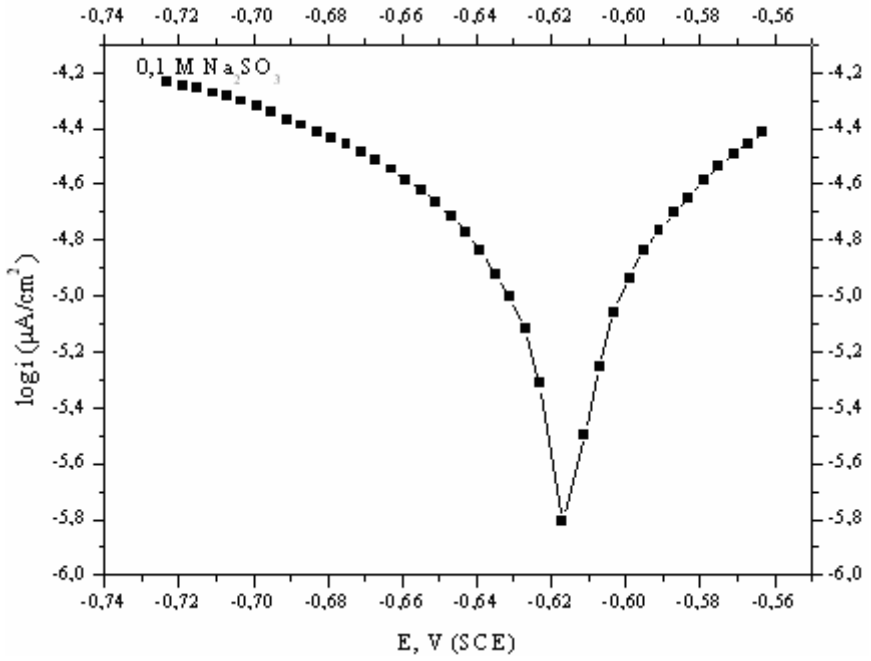
Şekil 4.24: 0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Pirol çözeltisinde kaplanmış Al elektrodun 0,1 M Na_2CO_3 anyonu içeren 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi.



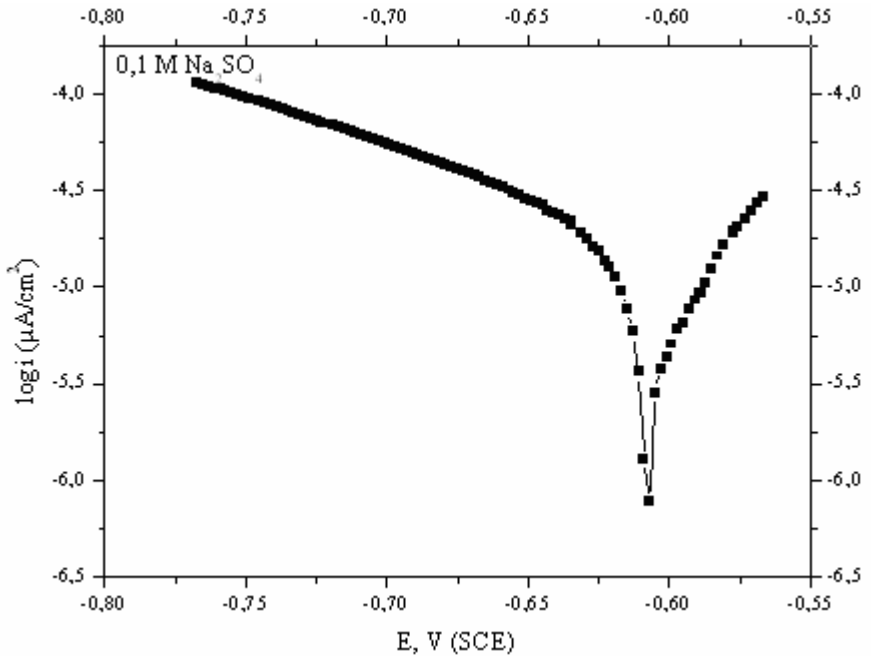
Şekil 4.25: 0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Pirol çözeltisinde kaplanmış Al elektrodun 0,1 M $NaNO_2$ anyonu içeren 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi.

Kaplanmamış alüminyumun korozyon hızını önlemede CrO_4^{-2}, DBS^-, CO_3^{-2}, SO_4^{-2} gibi anyonlar etkili olmuştur. Alüminyumun okzalik asit içerisinde PPy ile kaplanması sonucu bu etki biraz daha artmıştır. Ancak bu anyonlar zaten etkili olduğu için alüminyumun PPy ile kaplanması fazla bir etki yaratmamıştır. Sadece CrO_4^{-2}'ta % 33, DBS^-'ta % 33,6, CO_3^{-2}'ta % 16,9, SO_4^{-2}'ta % 18 gibi bir katkı sağlamıştır. Ancak kaplanmamış alüminyumun korozyon hızını azaltmada fazla etkin olmayan NO_2^- ve SO_3^{-2} anyonu içeren çözeltilerde, PPy kaplamanın etkinliği görülmüştür. Aynı zamanda PPy kaplama anyon içermeyen 0,1 M HCl içerisinde de belirgin bir etki sağlamıştır. 0,1 M HCl içerisinde PPy kaplamanın etkinliği % 82 olup, alüminyumun korozyon hızı 0,1 M HCl çözeltisinde bu oranda azaltmıştır (Tablo 4.2). Benzer şekilde, NO_2^- anyonu içeren çözeltilerde PPy kaplama alüminyumun korozyon hızını % 88,1, SO_3^{-2} anyonu içeren çözeltilerde ise % 93,8 oranında azaltmıştır. Yani alüminyum yüzeyindeki PPy filmi Cl^- iyonunun geçişini engelleyerek korozyon hızını azaltmıştır.

PPy kaplanmış alüminyumun tüm çözeltilerde elde edilen polarizasyon direnci (Rp), korozyon akım yoğunluğu ile ters orantılı olarak değişmektedir. Korozyon akım yoğunluğu en düşük olan CrO_4^{-2} anyonu içeren çözeltilerde Rp en yüksek değerini (yani 46179,7 Ω) almıştır (Tablo 4.2). Korozyon potansiyellerinde sistematik bir değişim görülmemektedir (Tablo 4.2).



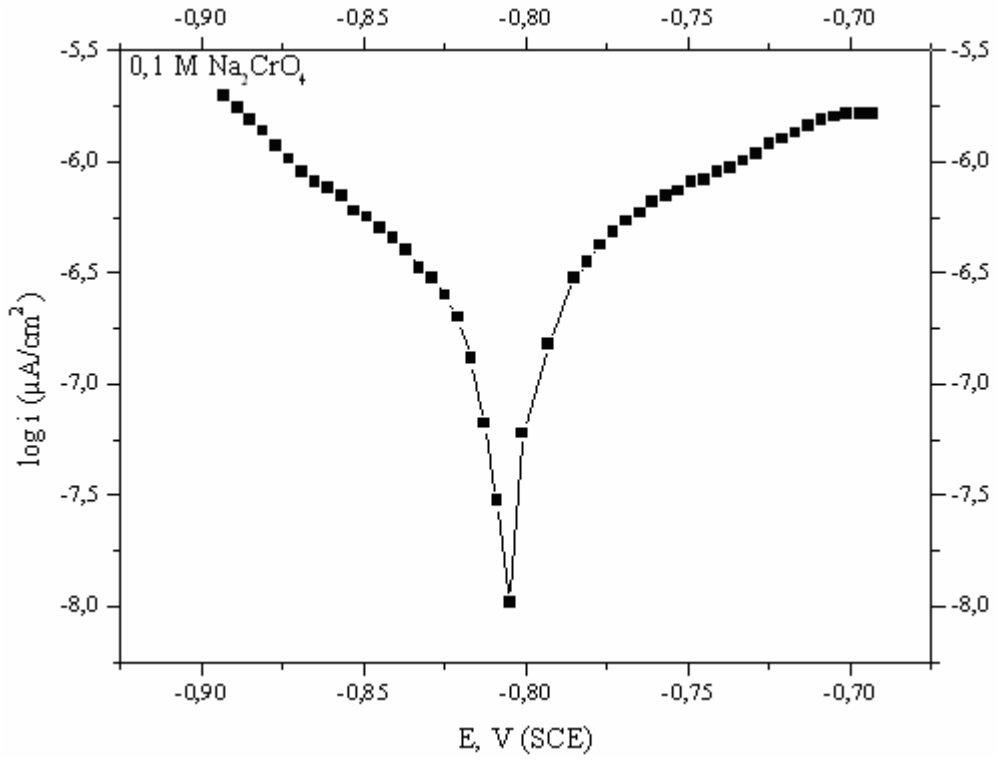
Şekil 4.26: 0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Pirol çözeltisinde kaplanmış Al elektrodun 0,1 M $NaSO_3$ anyonu içeren 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi.



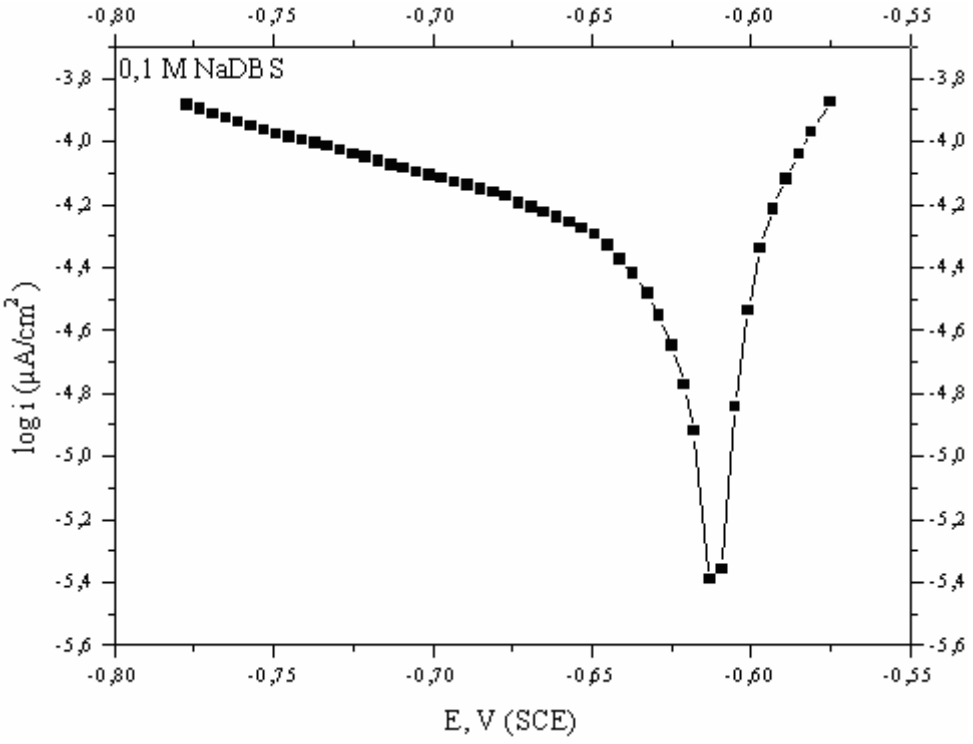
Şekil 4.27: 0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Pirol çözeltisinde kaplanmış Al elektrodun 0,1 M Na_2SO_4 anyonu içeren 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi.

SO_3^{-2} anyonu kaplanmamış alüminyumun korozyon hızını azaltmada fazla etkili olmadığı belirlenmişti (Tablo 4.1). Alüminyumun okzalik asit içerisinde PPy ile kaplanması sonucu, SO_3^{-2} anyonu içeren 0,1 M HCl çözeltisinde kaplamanın etkinliği % 93,8 olmuştur (Tablo 4.2). Yani PPy kaplama klorür iyonlarının metal yüzeyine geçişini engelleyerek alüminyum korozyonunu azaltmıştır.

Kaplanmamış alüminyumun korozyon akım yoğunluğu SO_4^{-2} anyonu içeren HCl çözeltisinde azalarak bu anyon asidik ortamda % 96,08 oranında inhibisyon etkisi göstermiştir (Tablo 4.1). Alüminyum elektrot okzalat-PPy sistemine göre kaplandığında, SO_4^{-2} anyonu alüminyum yüzeyini korozyona karşı korumada etkili olamamıştır (Tablo 4.2). Çünkü sülfat anyonu, kaplanmamış alüminyumun korozyon hızını azaltmada etkili olduğundan, PPy kaplamanın etkinliği fazla olmamıştır.

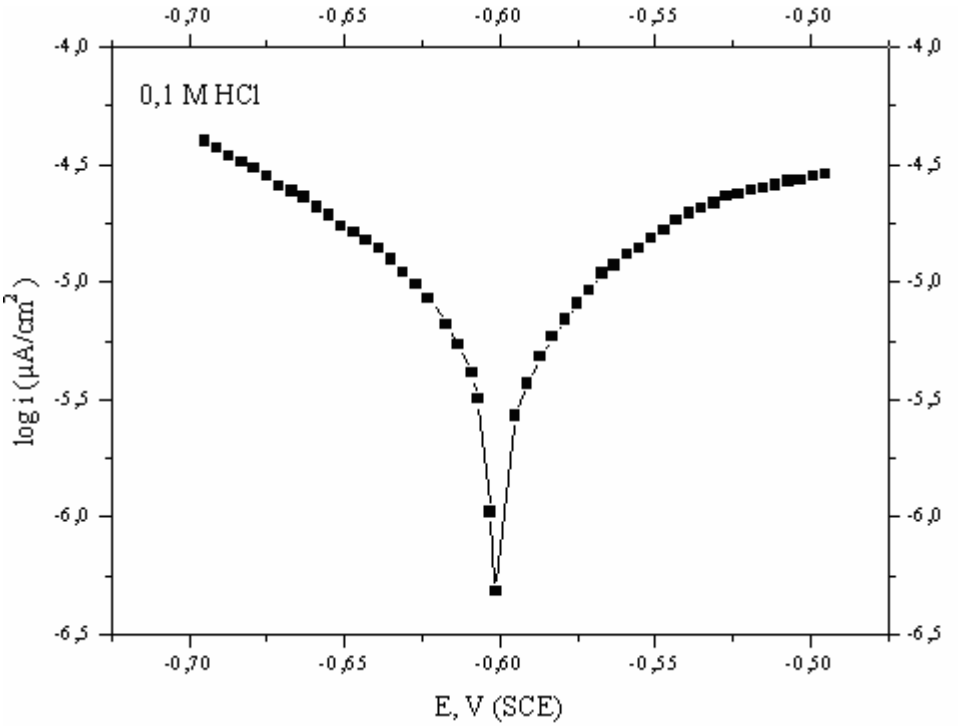


Şekil 4.28: 0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Pirol çözeltisinde kaplanmış Al elektrodun 0,1 M Na_2CrO_4 anyonu içeren 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi.



Şekil 4.29: 0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Pirol çözeltisinde kaplanmış Al elektrodun 0,1 M NaDBS anyonu içeren 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi.

CrO_4^{-2} ve DBS^- anyonlarını içeren 0,1 M HCl çözeltisinde PPy kaplanmış alüminyumun korozyon hızına PPy kaplamanın etkinliği sırasıyla % 33 ve % 33,6 oranındadır. Bu anyonlar kaplanmamış alüminyumun korozyon hızını azaltmada etkili olduğundan (Tablo 4.1), PPy kaplamanın fazla bir etkisi görülmemiştir (Tablo 4.2).



Şekil 4.30: 0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Pirol çözeltisinde kaplanmış Al elektrodun 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi.

4.2.2. Okzalik asit içerisinde farklı anyonların ilavesi ile polipirol kaplanmış alüminyum elektrodun korozyon davranışları

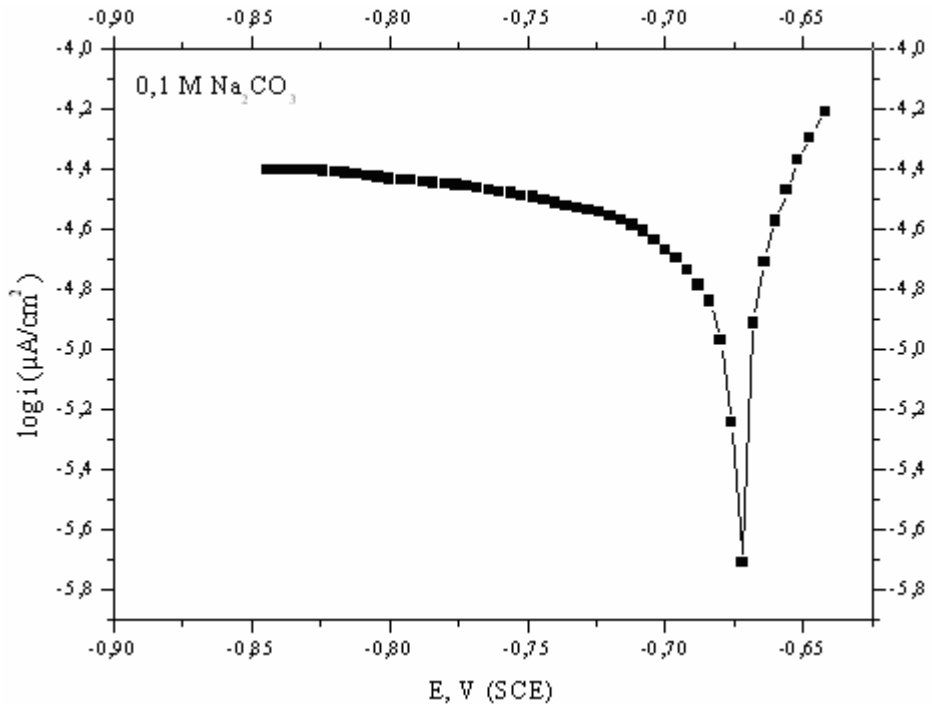
Alüminyum elektrot farklı anyon (CO_3^{-2}, SO_3^{-2}, SO_4^{-2}, DBS^-) içeren okzalik asit içerisinde PPy ile dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak kaplanmış, daha sonra 0,1 M HCl çözeltisindeki korozyon davranışları potansiyostatik yöntem kullanılarak araştırılmıştır. Bu amaçla yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri elde edilmiştir.

CO_3^{-2}, SO_3^{-2}, SO_4^{-2} ve DBS^- anyonlarını içeren okzalik asit çözeltisinde PPy ile kaplanmış alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrileri sırasıyla Şekil 4.31, 4.32, 4.33 ve 4.34'de verilmiştir. Polarizasyon eğrilerinden de görüldüğü gibi akım yoğunluğu katodik bölgeden başlayarak denge potansiyellerine kadar azalmakta, denge potansiyelinden itibarende akım yoğunluğu anodik yönde artmaktadır. Akım yoğunluğu kaplanmamış alüminyuma göre azalmaktadır. Korozyon potansiyelleri daha pozitif değerlere kaymıştır (Tablo 4.3).

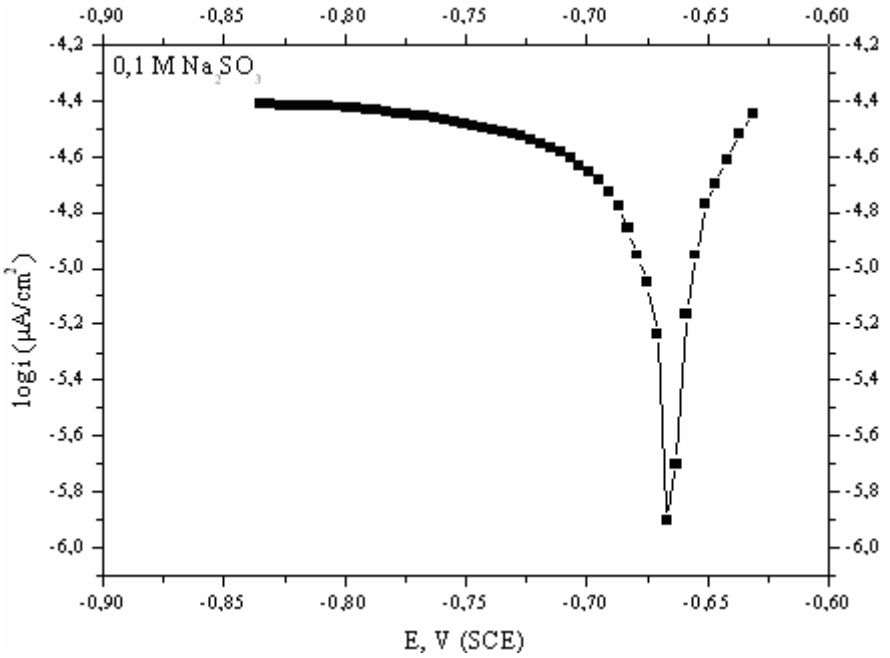
Farklı anyonların (CO_3^{-2}, SO_3^{-2}, SO_4^{-2}, DBS^-) okzalik asit içerisine ilavesi ile PPy kaplanmış alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrilerinden belirlenen elektrokimyasal parametreler; korozyon akım yoğunluğu (Icorr), korozyon potansiyeli (Ecorr), polarizasyon direnci (Rp) ve % kaplama etkinliği değerleri Tablo 4.3 'de verilmiştir.

Tablo 4.3: 0,1 M $H_2C_2O_4$ içerisinde farklı anyonların ilavesi ile PPy kaplanmış alüminyuma ait elektrokimyasal parametreler

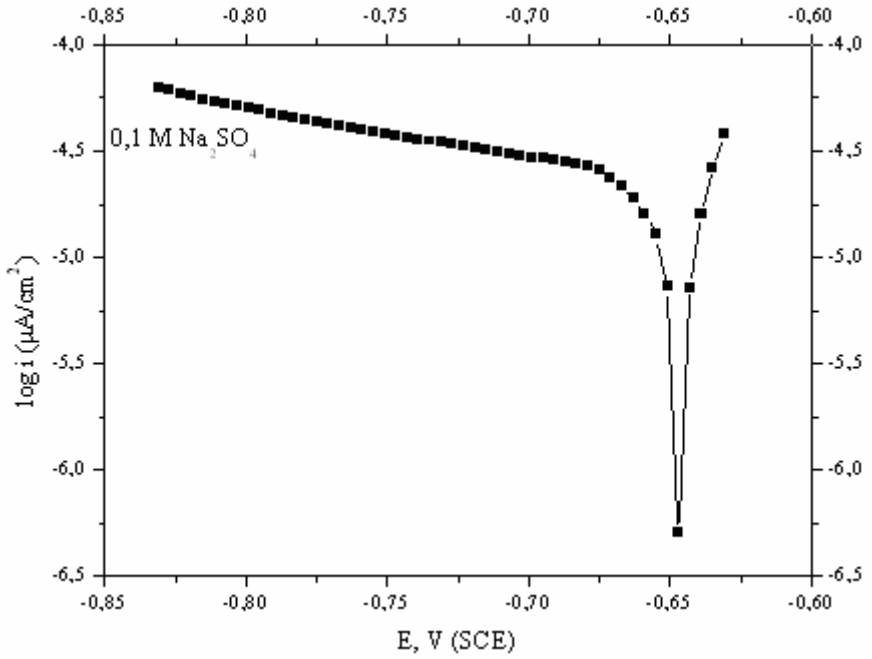
0,1 M Pirol için	Icorr($\mu A/cm^2$)	Ecorr(mV)	Rp(ohm)	%Kaplama etkinliği
0,1 M HCl (0,1 M Na_2CO_3)	20,4	-672,6	2967,7	94,78
0,1 M HCl (0,1 M Na_2SO_3)	23,6	-656,1	2662,4	93,96
0,1 M HCl (0,1 M Na_2SO_4)	17,6	-644,3	3160,2	95,5
0,1 M HCl (0,1 M NaDBS)	0,1	-62,7	222707,7	99,9



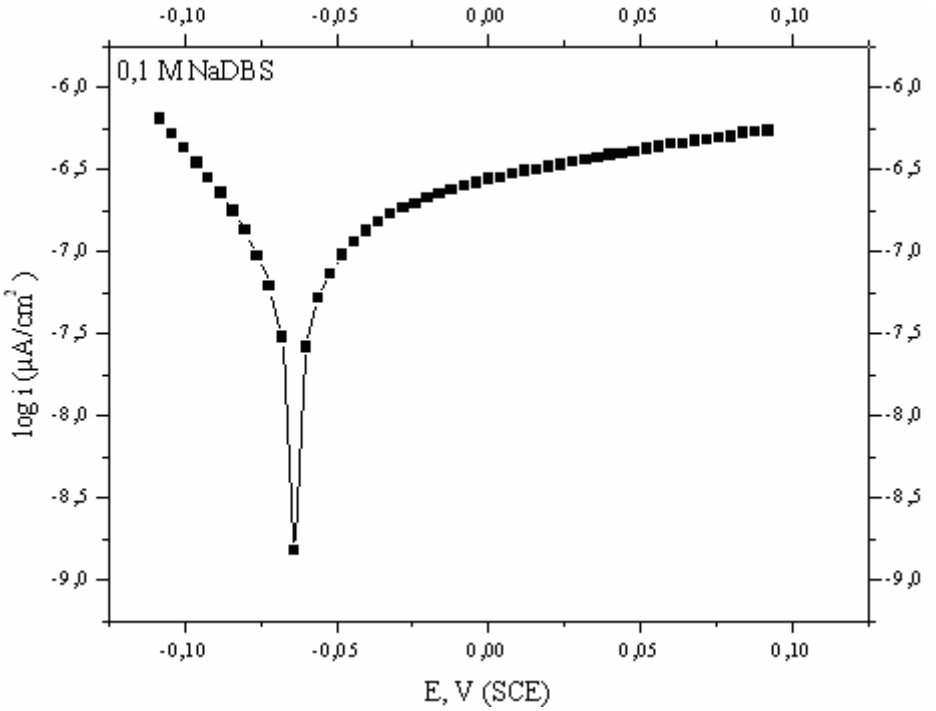
Şekil 4.31: 0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Pirol çözeltisine 0,1 M Na_2CO_3 anyonu ilavesi ile kaplanmış Al elektrodun 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi.



Şekil 4.32: 0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Pirol çözeltisine 0,1 M Na_2SO_3 anyonu ilavesi ile kaplanmış Al elektrodun 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi.



Şekil 4.33: 0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Pirol çözeltisine 0,1 M Na_2SO_4 anyonu ilavesi ile kaplanmış Al elektrodun 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi.



Şekil 4.34: 0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Pirol çözeltisine 0,1 M NaDBS anyonu ilavesi ile kaplanmış Al elektrodun 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi.

Okzalat-karbonat / sülfit / sülfat-PPy sistemlerine göre elde edilen eğrilerden de görüldüğü gibi akım yoğunluğu katodik bölgeden (-0,8 V civarında) korozyon potansiyeline kadar azalmıştır. Korozyon potansiyelinden itibaren anodik bölgede ise akım yoğunluğu yaklaşık -0,55 V 'a kadar artmıştır. Korozyon potansiyeli -0,68 V – -0,65 V aralığında değişmiştir. CO_3^{-2}, SO_3^{-2} ve SO_4^{-2} anyonlarını içeren okzalik asit içerisinde PPy ile kaplanan alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisinde korozyon akım yoğunluğunu azaltmada okzalat-karbonat-PPy sistemi % 94,78, okzalat-sülfit-PPy sistemi % 93,96 ve okzalat-sülfat-PPy sistemi % 95,5 oranında etkili olmuştur (Tablo 4.3).

Okzalat-DBS^--PPy sisteminde elde edilen polarizasyon eğrisinde akım yoğunluğu belirgin olarak azalmış olup, korozyon potansiyeli -754,8 den -62,7'e kaymıştır. Bu da yüzeyde oluşan film tabakasının oldukça sıkı ve homojen bir yapıya sahip olduğunu gösterir. Öyle ki okzalat-DBS^--PPy sistemiyle elde edilen kaplamanın alüminyumun korozyon hızını % 99,9 oranında azalttığı belirlenmiştir. Ayrıca 0,1 M HCl çözeltisinde okzalat-DBS^--PPy sistemine göre elde edilen alüminyum kaplamanın korozyon akım yoğunluğu en düşük olup, polarizasyon direnci de en

yüksektir (Tablo 4.3). Çünkü okzalik asit varlığında oluşan PPy^+ iyonlarıyla DBS^- anyonları birleşerek metal yüzeyinde PPy^+DBS^- tabakasını oluşturur. Bu da meydana gelen PPy tabakanın daha sıkı ve homojen olmasına neden olur. Oluşan bu sıkı film tabakası klorür iyonlarının metal yüzeyinden geçişini engelleyerek, alüminyumun korozyon hızını % 99,9 oranında azaltır. DBS^- anyonu içeren okzalik asit çözeltisinde elde edilen PPy kaplamanın alüminyum korozyonunu önlemede daha etkili olduğu belirlenmiştir. Okzalat-DBS^--PPy ile kaplanan alüminyumun korozyon akım yoğunluğunun minimum, polarizasyon direncinin de maksimum olduğu görülmektedir (Tablo 4.3).

Okzalik asit içerisine farklı anyonların (CO_3^{-2}, SO_3^{-2}, SO_4^{-2}, DBS^-) ilavesi ile okzalat-PPy sistemine göre homojen ve daha sıkı polipirol kaplamalar elde edilmiştir. Özellikle 0,1 M HCl çözeltisinde alüminyumun korozyon akım yoğunluğunu azaltmada okzalat-PPy sistemine göre okzalat-anyon-PPy sisteminin daha etkili olduğu görülmüştür. Polarizasyon direnci ve % kaplama etkinliği değerleri de daha yüksek değerlere ulaşmıştır. Bununla beraber okzalat-anyon-PPy sistemi varlığında alüminyum yüzeyinde oluşan koruyucu oksit tabakasının okzalat-PPy sistemine göre daha kararlı ve sıkı bir film tabakası oluşturmuştur.

4.2.3. Farklı anyonlar içerisinde polipirol kaplanmış alüminyum elektrodun korozyon davranışları

Dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak farklı anyon (CO_3^{-2}, NO_2^-, SO_3^{-2}, SO_4^{-2}, CrO_4^{-2}, DBS^-) içerisinde PPy ile kaplanmış alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisindeki korozyon davranışları potansiyostatik yöntem kullanılarak araştırılmıştır. Yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri elde edilmiş ve korozyon davranışları incelenmiştir.

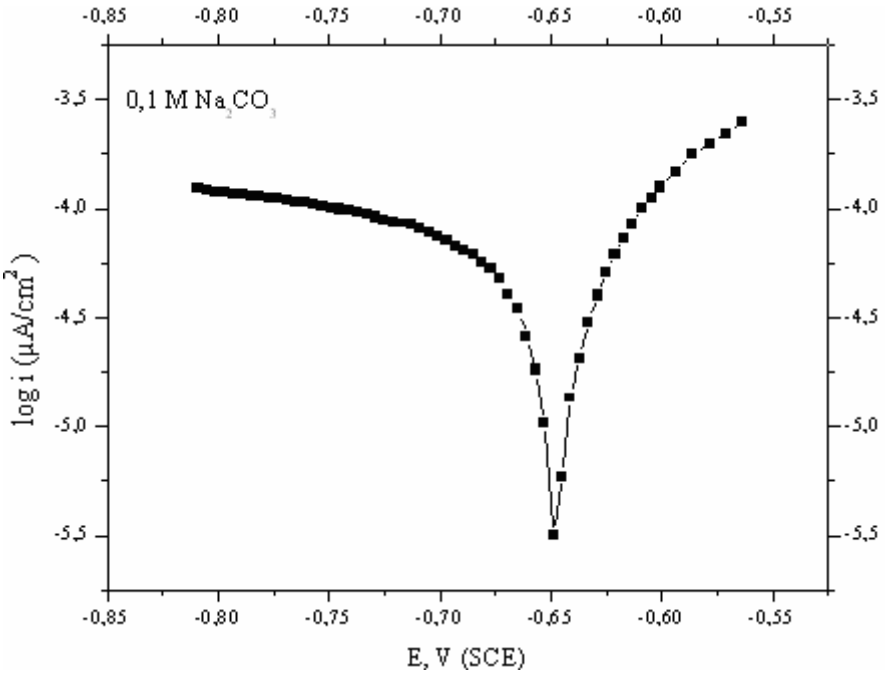
CO_3^{-2}, NO_2^-, SO_3^{-2}, SO_4^{-2}, CrO_4^{-2} ve DBS^- anyonlarını içeren PPy çözeltisinde kaplanmış alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrileri sırasıyla Şekil 4.35, 4.36, 4.37, 4.38, 4.39 ve 4.40'da verilmiştir.

Farklı anyon (CO_3^{-2}, NO_2^-, SO_3^{-2}, SO_4^{-2}, CrO_4^{-2}, DBS^-) içerisinde PPy ile kaplanmış alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisinde elde edilen yarı logaritmik akım potansiyel eğrilerinden de görüldüğü gibi akım yoğunluğu katodik bölgeden (-0,80 V ile -0,75 V arasında) başlayarak korozyon potansiyeline (-0,70 V ile -0,60 V arasında) kadar azalmaktadır. Korozyon potansiyelinden itibaren de anodik bölgede (-0,6 V ile -0,50 V arasında) akım yoğunluğu tekrar artmıştır. Akım yoğunluğu kaplanmamış alüminyuma göre azalmaktadır (Tablo 4.4). Anyon-PPy sistemine göre elde edilen polarizasyon eğrilerinden de görüldüğü gibi anodik ve katodik bölgelerdeki akım yoğunluğu azalmıştır.

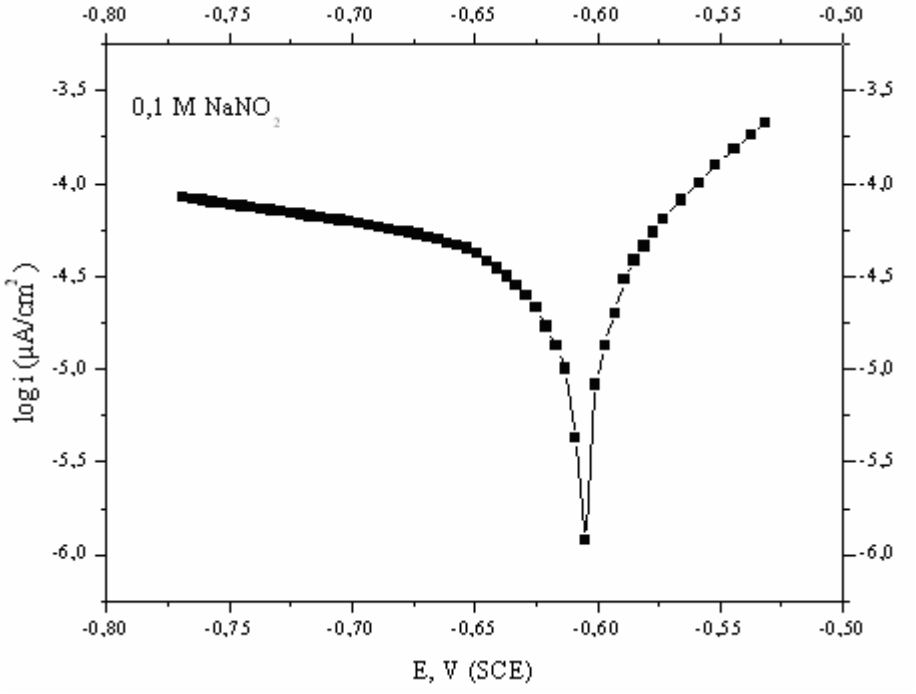
Farklı anyon içerisinde PPy ile kaplanmış alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrilerinden belirlenen elektrokimyasal parametreler; korozyon akım yoğunluğu (Icorr), korozyon potansiyeli (Ecorr), polarizasyon direnci (Rp) ve % kaplama etkinlik değerleri Tablo 4.4'de verilmiştir.

Tablo 4.4: Farklı anyon içerisinde PPy kaplanmış alüminyuma ait elektrokimyasal parametreler

0,1 M Pirol için	Icorr($\mu A/cm^2$)	Ecorr(mV)	Rp(ohm)	% Kaplama etkinliği
0,1 M HCl (0,1 M Na_2CO_3)	35,1	-643,977	1044,473	91,02
0,1 M HCl (0,1 M $NaNO_2$)	32,87	-606,143	1211,979	91,59
0,1 M HCl (0,1 M Na_2SO_3)	15,85	-678,102	1916,978	96
0,1 M HCl (0,1 M Na_2SO_4)	12,33	-631,621	2807,447	97
0,1 M HCl (0,1 M Na_2CrO_4)	4,076	-644,935	9609,487	99
0,1 M HCl (0,1 M NaDBS)	54,71	-569,288	627,342	86



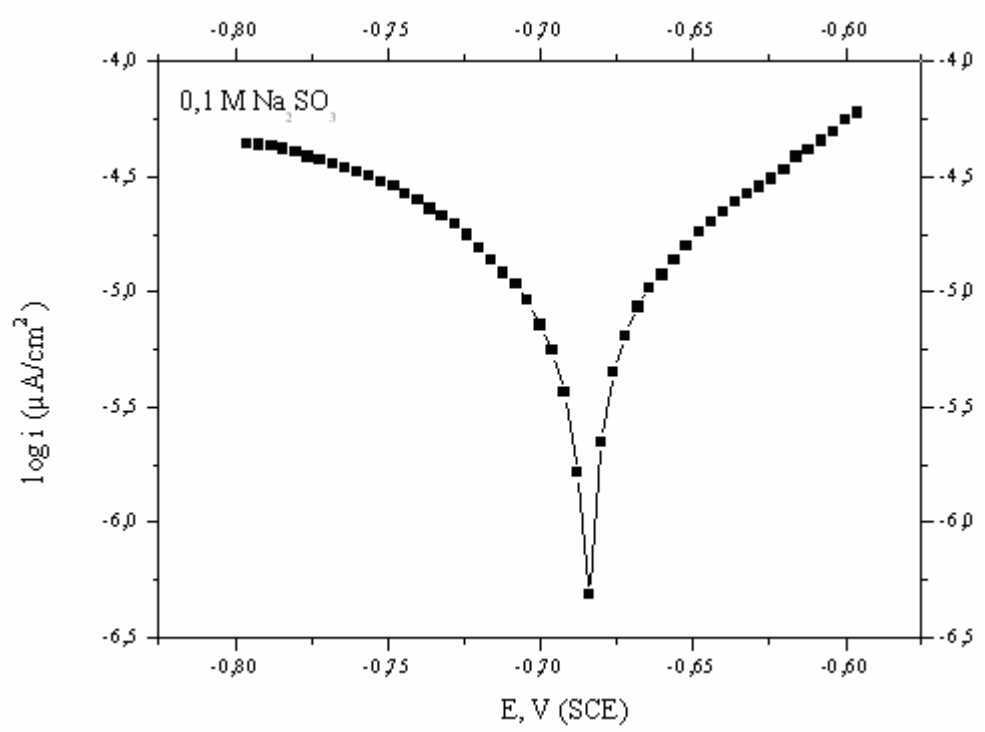
Şekil 4.35: 0,1 M Pirol çözeltisine 0,1 M Na_2CO_3 anyonu ilavesi ile kaplanmış Al elektrodun 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi.



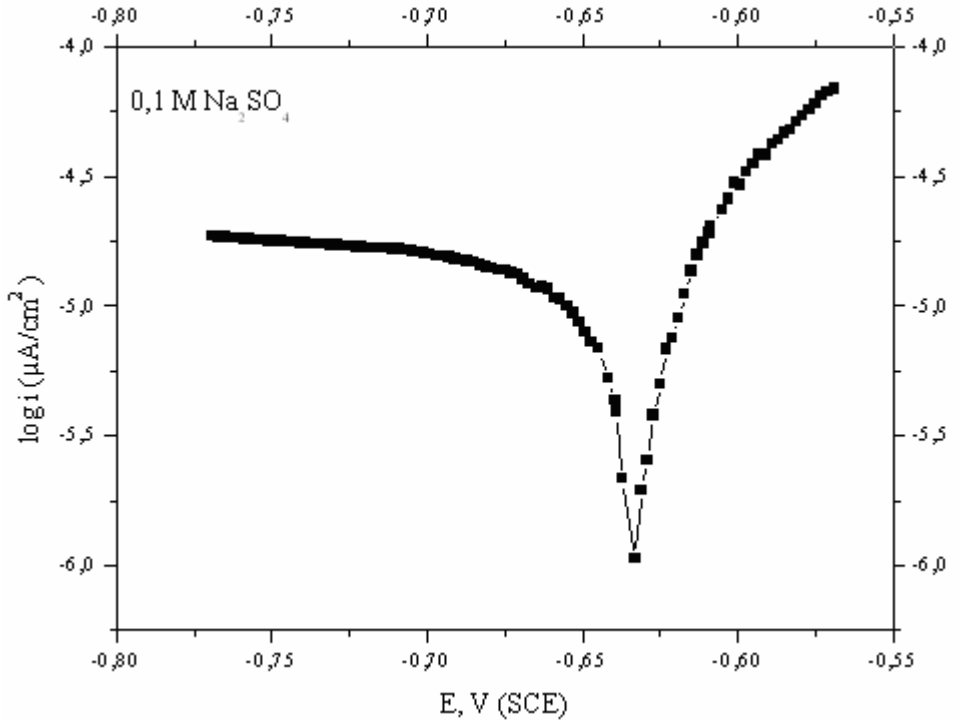
Şekil 4.36: 0,1 M Pirol çözeltisine 0,1 M $NaNO_2$ anyonu ilavesi ile kaplanmış Al elektrodun 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi.

PPy-karbonat ve PPy-nitrit sistemlerine göre kaplanmış alüminyumun korozyon hızı 0,1 M HCl çözeltisinde yaklaşık % 92 oranında azalmıştır.

Anyon ilavesi ile metal ara yüzeyinde ince bir tabaka oluştuğu düşünülmektedir. Bu tabakalar metal yüzeyinde var olan koruyucu Al_2O_3 tabakasının yanı sıra $Al_2(CO_3)_3$ ve $Al(NO_2)_3$ tabakalarıdır. Bundan dolayı PPy-karbonat ve PPy-nitrit sistemlerine göre kaplanmış alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisi içerisindeki korozyon akım yoğunluğunu azaltmış, buna bağlı olarak polarizasyon direnci artmıştır.



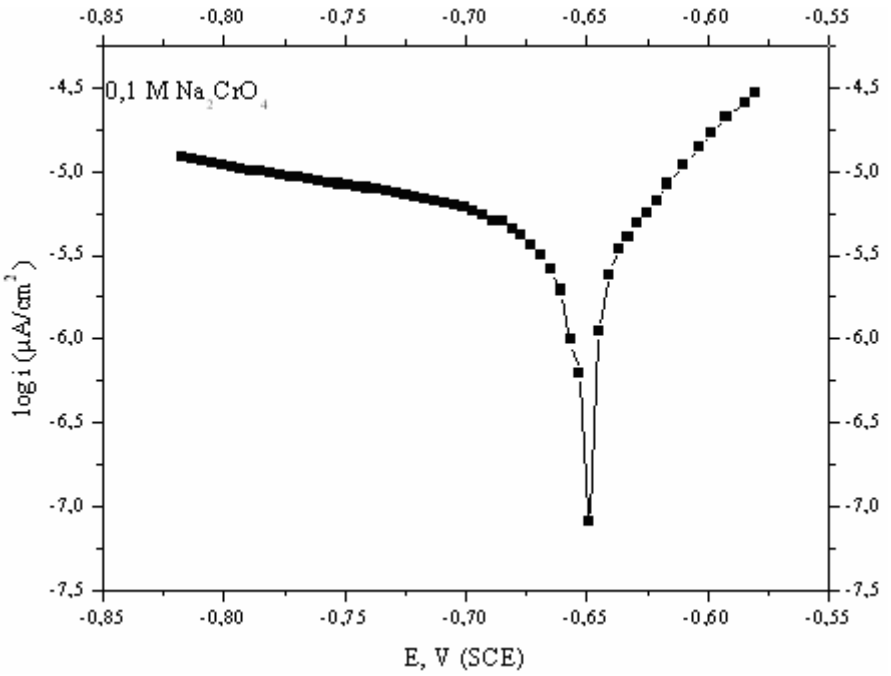
Şekil 4.37: 0,1 M Pirol çözeltisine 0,1 M Na_2SO_3 anyonu ilavesi ile kaplanmış Al elektrodun 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi.



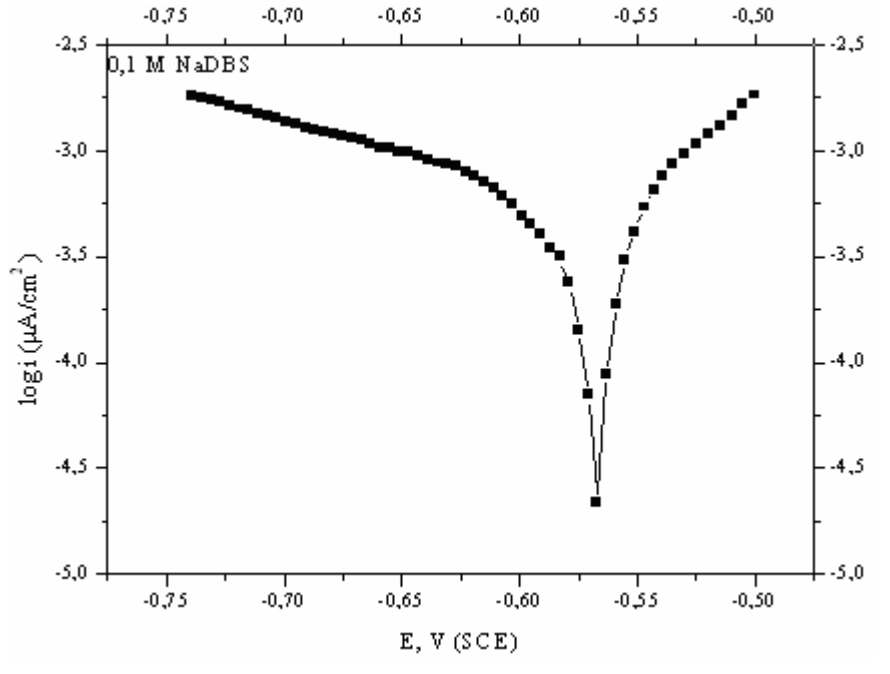
Şekil 4.38: 0,1 M Pirol çözeltisine 0,1 M Na_2SO_4 anyonu ilavesi ile kaplanmış Al elektrodun 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi.

Sülfit anyonu varlığında polipirol ile kaplanmış olan alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisindeki korozyon akım yoğunluğunu % 96 oranında azalttığı görülmektedir (Tablo 4.4). Ayrıca PPy-sülfat sistemine göre kaplanan alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisindeki korozyon akım yoğunluğunu % 97 oranında azalttığı görülmektedir (Tablo 4.4). Yani PPy-sülfit ve PPy-sülfat sistemleri 0,1 M HCl çözeltisinde alüminyumun korozyon hızını yaklaşık aynı oranda etki ederek engellemişlerdir.

Ayrıca PPy-sülfit ve PPy-sülfat sistemlerine göre kaplanan alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisindeki korozyon akım yoğunluğunu azaltmada PPy-karbonat ve PPy-nitrit sistemlerine göre daha etkili olmuştur (Tablo 4.4). Bu da alüminyum yüzeyine sülfit ve sülfat anyonları varlığında yapılan PPy kaplama sırasında yüzeyde oluşan $Al_2(SO_3)_3$ ve $Al_2(SO_4)_3$ tabakalarının $Al_2(CO_3)_3$ ve $Al(NO_2)_3$ tabakalarına göre daha karalı olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.39: 0,1 M Pirol çözeltisine 0,1 M Na_2CrO_4 anyonu ilavesi ile kaplanmış Al elektrodun 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi.



Şekil 4.40: 0,1 M Pirol çözeltisine 0,1 M NaDBS anyonu ilavesi ile kaplanmış Al elektrodun 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi.

0,1 M HCl'deki alüminyumun korozyon hızını azaltmada, CrO_4^{-2} anyonu içerisinde kaplanan alüminyumun diğer anyonlara göre daha etkili olduğu belirlenmiştir. Yani farklı anyon içeren ortamda PPy ile kaplanan alüminyumun 0,1 M HCl içerisindeki korozyon akım yoğunluğunu azaltmada en etkili anyon CrO_4^{-2} anyonudur. Ayrıca PPy-kromat sistemine göre kaplanan alüminyumun 0,1 M HCl içerisindeki polarizasyon direnci de en yüksek değerdedir. Yani en iyi korozyon inhibisyonu CrO_4^{-2} anyonu varlığında kaplanan alüminyum yüzeyinde elde edilmiştir. CrO_4^{-2} anyonu katodik inhibitör etkisi gösterdiğinden yüzeyde Cr_2O_3 tabakasının yanı sıra pirol radikal katyonları (PPy^+) ile $PPy^+CrO_4^{-2}$ tabakasını da oluşturarak alüminyum yüzeyini koruduğu düşünülmektedir.

PPy-DBS^- sistemine göre kaplanmış olan alüminyumun 0,1 M HCl içerisindeki korozyon hızını % 86 oranında azalttığı görülmektedir. DBS^- anyonunun alüminyum korozyonunu önlemede diğer anyonlar kadar etkin olmadığı görülmektedir. DBS^- anyonu gibi surfaktant moleküllerinin çözeltide misel oluşturarak metal yüzeyine yönelmeleri sonucu metal yüzeyinde iletken polimerin geçişini engelleyici bir kafes oluşturduğu düşünülmektedir. Böylece metal ara yüzeyinde çok ince bir tabaka oluşmuştur.

4.2.4. Okzalik asit içerisinde polianilin kaplanmış alüminyum elektrodun korozyon davranışları

0,1 M okzalik asit içerisinde PANI ile kaplanmış alüminyumun farklı anyon (0,1 M CO_3^{-2}, NO_2^-, SO_3^{-2}, SO_4^{-2}, CrO_4^{-2}, DBS^-) içeren ve içermeyen 0,1 M HCl çözeltisindeki korozyon davranışlarını araştırmak için potansiyostatik yöntem kullanılmıştır. Bu amaçla 0,1 M okzalik asit içerisinde PANI ile kaplanmış alüminyum elektrot için farklı anyon içeren ve içermeyen 0,1 M HCl çözeltilerinde yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri elde edilmiştir.

Okzalik asit içerisinde PANI ile kaplanmış alüminyumun CO_3^{-2}, NO_2^-, SO_3^{-2}, SO_4^{-2}, CrO_4^{-2}, DBS^- anyonlarını içeren ve içermeyen 0,1 M HCl asit çözeltilerindeki polarizasyon eğrileri sırasıyla Şekil 4.41, 4.42, 4.43, 4.44, 4.45, 4.46 ve 4.47'de verilmiştir. okzalat-PANI sistemine göre kaplanmış olan alüminyumun farklı anyon

içeren 0,1 M HCl içerisinde elde edilen polarizasyon eğrilerinden de görüldüğü gibi akım yoğunluğu katodik bölgeden (-0,80 V ile -0,70 V arasında) başlayarak denge potansiyellerine kadar azalmakta, denge potansiyelinden itibarende akım yoğunluğu anodik yönde (-0,60V ile -0,50V arasında) artmaktadır. Akım yoğunluğu kaplanmamış alüminyuma göre azalmaktadır. Korozyon potansiyelleri daha pozitif değerlere kaymıştır (Tablo 4.5).

Okzalik asit içerisinde PANI ile kaplanmış alüminyumun farklı anyon içeren ve içermeyen 0,1 M HCl çözeltilerinden elde edilen polarizasyon eğrilerinden belirlenen elektrokimyasal parametreler; korozyon akım yoğunluğu (Icorr), korozyon potansiyeli (Ecorr), polarizasyon direnci (Rp) ve % kaplama etkinlik değerleri Tablo 4.5'de verilmiştir.

Kaplamanın etkinliği aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır;

$$\text{Kaplamanın Etkinliği} = \frac{(Icorr)_{kaplanmamış} - (Icorr)_{kaplanmış}}{(Icorr)_{kaplanmamış}} \times 100 \qquad (4.7)$$

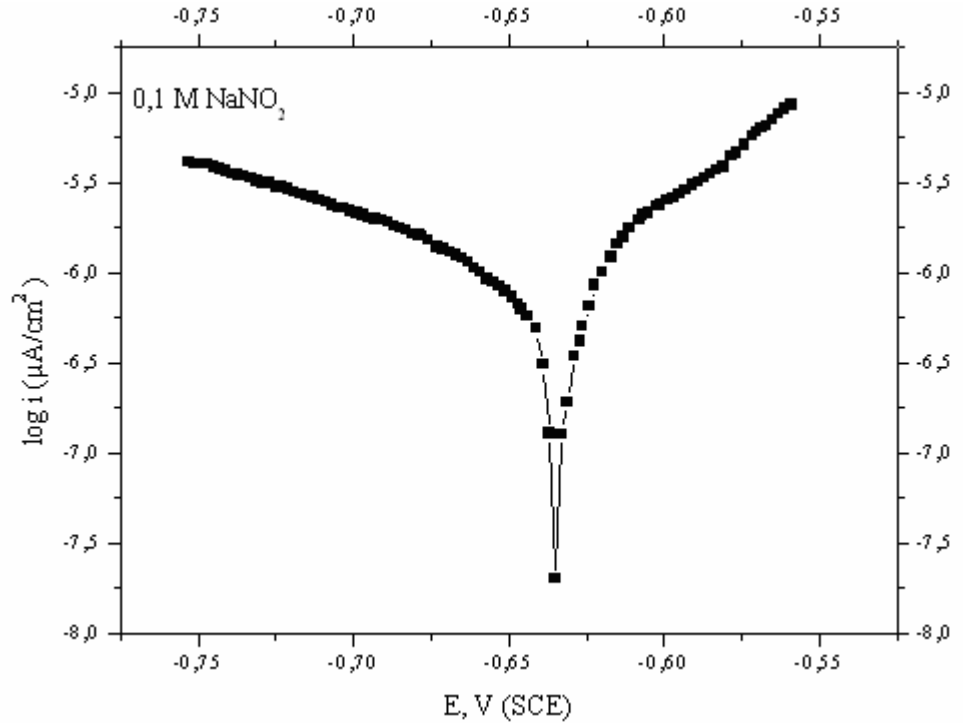
$(Icorr)_{kaplanmamış}$ = Kaplanmamış metalin korozyon akım yoğunluğu

$(Icorr)_{kaplanmış}$ = Kaplanmış metalin korozyon akım yoğunluğu

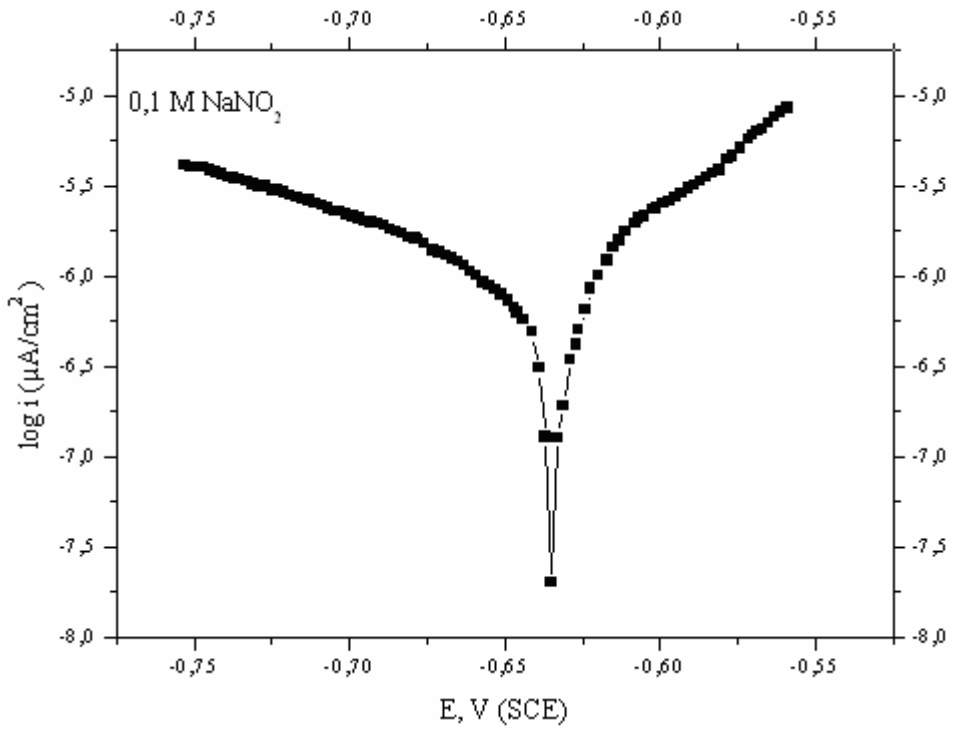
Tablo 4.5: 0,1 M $H_2C_2O_4$ içerisinde PANI kaplanmış alüminyuma ait elektrokimyasal parametreler

0,1 M Anilin için	Icorr($\mu A/cm^2$)	Ecorr(mV)	Rp(ohm)	% Kaplama etkinliği
0,1 M HCl	6,0	-645,8	5616,9	98,5
0,1 M HCl + 0,1 M Na_2CO_3	0,9	-622,2	43505,4	99,6
0,1 M HCl + 0,1 M $NaNO_2$	1,2	-638,4	15463,1	92,3
0,1 M HCl + 0,1 M Na_2SO_3	12,7	-572,3	1529,5	95,1
0,1 M HCl + 0,1 M Na_2SO_4	1,1	-674,9	19338,6	91,0
0,1 M HCl + 0,1 M Na_2CrO_4	0,13	-658,6	160951,5	78,3
0,1 M HCl + 0,1 M NaDBS	0,1	-659,2	209140,7	99,0

PANI kaplanmış alüminyumun tüm çözeltilerde elde edilen polarizasyon direnci (Rp), korozyon akım yoğunluğu ile ters orantılı olarak değişmektedir. Korozyon akım yoğunluğu en düşük olan DBS^- anyonu içeren çözeltilerde Rp en yüksek değerini (yani 209140,7 Ω) almıştır (Tablo 4.5). Korozyon potansiyellerinde sistematik bir değişim görülmemektedir (Tablo 4.5).



Şekil 4.41: 0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Anilin çözeltisinde kaplanmış Al elektrodun 0,1 M Na_2CO_3 anyonu içeren 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi.



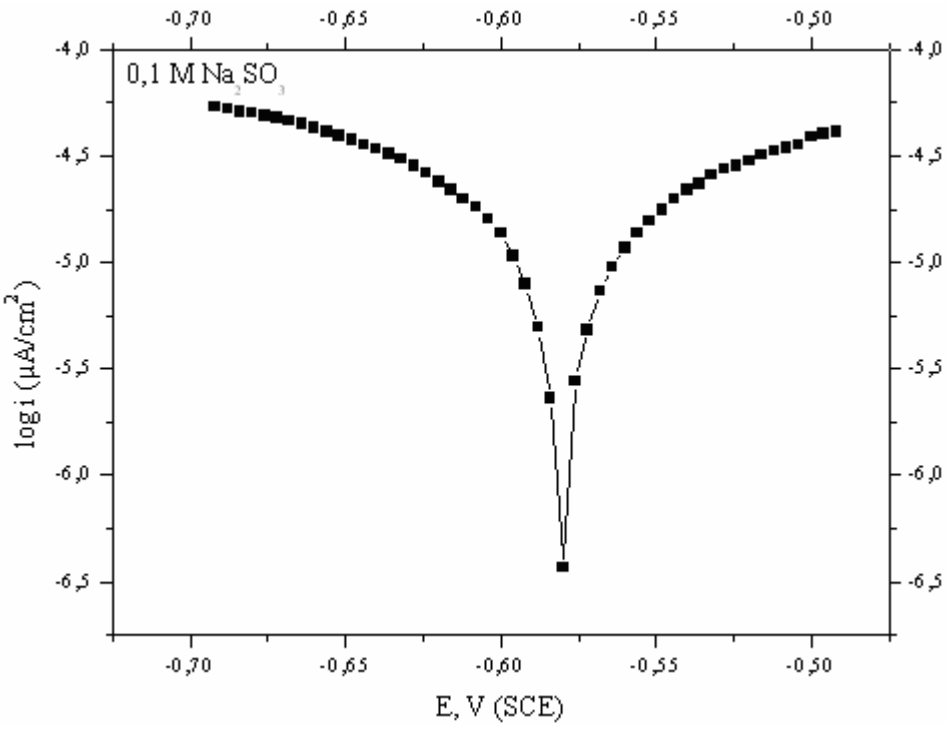
Şekil 4.42: 0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Anilin çözeltisinde kaplanmış Al elektrodun 0,1 M $NaNO_2$ anyonu içeren 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi.

Korozyon hızını önlemede alüminyumun okzalat-polianilin sistemine göre kaplanması etkili olmuştur. Ancak CrO_4^{-2} anyonu kaplanmamış alüminyumun korozyon hızını önlemede etkili olduğu için alüminyumun PANI ile kaplanması fazla bir etki yaratmamıştır. Okzalat-polianilin sistemine göre kaplanmış olan alüminyumun, CrO_4^{-2} anyonu içeren 0,1 M HCl çözeltisinde kaplama etkinliği % 78,3 iken, diğer anyonları içeren HCl çözeltisinde ise bu oran % 92-99 arasında değişmektedir. Aynı zamanda PANI kaplama anyon içermeyen 0,1 M HCl içerisinde de belirgin bir etki sağlamıştır. 0,1 M HCl içerisinde PANI kaplamanın etkinliği % 98,5 olarak belirlenmiştir (Tablo 4.5).

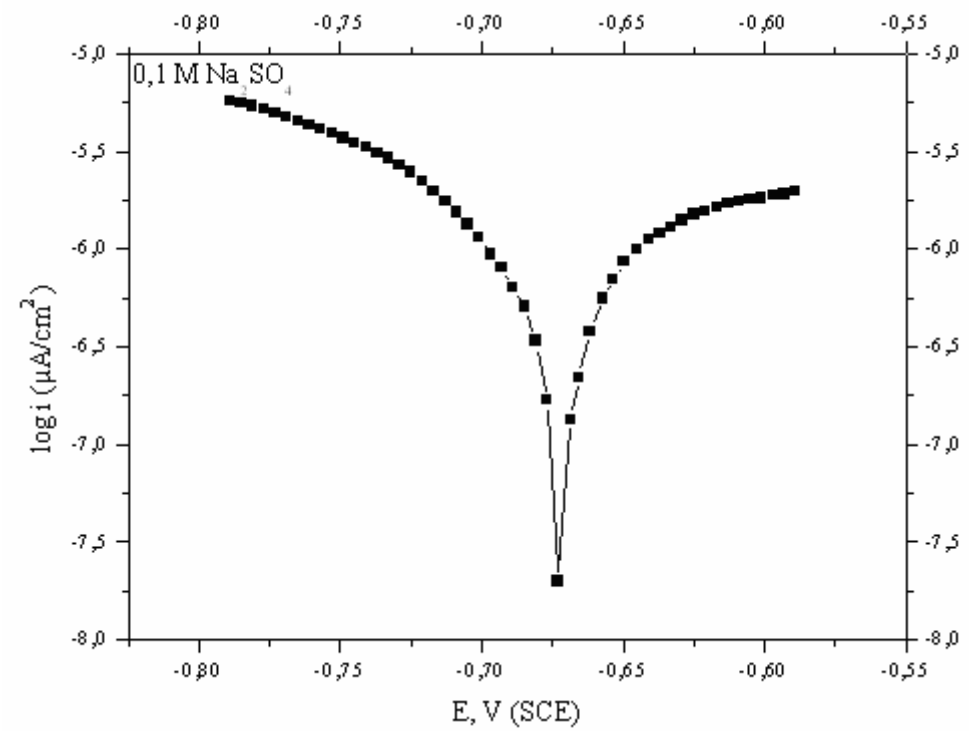
CO_3^{-2} anyonu içeren HCl çözeltisi kaplanmamış alüminyumun korozyon hızını önlemede % 96,9 oranında etkili olurken (Tablo 4.1), CO_3^{-2} anyonu içeren çözeltide PANI kaplama alüminyumun korozyon hızını % 99,6 oranında azaltmıştır (Tablo 4.5). Ayrıca diğer anyonlar ile kıyaslandığında CO_3^{-2} anyonu içeren HCl çözeltisi okzalat-PANI sistemine göre kaplanmış alüminyumun korozyon akım yoğunluğunu azaltmada en fazla etkiyi göstermiştir. Yani alüminyum yüzeyindeki PANI kaplama

klorür iyonlarının metal yüzeyine geçişini engelleyerek alüminyumun korozyonunu azaltmıştır.

NO_2^- anyonu kaplanmamış alüminyumun korozyon hızını azaltmada fazla etkili olmamışken (Tablo 4.1), alüminyumun okzalat-PANI sistemine göre kaplanması sonucu, NO_2^- anyonu içeren HCl çözeltisinde kaplamanın etkinliği % 92,3 oranında olmuştur (Tablo 4.1). Bu da alüminyumun korozyon hızını azaltmada, PANI kaplamanın etkin olduğunu göstermektedir.



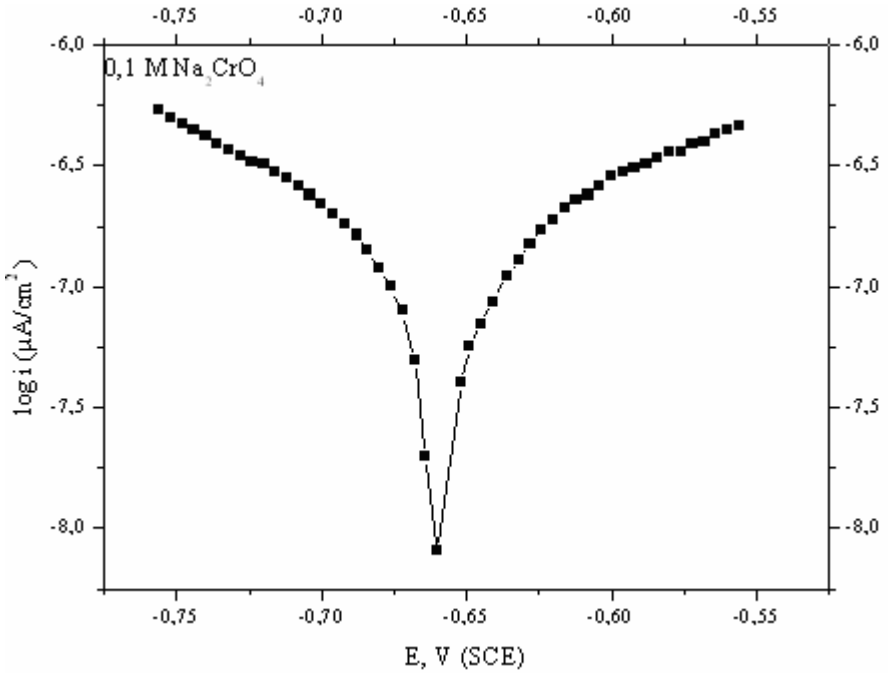
Şekil 4.43: 0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Anilin çözeltisinde kaplanmış Al elektrodun 0,1 M Na_2SO_3 anyonu içeren 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi.



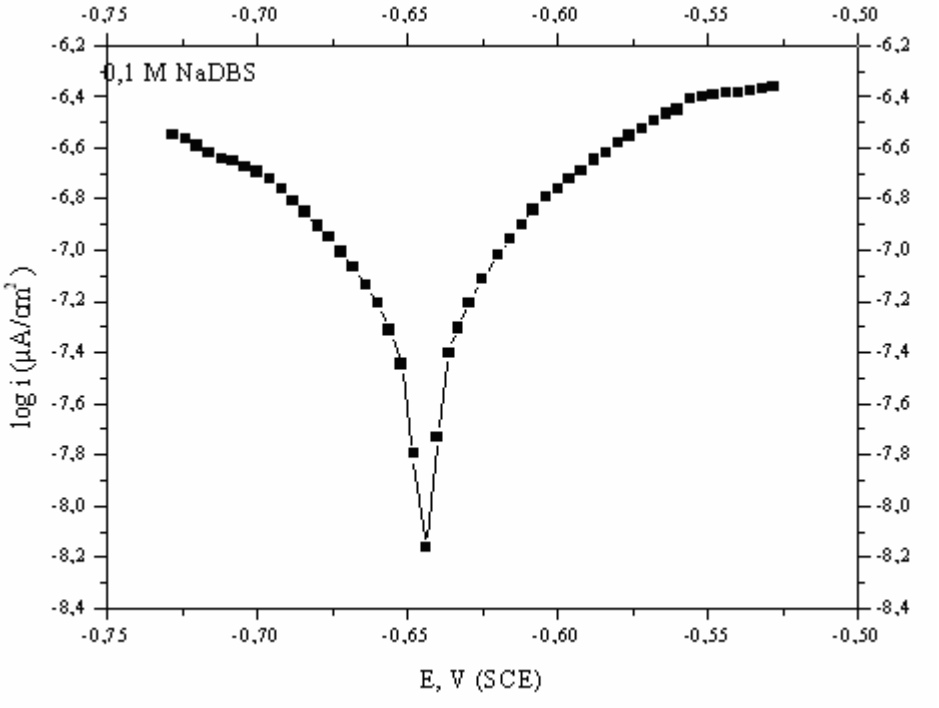
Şekil 4.44: 0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Anilin çözeltisinde kaplanmış Al elektrodun 0,1 M Na_2SO_4 anyonu içeren 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi.

Kaplanmamış alüminyumun korozyon hızını azaltmada SO_3^{-2} anyonu içeren HCl çözeltisinin fazla etkili olmadığı belirlenmişti (Tablo 4.1). Alüminyumun okzalat-PANI sistemine göre kaplanması sonucu SO_3^{-2} anyonu içeren HCl çözeltisinde korozyon hızına kaplamanın etkinliği % 95,1 olmuştur (Tablo 4.5). Yani SO_3^{-2} anyonundan ziyade, alüminyumun PANI kaplamanın etkin olduğu belirlenmiştir.

Kaplanmamış alüminyumun korozyon akım yoğunluğu SO_4^{-2} anyonu içeren HCl çözeltisinde azalarak bu anyon asidik ortamda % 96,08 oranında inhibisyon etkisi göstermiştir (Tablo 4.1). Alüminyum okzalik asit içerisinde PANI ile kaplandığında, SO_4^{-2} anyonu içeren HCl çözeltisinde PANI kaplama korozyon akım yoğunluğunu % 91 oranında azaltmıştır. Kaplanmamış alüminyumun SO_4^{-2} anyonu içeren HCl çözeltisindeki korozyon akım yoğunluğunu PANI kaplama, 12,2 μA/cm^2'den 1,1 μA/cm^2'e düşürmüştür. Buna göre PANI kaplama SO_4^{-2} anyonu içeren çözeltilerde de etkili olmuştur (Tablo 4.1 ve 4.5 kıyaslanmasında).

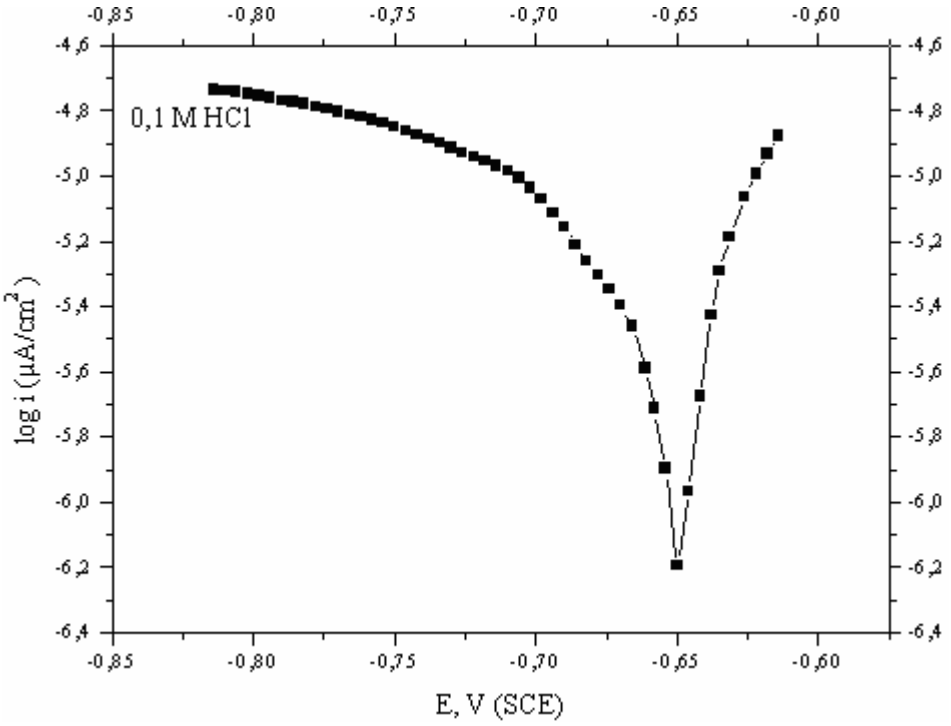


Şekil 4.45: 0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Anilin çözeltisinde kaplanmış Al elektrodun 0,1 M Na_2CrO_4 anyonu içeren 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi.



Şekil 4.46: 0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Anilin çözeltisinde kaplanmış Al elektrodun 0,1 M NaDBS anyonu içeren 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi.

CrO_4^{-2} ve DBS^- anyonlarını içeren 0,1 M HCl çözeltilerinde alüminyumun korozyon hızına PANI kaplamanın etkinliği sırasıyla % 78,3 ve % 99,0 oranında olmuştur (Tablo 4.5). CrO_4^{-2} anyonu kaplanmamış alüminyumun korozyon hızını azaltmada etkili olduğundan (Tablo 4.1), PANI kaplamanın fazla bir etkisi görülmemiştir. Yani CrO_4^{-2} anyonu kaplanmamış alüminyumun korozyon hızını azaltmada etkili olduğundan, PANI kaplama alüminyum yüzeyini korozyona karşı korumada fazla etkili olamamıştır (Tablo 4.5). Ancak DBS^- anyonu içeren 0,1 M HCl çözeltisinde PANI kaplama alüminyumun korozyon hızını azaltmada daha etkili olmuştur.



Şekil 4.47: 0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Anilin çözeltisinde kaplanmış Al elektrodun 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi.

0,1 M HCl içerisindeki PPy kaplamanın etkinliği % 82 olup, bu oran PANI kaplamada % 98,5'dir. Yani anyon içermeyen 0,1 M HCl içerisinde alüminyumun korozyon hızını azaltmada PANI kaplamanın PPy kaplamadan daha etkili olduğu görülmüştür (Tablo 4.1 ve 4.5 kıyaslandığında).

Okzalat-PANI sistemine göre yapılan kaplamanın farklı anyon içeren ve içermeyen 0,1 M HCl çözeltilerinde alüminyumun korozyon hızını azaltmada okzalat-PPy

sistemine göre daha etkili olduğu görülmüştür. Bu da alüminyum yüzeyinde yapışkan, örtücü polianilin filmin oluştuğunu, filmin tamir olma özelliğinin arttığını ve metali klorürlü ortamda iyi bir şekilde koruyup çukur korozyonunu engellediğini gösterir.

Sonuç olarak alüminyum yüzeyindeki iletken polianilin kaplamalar, oksidasyon şartlarında kaplamanın açılan yerlerinde bir taraftan oksijen indirgenme hızını arttırmak ve diğer taraftan anotlaşan yerlerde klorür yoğunlaşmasını sinerjik etki ile engelleyerek oksit oluşumunu arttırarak film çözünmesini engellemektedir. Bu olay kaplanmış yüzeyin korozyon direncinin en korozif ortamlarda bile giderek arttığını göstermektedir. Kaplamanın aşınan yerlerine klorür göçü sinerjik etkiyle azalmaktadır. Buna bağlı olarak polianilin filminin aşınan bölgelerinde oksijen indirgenmesi kolaylaşır ve dolayısıyla filmin tamiri hızlanır. Klorürlü ortamda korozyon hızının giderek azalması bu olaya bağlanabilir. Sinerjik etkiyle klorürün iletken polimer kaplamanın yükseltgenen bölgelerine yönlenmesi, metal hidroksi klorür oluşumunu azaltarak filmin çözünür hale gelmesini önlemektedir.

4.2.5. Okzalik asit içerisinde farklı anyonların ilavesi ile polianilin kaplanmış alüminyum elektrodun korozyon davranışları

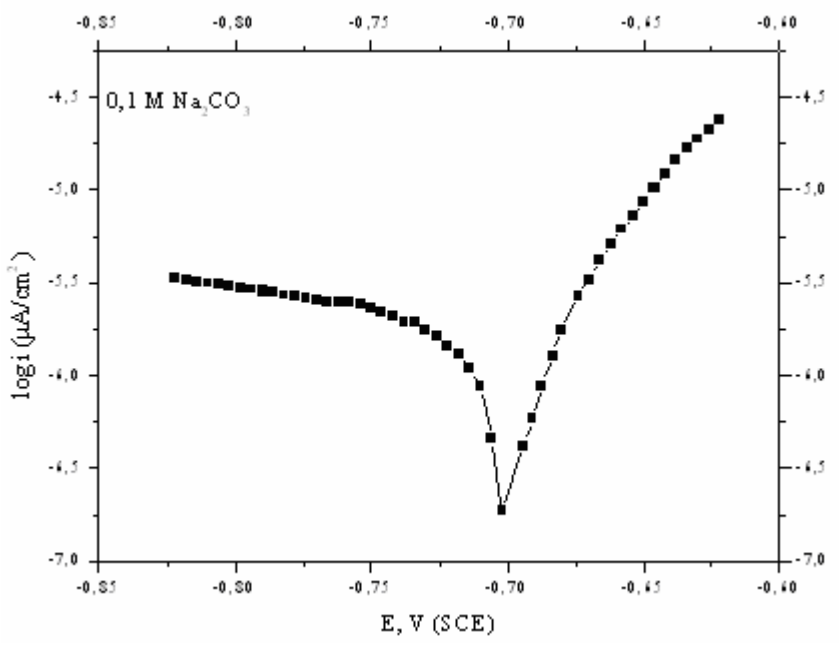
Farklı anyonları (CO_3^{-2} ,SO_3^{-2} ,SO_4^{-2} ,DBS^-) içeren okzalik asit içerisinde PANI kaplanmış alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisindeki korozyon davranışları potansiyostatik yöntem kullanılarak araştırılmıştır. Bunun için yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri elde edilmiştir.

CO_3^{-2}, SO_3^{-2}, SO_4^{-2} ve DBS^- anyonlarını içeren okzalik asit çözeltisinde PANI ile kaplanmış alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrileri sırasıyla Şekil 4.48, 4.49, 4.50 ve 4.51'de verilmiştir. Polarizasyon eğrilerinden de görüldüğü gibi akım yoğunluğu katodik bölgeden başlayarak denge potansiyellerine kadar azalmakta, denge potansiyelinden itibarende akım yoğunluğu anodik yönde artmaktadır. Akım yoğunluğu kaplanmamış alüminyuma göre azalmaktadır. Korozyon potansiyelleri daha pozitif değerlere kaymıştır (Tablo 4.6).

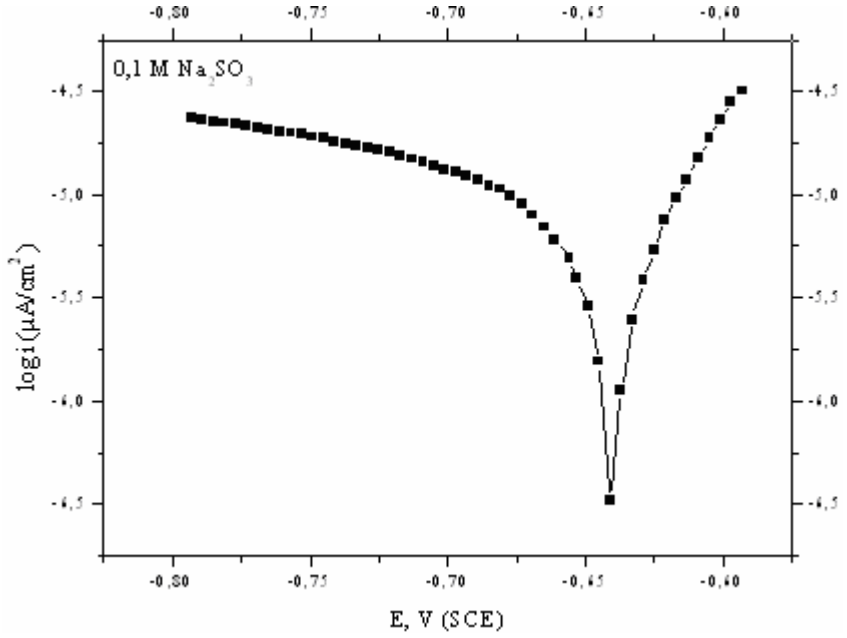
Farklı anyonların (CO_3^{-2} ,SO_3^{-2} ,SO_4^{-2} ,DBS^-) okzalik asit içerisine ilavesi ile PANI kaplanmış alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrilerinden belirlenen elektrokimyasal parametreler; korozyon akım yoğunluğu (Icorr), korozyon potansiyeli (Ecorr), polarizasyon direnci (Rp) ve % kaplama etkinlik değerleri Tablo 4.6 'de verilmiştir.

Tablo 4.6: 0,1 M $H_2C_2O_4$ içerisine farklı anyonların ilavesi ile PANI kaplanmış alüminyuma ait elektrokimyasal parametreler

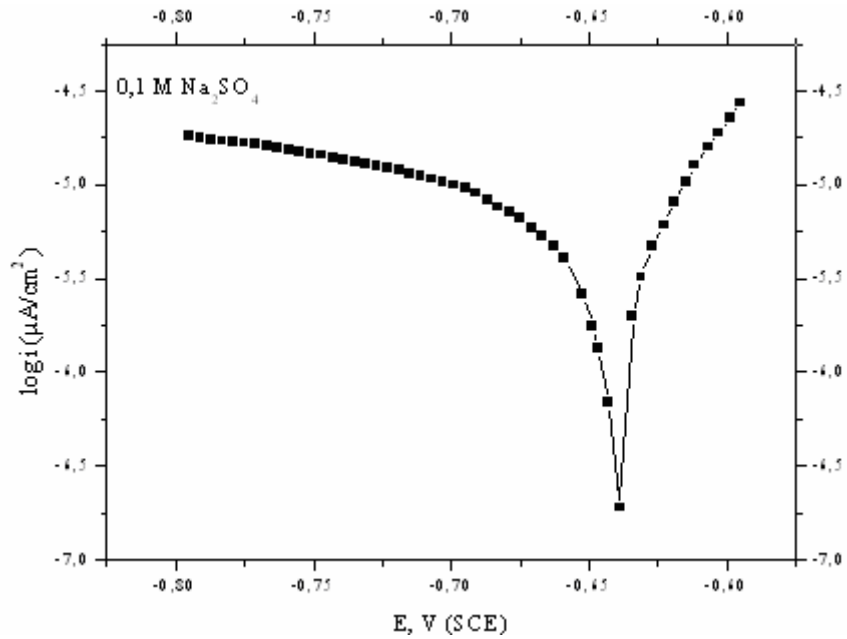
0,1 M Anilin için	Icorr($\mu A/cm^2$)	Ecorr(mV)	Rp(ohm)	% Kaplama etkinliği
0,1 M HCl (0,1 M Na_2CO_3)	2,8	-722,0	8534,8	99,28
0,1 M HCl (0,1 M Na_2SO_3)	7,1	-644,1	4651,7	98,18
0,1 M HCl (0,1 M Na_2SO_4)	5,4	-640,7	5830,1	98,62
0,1 M HCl (0,1 M NaDBS)	2,3	-635,7	12158,1	99,41



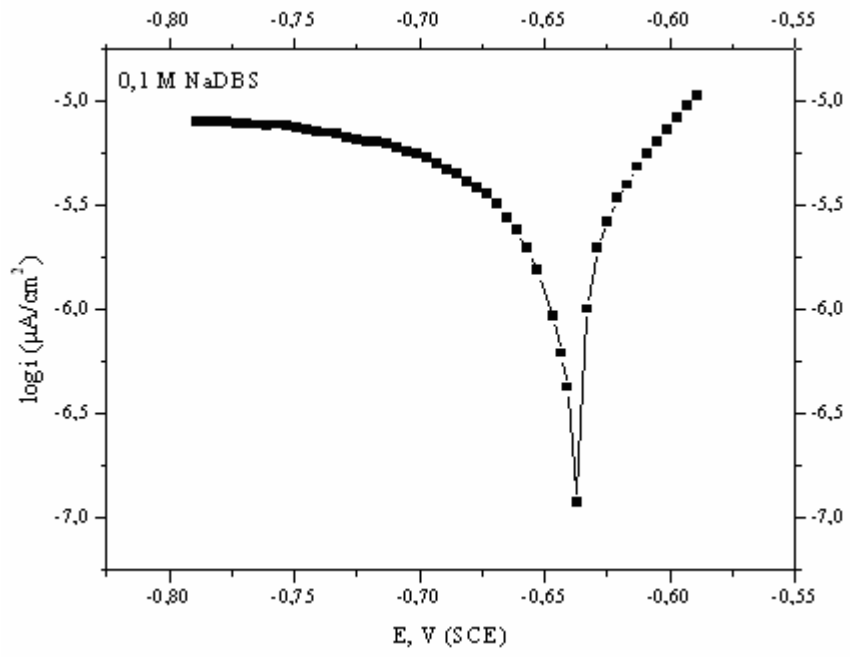
Şekil 4.48: 0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Anilin çözeltisine 0,1 M Na_2CO_3 anyonu ilavesi ile kaplanmış Al elektrodun 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi.



Şekil 4.49: 0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Anilin çözeltisine 0,1 M Na_2SO_3 anyonu ilavesi ile kaplanmış Al elektrodun 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi.



Şekil 4.50: 0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Anilin çözeltisine 0,1 M Na_2SO_4 anyonu ilavesi ile kaplanmış Al elektrodun 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi.



Şekil 4.51: 0,1 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Anilin çözeltisine 0,1 M NaDBS anyonu ilavesi ile kaplanmış Al elektrodun 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi.

Okzalat-anyon-PANI sistemine göre elde edilen eğrilerden de görüldüğü gibi akım yoğunluğu katodik bölgeden (yaklaşık -0,8 V) korozyon potansiyeline kadar azalmıştır. Korozyon potansiyelinden itibaren anodik bölgede akım yoğunluğu -0,60 V civarına kadar artmıştır. Korozyon potansiyeli -0,70 V ile -0,65 V aralığında değişmiştir.

SO_3^{-2} ve SO_4^{-2} anyonlarını içeren okzalik asit içerisinde PANI kaplanmış alüminyum, 0,1 M HCl çözeltisinde korozyon akım yoğunluğunu okzalat-sülfit-PPy sisteminde % 98,18 ve okzalat-sülfat-PPy sisteminde ise % 98,62 oranında azaltmıştır (Tablo 4.6).

Ayrıca okzalat-karbonat- PANI sistemi ile elde edilen kaplamanın alüminyumun korozyon hızını % 99,28 oranında azalttığı belirlenmiştir. Bu da okzalik asit içerisinde CO_3^{-2} anyonu varlığında yapılan polianilin kaplamanın SO_3^{-2} ve SO_4^{-2} anyonları varlığında oluşan kaplamalardan daha sıkı ve homojen olduğunu göstermektedir.

Okzalat-DBS^--PANI sistemiyle elde edilen kaplamanın 0,1 M HCl çözeltisinde alüminyumun korozyon hızını % 99,41 oranında azaltmıştır (Tablo 4.6). Çünkü okzalik asit varlığında oluşan $PANI^+$ iyonlarıyla DBS^- anyonları birleşerek metal yüzeyinde $PANI^+DBS^-$ tabakasını oluşturur. Böylece alüminyum yüzeyinde daha homojen ve sıkı bir polianilin tabakasının oluştuğu düşünülmektedir.

Okzalik asit içerisine farklı anyonların (CO_3^{-2}, SO_3^{-2}, SO_4^{-2}, DBS^-) ilavesi ile okzalat-PANI sistemine göre homojen ve daha sıkı polianilin kaplamalar elde edilmiştir. Bunu polarizasyon direnci ve % kaplama etkinlik değerlerinin daha yüksek değerlere ulaşmasıda doğrulamaktadır. Bu yüzden okzalat-anyon-PANI sistemi varlığında alüminyum yüzeyinde oluşan koruyucu oksit tabakaları homojen ve sıkı filmler olmaları nedeniyle aktif olan Cl^- iyonlarının metal yüzeyine geçişini azaltmaktadır.

0,1 M HCl çözeltisinde alüminyumun korozyon akım yoğunluğunu azaltmada okzalat-PPy ve okzalat-PANI sistemlerine göre okzalat-anyon-PPy ve okzalat-anyon-PANI sistemlerinin daha etkili olduğu görülmüştür. Bu da okzalat-anyon-PPy ve okzalat-anyon-PANI sistemleri varlığında alüminyum yüzeyinde oluşan oksit tabakaların okzalat-PPy ve okzalat-PANI sistemlerine göre daha homojen ve sıkı tabakalar olduğunu göstermektedir.

4.2.6. Farklı anyonlar içerisinde polianilin kaplanmış alüminyum elektrodun korozyon davranışları

Alüminyum farklı anyon (CO_3^{-2}, NO_2^-, SO_3^{-2}, SO_4^{-2}, CrO_4^{-2}, DBS^-) içerisinde PPy ile dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak kaplanmış ve 0,1 M HCl çözeltisindeki korozyon davranışları potansiyostatik yöntem kullanılarak araştırılmıştır. Yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri elde edilmiş ve korozyon davranışları incelenmiştir.

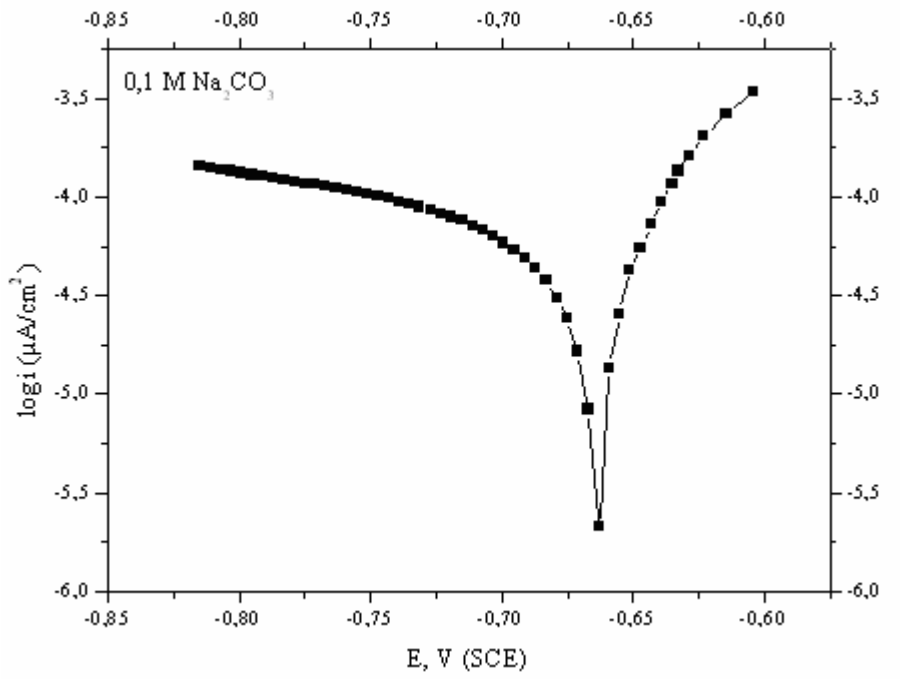
CO_3^{-2}, NO_2^-, SO_3^{-2}, SO_4^{-2}, CrO_4^{-2} ve DBS^- anyonlarını içeren PPy çözeltisinde kaplanmış alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrileri sırasıyla Şekil 4.52, 4.53, 4.54, 4.55, 4.56 ve 4.57'de verilmiştir.

Farklı anyon (CO_3^{-2}, NO_2^-, SO_3^{-2}, SO_4^{-2}, CrO_4^{-2}, DBS^-) içerisinde PANI ile kaplanmış alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisinde elde edilen yarı logaritmik akım potansiyel eğrilerinden de görüldüğü gibi akım yoğunluğu katodik bölgeden (-0,85 V ile -0,75 V arasında) başlayarak korozyon potansiyeline (-0,75 V ile -0,50 V arasında) kadar azalmaktadır. Korozyon potansiyelinden itibaren de anodik bölgede (-0,60 V ile -0,50 V arasında) akım yoğunluğu tekrar artmıştır. Akım yoğunluğu kaplanmamış alüminyuma göre azalmaktadır (Tablo 4.4). Anyon-PANI sistemine göre elde edilen polarizasyon eğrilerinden de görüldüğü gibi anodik ve katodik bölgelerdeki akım yoğunluğu azalmıştır.

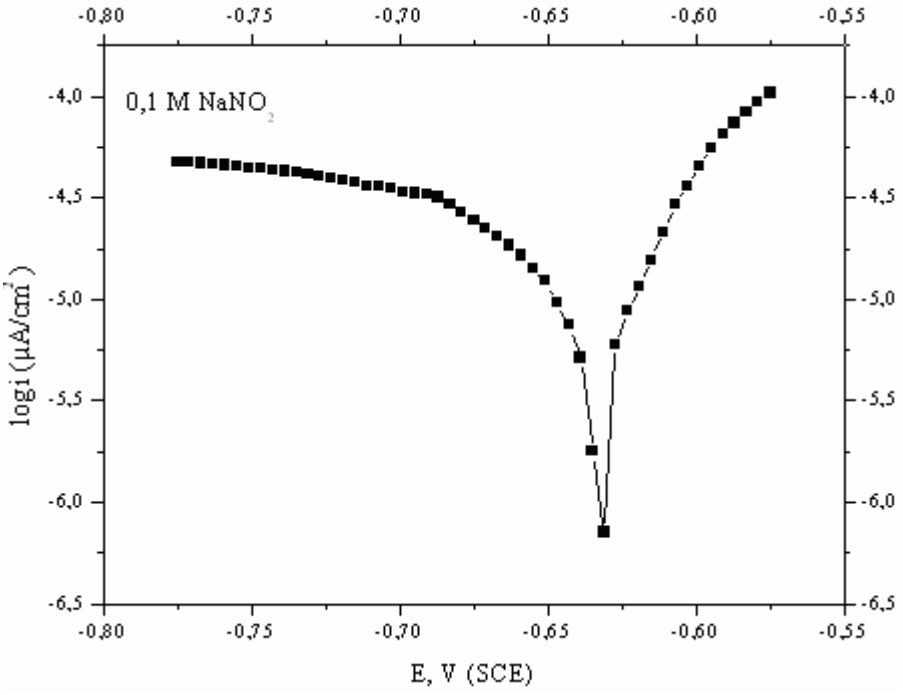
Farklı anyon içerisinde PANI ile kaplanmış alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrilerinden belirlenen elektrokimyasal parametreler; korozyon akım yoğunluğu (Icorr), korozyon potansiyeli (Ecorr), polarizasyon direnci (Rp) ve % kaplama etkinliği değerleri Tablo 4.7'de verilmiştir.

Tablo 4.7: Farklı anyon içerisinde PANI ile kaplanmış alüminyuma ait elektrokimyasal parametreler

0,1 M Anilin için	Icorr($\mu A/cm^2$)	Ecorr(mV)	Rp(ohm)	% Kaplama etkinliği
0,1 M HCl (0,1 M Na_2CO_3)	34,14	-667,178	1165,818	91,3
0,1 M HCl (0,1 M $NaNO_2$)	25,06	-639,768	1637,185	93,6
0,1 M HCl (0,1 M Na_2SO_3)	14,12	-625,443	2022	96,4
0,1 M HCl (0,1 M Na_2SO_4)	37,72	-578,93	936,566	90,4
0,1 M HCl (0,1 M Na_2CrO_4)	12,94	-747,472	2090,451	97
0,1 M HCl (0,1 M NaDBS)	39,79	-598,347	892,5	90

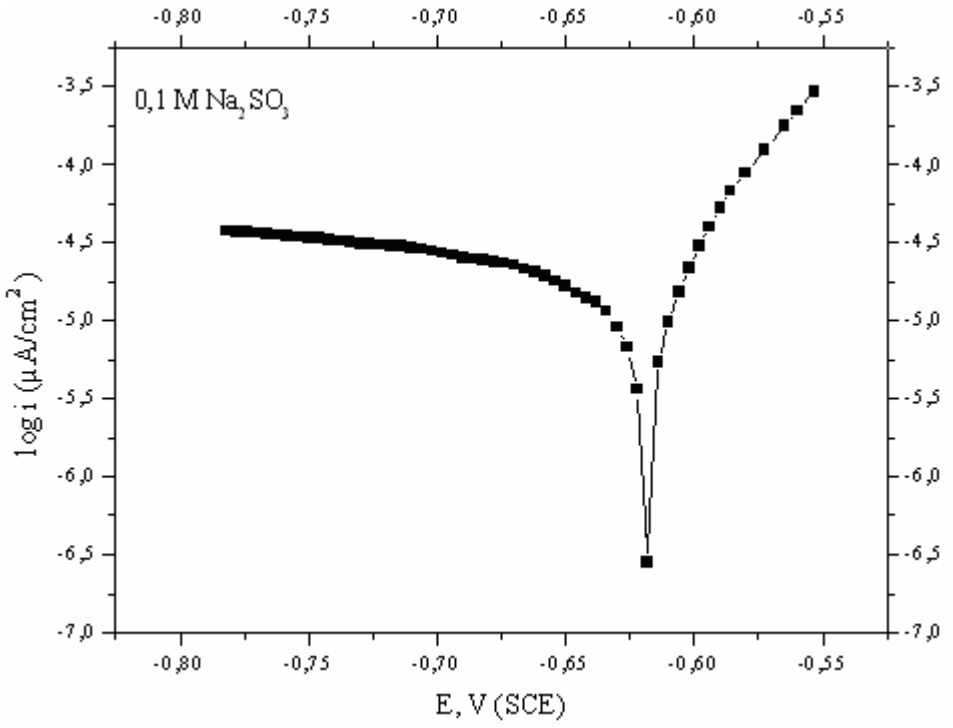


Şekil 4.52: 0,1 M Anilin çözeltisine 0,1 M Na_2CO_3 anyonu ilavesi ile kaplanmış Al elektrodun 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi.

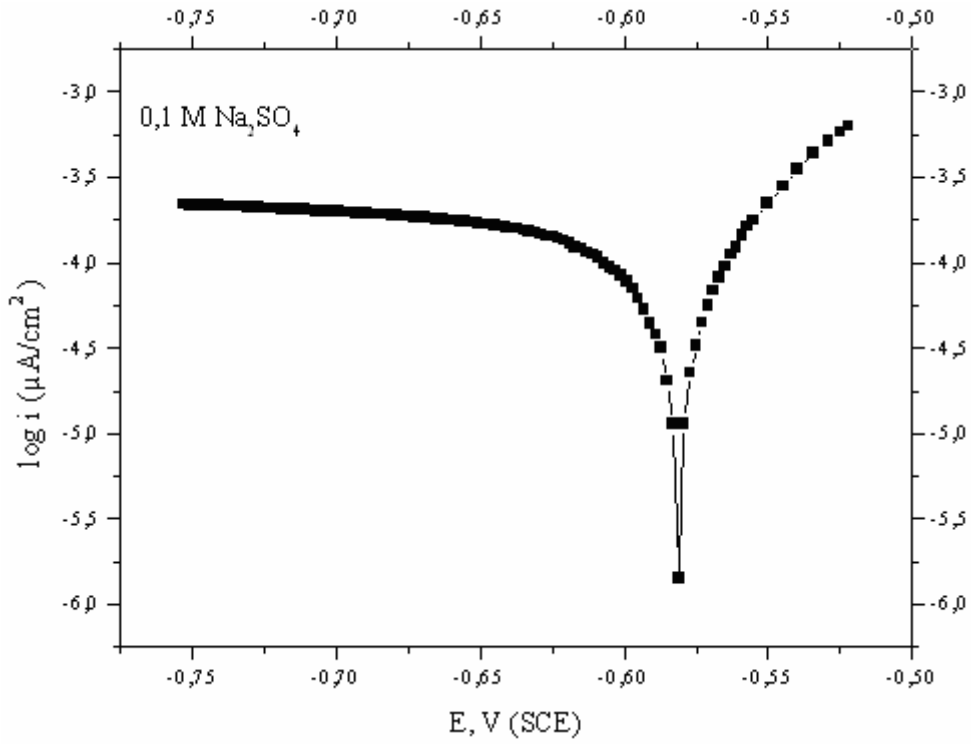


Şekil 4.53: 0,1 M Anilin çözeltisine 0,1 M $NaNO_2$ anyonu ilavesi ile kaplanmış Al elektrodun 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi.

PANI-karbonat ve PANI-nitrit sistemlerine göre kaplanmış alüminyumun korozyon hızı 0,1 M HCl çözeltisinde sırasıyla % 91,3 ve % 93,6 oranında azalmıştır (Tablo 4.7). Bu da alüminyum yüzeyinde oluşan PANI kaplamanın dışında yüzeyde oluştuğu düşünülen $Al_2(CO_3)_3$ ve $Al(NO_2)_3$ tabakalarının 0,1 M HCl çözeltisindeki korozyon akım yoğunluğunu azalttığı düşünülmektedir. Buna bağlı olarakta polarizasyon direnci artmıştır.



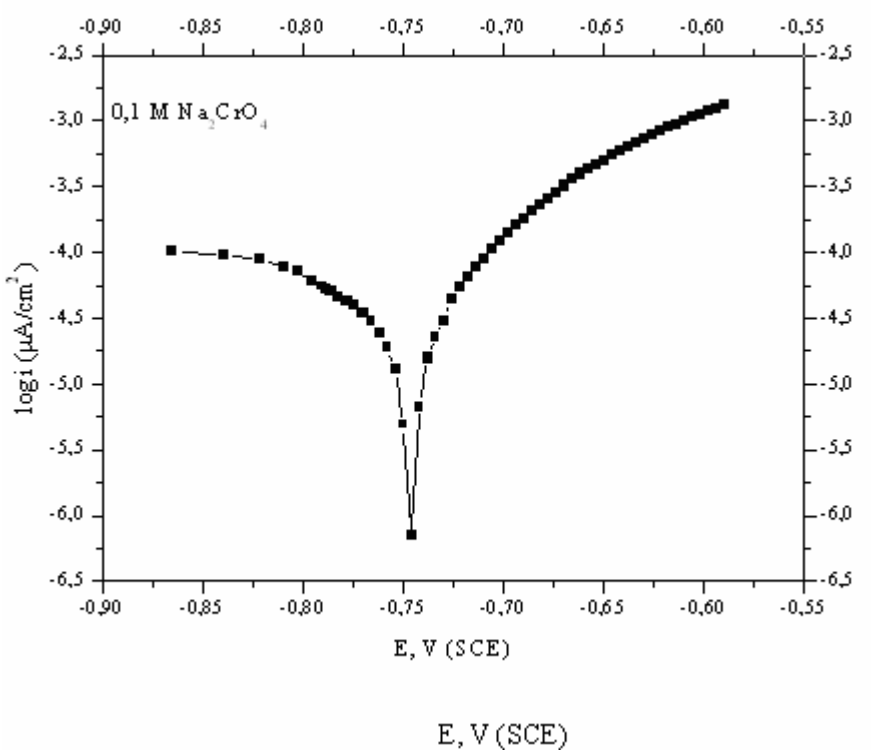
Şekil 4.54: 0,1 M Anilin çözeltisine 0,1 M Na_2SO_3 anyonu ilavesi ile kaplanmış Al elektrodun 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi.



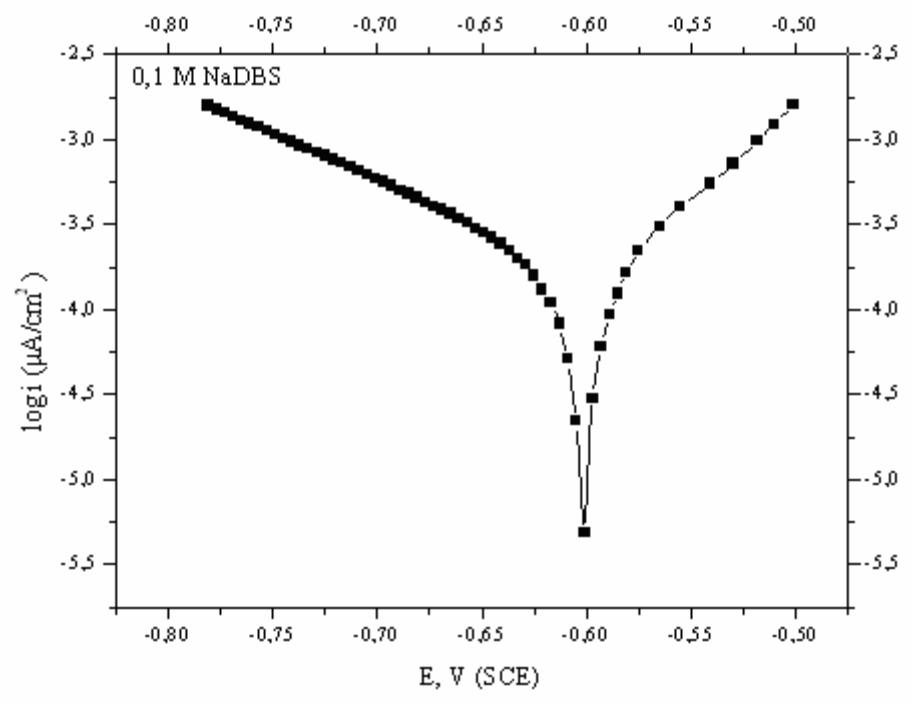
Şekil 4.55: 0,1 M Anilin çözeltisine 0,1 M Na_2SO_4 anyonu ilavesi ile kaplanmış Al elektrodun 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi.

Sülfit anyonu varlığında polianilin ile kaplanmış olan alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisindeki korozyon hızını azaltmada % 96,4 oranında etkili olduğu görülmektedir (Tablo 4.7). Ayrıca PANI-sülfit sistemine göre elde edilen kaplama alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisindeki korozyon akım yoğunluğunu azaltmada PANI-karbonat ve PANI-nitrit sistemlerine göre daha etkili olmuştur (Tablo 4.7). Bu da alüminyum yüzeyine sülfit anyonu varlığında yapılan PANI kaplamanın karbonat ve nitrit anyonları varlığında elde edilen kaplamaya göre daha sıkı ve kararlı olduğu düşünülmektedir. Ayrıca PANI-sülfat sistemine göre kaplanan alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisindeki korozyon akım yoğunluğunu %90,4 oranında azalttığı görülmektedir (Tablo 4.7).

PANI-sülfit ve PANI-sülfat sistemleri için elde edilen elektrokimyasal parametreler kıyaslandığında, PANI-sülfit sistemi için belirlenen % kaplama etkinlik değerlerinin PANI-sülfat sisteminden daha yüksek olduğu görülmektedir. Yani sülfit anyonunun anilin monomeri ile oluşturduğu film tabakası alüminyum yüzeyinde sülfat anyonu ile elde edilenden daha fazla kararlılık göstermiştir.



Şekil 4.56: 0,1 M Anilin çözeltisine 0,1 M Na_2CrO_4 anyonu ilavesi ile kaplanmış Al elektrodun 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi.



Şekil 4.57: 0,1 M Anilin çözeltisine 0,1 M NaDBS anyonu ilavesi ile kaplanmış Al elektrodun 0,1 M HCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi.

Farklı anyon içeren PANI çözeltileri içerisinde yapılan kaplamalarda 0,1 M HCl'deki alüminyumun korozyon hızını azaltmada, CrO_4^{-2} anyonu içerisinde kaplanan alüminyumun diğer anyonlara göre daha etkili olduğu belirlenmiştir (Tablo 4.7).

$PANI^+CrO_4^{-2}$ tabakasının diğer anyonların oluşturduğu $PANI^+A^-$ tabakasına göre daha kararlı olduğu düşünülmektedir.

$PANI^+DBS^-$ sistemlerine göre kaplanmış olan alüminyumun 0,1 M HCl içerisindeki korozyon hızını % 90 oranında azalttığı görülmektedir. DBS^- anyonunun alüminyum korozyonunu önlemede diğer anyonlar kadar etkili olmadığı görülmektedir. DBS^- anyonu çözeltide misel oluşturarak metal yüzeyinde iletken polimerin oluşumunu engelleyici bir kafes oluştumuştur. Bu da metal yüzeyine çökelmesi gereken polianilinin çözeltide kalmasına neden olmuştur. Böylece metal ara yüzeyinde çok ince bir tabaka oluşturmuştur. Ayrıca oluşan tabakanın diğer tabakalara göre daha kararsız olduğu düşünülmektedir. Bu sonucu dönüşümlü voltametri sonuçlarıda doğrulamaktadır.

BÖLÜM 5. SONUÇLAR

Farklı anyon (CO_3^{-2}, SO_3^{-2}, SO_4^{-2}, DBS^-) içeren ve içermeyen okzalik asit içerisinde, ayrıca sade anyon içeren ortamlarda elektrokimyasal olarak polipirol ve polianilin kaplanan alüminyumun korozyon davranışı farklı anyon içeren ve içermeyen 0,1 M HCl çözeltisinde potansiyostatik yöntem kullanılarak incelenmiştir. Buna göre elde edilen sonuçlar;

- Kaplanmamış alüminyumun korozyon akım yoğunluğunu CrO_4^{-2} anyonu % 99,8 oranında azaltmıştır.

- Okzalat-PPy sistemine göre elde edilen kaplamada alüminyum yüzeyinde siyah, homojen ve sıkı film tabakası elde edilmiştir. Okzalat-PANI sistemine göre elde edilen kaplamada ise alüminyum yüzeyinde şeffaf, homojen ve sıkı film tabakası elde edilmiştir. Okzalat-PANI sistemi ile elde edilen kaplama, okzalat-PPy sistemi ile elde edilen kaplamaya göre yüzeyde oluşan filmin daha homojen, yapışkan ve daha az poröz yapıya sahip olduğu deneysel sonuçlardan görülmektedir.

- NO_2^- ve SO_3^{-2} anyonu içeren 0,1 M HCl çözeltilerinde, okzalat-PPy kaplama en fazla etkinlik göstermiştir. NO_2^- anyonu içeren 0,1 M HCl çözeltisinde okzalat-PPy kaplama alüminyumun korozyon hızını % 88,1, SO_3^{-2} anyonu içeren çözeltilerde ise % 93,8 oranında azaltmıştır.

- Okzalat-PANI sistemine göre kaplanmış olan alüminyumun, CrO_4^{-2} anyonu içeren 0,1 M HCl içerisinde kaplama etkinliği % 86 iken, diğer anyonları içeren HCl çözeltisinde ise bu oran % 91-99 arasında değişmektedir. Buna göre CrO_4^{-2} anyonu içeren HCl çözeltisi içerisinde PANI kaplanmış alüminyumun kaplama etkinliği diğer anyonlara göre daha az etkili olduğu görülmüştür.

- Okzalat-anyon-PPy ve okzalat-anyon-PANI sistemlerine göre elde edilen kaplamalar 0,1 M HCl içerisindeki alüminyumun korozyon hızını azaltmada okzalat-PPy ve okzalat-PANI sistemlerine göre elde edilen kaplamalardan daha etkili olmuştur.

- 0,1 M HCl çözeltisinde alüminyumun korozyon akım yoğunluğu yani korozyon hızındaki azalma en fazla okzalat-DBS^--PPy sisteminde olup, % 99,9 oranındadır (Tablo 4.3). Bu da okzalat-DBS^--PPy sistemi ile elde edilen polipirol tabakanın oldukça homojen, sıkı ve kararlı bir tabaka oluşturduğunu göstermektedir. Ancak okzalat-DBS^--PANI sistemine göre elde edilen kaplamanın 0,1 M HCl çözeltisinde alüminyumun korozyon akım yoğunluğunu azaltmada okzalat-DBS^--PPy sistemi kadar etkili olmadığı belirlenmiştir (Tablo 4.5).

- 0,1 M HCl'deki alüminyumun korozyon hızını azaltmada, PPy-CrO_4^{-2} ve PANI-CrO_4^{-2} sistemleri ile kaplanan alüminyumun diğer anyonlara göre daha etkili olduğu belirlenmiştir.

Sonuç olarak, okzalik asit varlığında alüminyum yüzeyinde elektrokimyasal olarak sıkı, homojen ve kararlı polipirol ve polianilin filmler elde edilmiştir. Elde edilen PPy kaplamanın PANI kaplamaya göre daha kararlı ve koruyucu etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada özellikle DBS^- anyonu içeren okzalik asit içerisinde gerçekleştirilen PPy kaplamanın oldukça homojen, sıkı ve kararlı olduğu belirlenmiş, öyle ki bu kaplama alüminyumun 0,1 M HCl içindeki korozyonunu % 99,9 oranında azalttığı belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

[1] Ahmad, N. and MacDiarmid, A.G., "Inhibition of corrosion of steels with the exploitation of conducting polymers", ***Synthetic Metals,*** 78:103-110, (1996).

[2] Akundy, G.S., Iroh, O.J. "Polypyrrole coatings on aluminium – synthesis and characterization", ***Polymer Sci.*** 42:9665-9669, (2001).

[3] Beck, F., Michaelis, R., Schloten, F., Zinger, B., ***Electrochim. Acta***, C. A. 39, 229, (1994).

[4] Camalet, J. L., Lacroix, J. C., Aeiyach S., and Chane-Ching, K., Lacaze, P.-C., ***J. Electroanal. Chem.***, 416, 179, (1996).

[5] DeBerry, D.W., "Modification of the electrochemical and corrosion behaviour of stainless steel with an electro active coatings". ***J. Electrochem. Soc.,*** 132:1022 1034, (1985).

[6] Eppelboin I., Keddam M., Takenouti H., "Use of impedance measurements for the determination of the instant rate of metal corrosion", ***J. Appl. Electrochem. Soc.,*** 2:71-77 (1972).

[7] Erbil, M., Korozyon, (1985).

[8] Ferreira, C. A., Aeiyach,S., Aaron, J. J., Lacaze, P. –C. ***Electrochim. Acta***, 41, 1801, (1994).

[9] Francesschetti, D.R., Macdonald, J.R., "Small signal A-C response theory for electrochromic thin films", ***J. Electrochem. Soc.,*** 129:1754-1756, (1982).

[10] Glarum, S.H., Marshall, J.H., "An admittance study of the copper electrode", ***J. Electrochem. Soc.,*** 128:968-979, (1981).

[11] Isaacs, H.S., Virtanen, S., Ryan, M.P., Schmuh, P., Oblonsky, L.J., ***Electrochemica. Acta.*** 47, 3127, (2002).

[12] Kabasakaloğlu, M. "İletken Polimerler", ***Elektrokimya Kongresi***, Ç.Ü., Adana, 122-134, (2002).

[13] Karayünlü, S., "Polipirol/Sülfolanmış Melamin Formaldehit Filmlerin Elektrokimyasal Olarak Eldesi ve Karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, ***Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, İzmit, 4-40 (2002).

[14] Kinlen, P. J., Menon, V. and Ding, Y., “A Mechanistic investigation of polyaniline corrosion protection using the scanning reference electrode technique”, ***J. Electrochem. Soc.,*** 146 (10):3690-3695 (1999).

[15] Kinlen, P. J., Silverman D. C. and Jeffreys, C.R., “Corrosion protection using polyaniline coating formulation”, ***Synthetic Metals,*** 85:1237-1332, (1997).

[16] Kumar, D., Sharma, R.C., Advances in Conducting Polymers. ***Eur. Polym. J.***, Vol.34, No.8, 1053-1060, (1998).

[17] MacDiarmid, A.G., "Short Course on Conductive Polymers", ***Suny***, New Paltz. N.Y., 430:243-252, (1985).

[18] Mansfeld, F., Kendig M. W., Tsai S., "Recording and analysis of Ac impedance data for corrosion studies", ***Corrosion,*** 38, 478-580, (1982).

[19] Naoi K., Takeda M., Kano H., Sakokura M., Shimada A., "Simultenous electrochemical formation of Al_2O_3/ Polypyrrole layers(I): effect of electrolite anion in formation process" ***Electrochimica. Acta,*** 45:3413-3421, (2001).

[20] Nisancioğlu, K., Corrosion of aluminium alloys. ***Proceedings of ICAA3***, volume 3, 239-259. Trondheim, NTH and SINTEF, (1992).

[21] Ogurtsov, N.A., Pud, A.A., Kamarchik, P., Shapoval, G.S., “Corrosion inhibition of aluminum alloy in chloride mediums by undoped and doped forms of polyaniline”, ***Synthetic Metals,*** 143:43-47, (2004).

[22] Pourbaix, M., Atlas of electrochemical equilibrium in aqueous solution, ***NACE Cebelcor***, Huston, (1974).

[23] Saidman, S.B., “Influence of anion and pH on the electrochemical behaviour of polypyrrole synthesised in alkaline media”, ***Electrochemica. Acta.*** 48, 1719-1726 (2003).

[24] Saidman, S.B., Quinzani, O.V., “Characterisation of polypyrrole electrosynthesised on aluminium”, ***Electrochemica. Acta.*** 50, 127-134, (2004).

[25] Saidman S.B., Bessone J.B., "Electrochemical preparation and characterization of Polypyrrole on aluminium in aqueous solution", ***J. Electroanal. Chem.,*** 521:87-95, (2002).

[26] Sazou, D., and Georgolios, C., ***J. Electroanal. Chem.,*** 429, 81, (1997).

[27] Scamans, G.M., Hunter, J.A., Holroyd, N.J.H., Corrosion of aluminium-a New Approach, ***Proceedings of 8th International Light Metals Congress***, pages 699-705. Leoben-Wien, (1987).

[28] Schimizu, K., Furneaux, R.C., Thompson, G.E., Wood, G.C., Gotoh, A. and Kobayashi, K., On the nature of "easy paths" for the diffusion of oxygen in thermal oxide films on aluminium, Oxidation of aluminium, 35(5/6):427-439, (1991).

[29] Skotheim, A., Elsenbaumer, R.L., Reynolds, J.R., ***Handbook of Conducting Polymers***. Second Edition, USA. (1998).

[30] Sönmez, G., Saraç, A.S., Akrilamid Varlığında Pirol Oligomerlerinin Spektroelektrokimyası, ***İTÜ Dergisi*** / C, C;H:1, Sayı:1, 23-31, İstanbul, (2002).

[31] Weber, M.F., Schumacher, L.C., Dignam, M.J., "Effect of hydrogen on the dielectric and photoelectrochemical properties of sputtered TiO_2 films", ***J. Electrochem. Soc.***, 129:2022-2028, (1982).

[32] Yağan, A., Pekmez, N.Ö., Yildiz, A., "Electropolymerization of poly (N-methylaniline) on mild steel: Synthesis, characterization and corrosion protection", ***J. Electroanal. Chem.,*** 578:231-238, (2005).

[33] Zor, S., Yazıcı, B., Erbil, M., ***Turk J. Chemistry***., 18, 21-30, (1994).

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında İskenderun'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini İskenderun'da tamamladı. 1998 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne girdi. 2003 yılında mezun oldu. 2003 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı. IX. Uluslararası Korozyon Sempozyumunda yayınlanmış bir makalesi var.