KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİANİLİN VE POLİPİROL'ÜN KATYON KATKILAMA İLE FARKLI METALLER ÜZERİNE ELEKTROKİMYASAL SENTEZİ VE ANTİKOROZİF ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Hatice ÖZKAZANÇ

Anabilim Dalı: Kimya

Danışman: Prof. Dr. Sibel ZOR

KOCAELİ, 2012

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİANİLİN VE POLİPİROL'ÜN KATYON KATKILAMA İLE FARKLI METALLER ÜZERİNE ELEKTROKİMYASAL SENTEZİ VE ANTİKOROZİF ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Hatice ÖZKAZANÇ

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 20 ARALIK 2011

Tezin Savunulduğu Tarih: 10 ŞUBAT 2012

Tez Danışmanı
Prof.Dr. Sibel ZOR
(.....)

Üye
Prof.Dr. Birgül YAZICI
(.....)

Üye
Prof.Dr. Ayşe Nilgün AKIN
(.....)

Üye
Doç.Dr. Nalan TEKİN
(.....)

Üye
Yrd.Doç.Dr. Ümüt AY
(.....)

KOCAELİ, 2012

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Korozyon, metalik malzemelerin fiziksel, kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda aşınmasıdır. Korozyonun, ekonomi, çevre ve insan sağlığı başta olmak üzere birçok zararları vardır. Korozyonun sebep olduğu zararlardan kaçınabilmek için metallerin korozyondan korunması oldukça önemlidir. Metallerin korozyon hızını yavaşlatmak amacıyla metal yüzeylerine fosfatlama ve kromatlama gibi işlemler uygulanmaktadır. Ancak bu malzemelerin kanserojen etkileri nedeniyle birçok ülkede kullanımı yasaklanmıştır. Bu nedenle metal yüzeylerini korozyondan korumak amacıyla çevreye zararsız ve ucuz yöntemler araştırılmaktadır. Bu yöndeki araştırmalarda metallerin iletken polimerlerle kaplanması üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır.

Bu çalışmada endüstride çok kullanım alanı olan alüminyum ve bakırı korozyondan korumak amacıyla metal yüzeyleri elektrokimyasal yöntemle polipirol ve polianilin ile kaplanarak korozyon koruma davranışları incelenmiştir. Ayrıca metal yüzeylerinde oluşturulan bu polimerlerin korozyon dirençlerini arttırmak amacıyla bu polimerlere metal katkılanarak kompozit kaplamalar elde edilmiş ve bu kaplamaların korozyon koruma davranışları araştırılmıştır.

Bu çalışma süresince beni yönlendiren, görüş ve bilgisinden büyük ölçüde yararlandığım değerli Danışman Hocam Prof. Dr. Sibel ZOR'a (KOÜ.F.E.F) sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımda laboratuarlarında bulunan SEM cihazından yararlanma imkanı sağlayan KOÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr. Muzaffer ZEREN'e, Uzm. Yük. Müh. Serap GÜMÜŞ, Yrd. Doç. Dr. Ş.Hakan ATAPEK'e ve arkadaşlarım Berat KEMAL ve Ömer Ferkan KEMİK'e teşekkür ederim.

Ayrıca doktora eğitimim süresince yardımlarını ve desteğini benden esirgemeyen sevgili eşim Ersel ÖZKAZANÇ'a teşekkür ederim.

Bu tez Kocaeli Üniversitesi Araştırma fonu tarafından (FBE 08-29 Nolu proje) desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ vi
TABLOLAR DİZİNİ xii
SEMBOLLER xiv
ÖZET xv
ABSTRACT xvi
1. GİRİŞ 1
2. KOROZYON ve ÖNEMİ 4
2.1. Korozyonun Termodinamiği 5
2.2. Korozyonun Elektrokimyası 7
2.3. Korozyona Karşı Korunma Yöntemleri 9
2.3.1. Malzeme seçimi 9
2.3.2. Dolayın değiştirilmesi 10
2.3.3. Dizayn 10
2.3.4. Metal yüzeylerin ön işlemi 10
2.3.5. Kaplamalar 10
2.3.6. Anodik koruma 11
2.3.7. Katodik koruma 11
2.3.8. İnhibitörler 12
2.3.8.1. Anodik inhibitörler 12
2.3.8.2. Katodik inhibitörler 13
2.3.8.3. Adsorpsiyon inhibitörleri (iki yanlı etkiyen inhibitörler) 13
2.3.8.4. Karma inhibitörler 13
2.4. Alüminyumun Sulu Çözeltilerdeki Korozyonu 14
2.4.1. Alüminyum-su sistemi için potansiyel-pH diyagramı 18
2.5. Bakır ve Sulu Çözeltilerdeki Korozyonu 20
2.6. Korozyon Çalışmalarında Kullanılan Elektrokimyasal Yöntemler 23
2.6.1. Potansiyodinamik yöntem 23
2.6.2. Galvanostatik yöntem 24
2.6.3. Potansiyostatik yöntem 24
2.6.4. Kronoamperometri 24
2.6.5. Kronopotansiyometri 26
2.6.6. Dönüşümlü voltametri 26
2.6.7. Tafel polarizasyon yöntemi 29
2.6.8. Çizgisel polarizasyon (polarizasyon direnci) yöntemi 30
2.6.9. Empedans spektroskopisi 32
2.6.10. Galvanik eşleşme 34
3. İLETKEN POLİMERLER 35
3.1. İletken Polimerlerin Sentezi 37
3.2. İletken Polimerlerin Uygulama Alanları 41
3.3. İletken Polimerlerde Katkılama 43
3.3.1. Polipirol'ün katkılanması 47

3.3.2. Polianilin'in katkılanması 49
3.4. Pirol ve Elektrokimyasal Polimerizasyonu 50
3.5. Anilinin Elektrokimyasal Polimerizasyonu 53
3.6. İletken Polimer Kaplamaların Korozyon Koruma Mekanizmaları 58
3.7. İletken Polimer Kaplamaların Korozyon Çalışmalarında Kullanılması 59
4. MATERYAL VE METOD 65
4.1. Materyal 65
4.2. Metod 66
5. BULGULAR VE TARTIŞMA 70
5.1. Alüminyum Yüzeyinde Polipirol Kaplama Çalışmaları 70
5.1.1. Alüminyum elektrot yüzeyinde oluşan PPy tabakasına elektrokimyasal yöntemle farklı metal katyonlarının katkılanması 75
5.1.1.1. Al | PPy üzerine bakır katkılanması 75
5.1.1.2. Al | PPy üzerine çinko katkılanması 77
5.1.1.3. Al | PPy üzerine demir katkılanması 78
5.1.1.4. Al | PPy üzerine nikel katkılanması 80
5.1.2. Alüminyum üzerinde oluşturulan PPy ve PPy|metal kompozitlerinin potansiyodinamik polarizasyon ölçüm sonuçları 82
5.1.3. Alüminyum üzerinde oluşturulan PPy ve PPy|metal kompozitlerinin kronoamperometrik ölçüm sonuçları 86
5.1.4. Alüminyum üzerinde oluşturulan PPy ve PPy|metal kompozitlerinin AC empedans ölçümleri sonuçları 90
5.1.4.1. Kaplanmamış ve PPy kaplı alüminyum elektrot için zamana bağlı empedans sonuçları 91
5.1.4.2. Al|PPy|Cu kompozitlerinin empedans ölçüm sonuçları 93
5.1.4.3. Al|PPy|Zn kompozitleri için empedans ölçüm sonuçları 96
5.1.4.4. Al|PPy|Fe kompozitleri için empedans ölçüm sonuçları 98
5.1.4.5. Al|PPy|Ni kompozitleri için empedans ölçüm sonuçları 100
5.1.5. Alüminyum yüzeyinde oluşturulan PPy ve PPy |metal kompozitlerinin SEM çalışmaları 104
5.2. Alüminyum Yüzeyinde Polianilin Kaplama Çalışmaları 108
5.2.1. Alüminyum elektrot yüzeyinde oluşan PANi tabakasına elektrokimyasal yöntemle farklı metal katyon katkılanması 111
5.2.1.1. Al | PANi üzerine bakır katkılanması 111
5.2.1.2. Al | PANi üzerine çinko katkılanması 113
5.2.1.3. Al | PANi üzerine demir katkılanması 114
5.2.1.4. Al | PANi üzerine nikel katkılanması 116
5.2.2. Alüminyum üzerinde oluşturulan PANi ve PANi|metal kompozitlerinin potansiyodinamik polarizasyon ölçüm sonuçları 117
5.2.3. Alüminyum üzerinde oluşturulan PANi ve PANi|metal kompozitlerinin kronoamperometrik ölçüm sonuçları 122
5.2.4. Alüminyum üzerinde oluşturulan PANi ve PANi|metal kompozitlerinin AC impedans ölçüm sonuçları 125
5.2.4.1. Kaplanmamış ve PANi kaplı alüminyum elektrot için zamana bağlı empedans sonuçları 126
5.2.4.2. Al|PANi|Cu kompozitleri için empedans ölçüm sonuçları 128

5.2.4.3. Al|PANi|Zn kompozitleri için empedans ölçüm sonuçları 130
5.2.4.4. Al|PANi|Fe kompozitleri için empedans ölçüm sonuçları 133
5.2.4.5. Al|PANi|Ni kompozitleri için empedans ölçüm sonuçları 135
5.2.5. Alüminyum yüzeyinde oluşturulan PANi ve PANi |metal kompozitlerinin SEM çalışmaları 137
5.3. Bakır Yüzeyinde Polipirol Kaplama Çalışmaları 140
5.3.1. Bakır elektrot yüzeyinde oluşan PPy tabakasına elektrokimyasal yöntemle farklı metal katyonlarının katkılanması 144
5.3.1.1. Cu(pasive) | PPy üzerine bakır katkılanması 144
5.3.1.2. Cu(pasive) | PPy üzerine çinko katkılanması 146
5.3.1.3. Cu(pasive) | PPy üzerine demir katkılanması 147
5.3.1.4. Cu(pasive) | PPy üzerine nikel katkılanması 149
5.3.2. Pasive edilen bakır üzerinde oluşturulan PPy ve PPy|metal kompozitlerinin anodik polarizasyon ölçüm sonuçları 151
5.3.3. Pasive edilen bakır üzerinde oluşturulan PPy ve PPy|metal kompozitlerinin kronoamperometrik ölçüm sonuçları 157
5.3.4. Pasive edilen bakır üzerinde oluşturulan PPy ve PPy|metal kompozitlerinin AC empedans ölçümleri sonuçları 162
5.3.4.1. Kaplanmamış ve PPy kaplı bakır elektrot için empedans sonuçları 163
5.3.4.2. Cu(pasive)|PPy|Cu kompozitleri için empedans ölçüm sonuçları 168
5.3.4.3. Cu(pasive)|PPy|Zn kompozitleri için empedans ölçüm sonuçları 171
5.3.4.4. Cu(pasive)|PPy|Fe kompozitleri için empedans ölçüm sonuçları 174
5.3.4.5. Cu(pasive)|PPy|Ni kompozitleri için empedans ölçüm sonuçları 176
5.3.5. Pasive edilen bakır yüzeyinde oluşturulan PPy ve PPy |metal kompozitlerinin SEM çalışmaları 180
5.4. Bakır Yüzeyinde Polianilin Kaplama Çalışmaları 184
5.4.1. Bakır elektrot yüzeyinde oluşan PANi tabakasına elektrokimyasal yöntemle farklı metal katyonlarının katkılanması 186
5.4.1.1. Cu(pasive) | PANi üzerine bakır katkılanması 186
5.4.1.2. Cu(pasive) | PANi üzerine çinko katkılanması 187
5.4.1.3. Cu(pasive) | PANi üzerine demir katkılanması 189
5.4.1.4. Cu(pasive) | PANi üzerine nikel katkılanması 190
5.4.2. Pasive edilen bakır üzerinde oluşturulan PANi ve PANi|metal kompozitlerinin anodik polarizasyon ölçüm sonuçları 192
5.4.3. Pasive edilen bakır üzerinde oluşturulan PANi ve PANi|metal kompozitlerinin kronoamperometrik ölçüm sonuçları 197
5.4.4. Pasive edilen bakır üzerinde oluşturulan PANi ve PANi|metal kompozitlerinin AC empedans ölçümleri sonuçları 201
5.4.4.1. Pasive edilen bakır ve PANi kaplı bakır elektrot için zamana bağlı empedans sonuçları 202
5.4.4.2. Cu(pasive)|PANi|Cu kompozitlerinin empedans ölçüm sonuçları 206
5.4.4.3. Cu(pasive)|PANi|Zn kompozitlerinin empedans ölçüm sonuçları 209
5.4.4.4. Cu(pasive)|PANi|Fe kompozitlerinin empedans ölçüm sonuçları 212
5.4.4.5. Cu(pasive)|PANi|Ni kompozitlerinin empedans ölçüm sonuçları 215
5.4.5. Pasive edilen bakır yüzeyinde oluşturulan PANi ve PANi |metal kompozitlerinin SEM çalışmaları 218
6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER 223

6.1. Alüminyum Üzerinde Oluşturulan PPy, PPy|Metal Kompozitleri, PANi ve PANi|Metal Kompozitlerinin Korozyon Koruma Davranışı 223
6.2. Bakır Üzerinde Oluşturulan PPy, PPy|Metal Kompozitleri, PANi ve PANi|Metal Kompozitlerinin Korozyon Koruma Davranışı 229
KAYNAKLAR 236
KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER 244
ÖZGEÇMİŞ 246

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2. 1: Metal korozyonun şematik gösterimi. 8
Şekil 2. 2: HCl ortamında metalin korozyonu sırasında gerçekleşen elektrokimyasal olaylar 15
Şekil 2. 3: Alüminyum yüzeyinde çukurcuk büyümesinin elektrokimyasal mekanizması 17
Şekil 2. 4: 25°C'de Al için Pourbaix diyagramı 19
Şekil 2. 5: Bakırın korozyon koruması için kullanılan korozyon inhibitörleri; a) 1H Benzotriazol, b) 3-Amino-1,2,4-triazol 20
Şekil 2. 6: 25°C'de Cu için Pourbaix diyagramı 22
Şekil 2. 7: Kronoamperometride (a) potansiyel–zaman ve (b) akım-zaman ilişkisi 25
Şekil 2. 8: Potansiyel-Zaman grafiği. 27
Şekil 2. 9: Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri. 30
Şekil 2. 10: Polarizasyon direnç yöntemiyle korozyon hızı belirlenmesinde akım potansiyel eğrisi. 32
Şekil 2. 11: Nyquist diyagramı. 33
Şekil 3. 1: Bazı iletken polimerlerin yapıları 36
Şekil 3. 2: Bazı monomerlerin ve iletken polimerlerin doygun kalomel elektrot kullanıldığındaki yükseltgenme potansiyelleri 39
Şekil 3. 3: İletken polimerlerin fonksiyonel özellikleri ve uygulama alanları 41
Şekil 3. 4: Cis-poliasetilen 44
Şekil 3. 5: Trans-poliasetilen. 44
Şekil 3. 6: Polipirol'ün p-tipi katkılanmasında yüklü polikatyonların oluşumu 47
Şekil 3. 7: Polipirol'ün katkılanmamış hali 48
Şekil 3. 8: Polipirol'ün p-katkılanmasında polaron oluşumu 48
Şekil 3. 9: Polipirolün p-tipi katkılanmasında bipolaron oluşumu 49
Şekil 3. 10: Pirol monomeri için polimerizasyon 51
Şekil 3. 11: Al elektrot üzerinde Al_2O_3/PPy tabakalarının elektrokimyasal olarak kendiliğinden oluşumunun şematik gösterimi 52
Şekil 3. 12: Alüminyum türlerinin çözünmesi ve Al_2O_3 tabakasının oluşumunun elektrokimyasal-kimyasal prosesleri 52
Şekil 3. 13: Anilin'in elektrokimyasal polimerizasyonu 54
Şekil 3. 14: Polianilin'in genel yapısı 55
Şekil 3. 15: Polianilin'in farklı formları arasındaki redoks reaksiyonları. 56
Şekil 3. 16: Mac Diarmid ve çalışma arkadaşlarına göre redoks potansiyeli ve pH'ın bir fonksiyonu olarak polianilin'in faz diyağramı 57
Şekil 4. 1: Deney Düzeneği. 65
Şekil 5. 1: Pt elektrot için 0,1 M okzalik asit içerisinde (a) ve 0,1 M okzalik asit+0,1 M pirol çözeltisinde (b) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar. 71

Şekil 5. 2: a) Al elektrot için 0,25 M pirol+0,1 M $H_2C_2O_4$ içerisinde -0,8V–2,0 V (SCE) arasında dönüşümlü voltamogram (1,10, 20, 30. döngü). b) ardışık çok döngülü voltamogram (30 döngü), tarama hızı 50 mV/s 73
Şekil 5. 3: PPy kaplanmış alüminyum elektrotun 10^{-2} M $CuCl_2$ çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramı a) 10 döngü, b) 30 döngü. 76
Şekil 5. 4: PPy kaplanmış alüminyum elektrotun 10^{-2} M $ZnCl_2$ çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramı, a) 10 döngü, b) 30 döngü. 77
Şekil 5. 5: PPy kaplanmış alüminyum elektrotun 10^{-2} M $FeCl_2$ çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramı, a) 10 döngü b) 30 döngü. 79
Şekil 5. 6: PPy kaplanmış alüminyum elektrotun 10^{-2} M $NiCl_2$ çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramı, a) 10 döngü b) 30 döngü. 80
Şekil 5. 7: Kaplanmamış alüminyum, PPy ve bazı PPy|metal kompozitleri ile kaplanmış alüminyum için fotoğraf görüntüleri. 82
Şekil 5. 8: Kaplanmamış alüminyum, PPy kaplamış alüminyum ile (a) PPy|Cu, (b) PPy|Zn , (c) PPy|Fe ve (d) PPy|Ni kaplanmış alüminyum için yarı logaritmik akım potansiyel eğrileri. 83
Şekil 5. 9: Kaplanmamış alüminyum, PPy kaplanmış alüminyum ile (a) PPy|Cu, (b) PPy|Zn, (c) PPy|Fe ve (d) PPy|Ni kaplanmış alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisindeki akım-zaman grafiği. 87
Şekil 5. 10: Empedans eğrileri için eşdeğer devre modeli. 90
Şekil 5. 11: a) Alüminyum ve b) PPy kaplı alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisinde farklı daldırma süreleri için Nyquist eğrileri. 92
Şekil 5. 12: a) PPy|Cu (10 döngü) ve b) PPy|Cu (30 döngü) kaplı alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisinde farklı daldırma süreleri için Nyquist eğrileri. 94
Şekil 5. 13: PPy|Zn (10 döngü) ve b) PPy|Zn (30 döngü) kaplı alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisinde farklı daldırma süreleri için Nyquist eğrileri. 97
Şekil 5. 14: PPy|Fe (10 döngü) ve b) PPy|Fe (30 döngü) kaplı alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisinde farklı daldırma süreleri için Nyquist eğrileri. 99
Şekil 5. 15: PPy|Ni (10 döngü) ve b) PPy|Ni (30 döngü) kaplı alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisinde farklı daldırma süreleri için Nyquist eğrileri. 101
Şekil 5. 16: Al| PPy |metal kompozit filmlerinin 0,1 M HCl çözeltisinde 72 saat daldırma süresi sonunda elde edilen fotoğraf görüntüleri. 104
Şekil 5. 17: Kaplanmamış alüminyumun farklı büyütmelerde alınmış SEM mikrografları. 105
Şekil 5. 18: Alüminyum yüzeyinde kaplanan PPy'nin SEM mikrografları. 105
Şekil 5. 19: Alüminyum yüzeyinde kaplanan PPy |Cu kompozit filminin SEM mikrografları. 106
Şekil 5. 20: Alüminyum yüzeyinde kaplanan PPy |Zn kompozit filminin SEM mikrografları. 106
Şekil 5. 21: Alüminyum yüzeyinde kaplanan PPy |Fe kompozit filminin SEM mikrografları. 107

Şekil 5. 22: Alüminyum yüzeyinde kaplanan PPy |Ni kompozit filminin SEM mikrografları. 108
Şekil 5. 23: Platin elektrot için (a) 0,1 M okzalik asit, (b) 0,1 M okzalik asit+0,1 M anilin çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar (Tarama hızı: 20 mV/s)..... 109
Şekil 5. 24: a) Al elektrot için 0,1 M anilin+0,3 M $H_2C_2O_4$ içerisinde -0,6V–2,0 V (SCE) arasında dönüşümlü voltamogram (1,10, 20, 30. döngü). b)ardışık çok döngülü voltamogram (30 döngü), tarama hızı 50 mV/s..... 110
Şekil 5. 25: PANi kaplanmış alüminyum elektrotun 10^{-2} M $CuCl_2$ çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramı a) 10 döngü b) 30 döngü. 112
Şekil 5. 26: PANi kaplanmış alüminyum elektrotun 10^{-2} M $ZnCl_2$ çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramı a) 10 döngü b) 30 döngü. 113
Şekil 5. 27: PANi kaplanmış alüminyum elektrotun 10^{-2} M $FeCl_2$ çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramı a) 10 döngü b) 30 döngü. 115
Şekil 5. 28: PANi kaplanmış alüminyum elektrotun 10^{-2} M $NiCl_2$ çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramı a) 10 döngü b) 30 döngü. 116
Şekil 5. 29: Kaplanmamış alüminyum, PANi ve (a) PANi | Cu, (b)PANi | Zn , (c) PANi | Fe ve (d) PANi | Ni kaplanmış alüminyum için yarı logaritmik akım potansiyel eğrileri. 118
Şekil 5. 30: Kaplanmamış alüminyum, PANi kaplanmış alüminyum ile (a) PANi | Cu, (b) PANi | Zn , (c) PANi | Fe ve (d) PANi | Ni kaplanmış alüminyuma ait akım-zaman grafiği. 122
Şekil 5. 31: a) Kaplanmamış alüminyum ve PANi kaplı alüminyumun korozif ortam içinde 1.saat sonunda alınan Nyquist eğrisinin karşılaştırılması, b) PANi kaplı alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisinde farklı daldırma süreleri için Nyquist eğrileri..... 127
Şekil 5. 32: a) PANi | Cu (10 döngü) ve b) PANi | Cu (30 döngü) kaplı alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisinde farklı daldırma süreleri için Nyquist eğrileri..... 129
Şekil 5. 33: a) PANi | Zn (10 döngü) ve b) PANi | Zn (30 döngü) kaplı alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisinde farklı daldırma süreleri için Nyquist eğrileri. 131
Şekil 5. 34: PANi | Fe (10 döngü) ve b) PANi | Fe (30 döngü) kaplı alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisinde farklı daldırma süreleri için Nyquist eğrileri. 133
Şekil 5. 35: PANi | Ni (10 döngü) ve b) PANi | Ni (30 döngü) kaplı alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisinde farklı daldırma süreleri için Nyquist eğrileri. 136
Şekil 5. 36: Alüminyum yüzeyinde kaplanan PANi'nin SEM mikrografları. 138
Şekil 5. 37: Alüminyum yüzeyinde kaplanan PANi |Cu kompozit filminin SEM mikrografları. 138
Şekil 5. 38: Alüminyum yüzeyinde kaplanan PANi |Zn kompozit filminin SEM mikrografları. 139
Şekil 5. 39: Alüminyum yüzeyinde kaplanan PANi | Fe kompozit filminin SEM mikrografları. 139

Şekil 5. 40: Alüminyum yüzeyinde kaplanan PANi |Ni kompozit filminin SEM mikrografları. 140
Şekil 5. 41: 0,1 M $H_2C_2O_4$ çözeltisinde Cu elektrot üzerinde yapılan -0,5 ile 1,0V (SCE) arasında 20 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogram (5 döngü). 141
Şekil 5. 42: a) Cu(pasive) elektrot için 0,1M $H_2C_2O_4$ +0,1M Pirol çözeltisi içerisinde -0,5 ile 1.0V(SCE) arasında dönüşümlü voltamogram (1, 10, 20,30 döngü), b)ardışık çok döngülü voltamogram (30 döngü) tarama hızı 20 mV/s. 143
Şekil 5. 43: Cu(pasive) │ PPy kaplı elektrodun 10^{-2} M $CuCl_2$ çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramı a) 10 döngü ve b) 30 döngü (tarama hızı 50 mV/s)..... 145
Şekil 5. 44: Cu(pasive) │ PPy kaplı elektrodun 10^{-2} M $ZnCl_2$ çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramı a) 10 döngü ve b) 30 döngü (tarama hızı 50 mV/s)..... 146
Şekil 5. 45: Cu(pasive) │ PPy kaplı elektrodun 10^{-2} M $FeCl_2$ çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramı a) 10 döngü ve b) 30 döngü (tarama hızı 50 mV/s)..... 148
Şekil 5. 46: Cu(pasive) │ PPy kaplı elektrodun 10^{-2} M $NiCl_2$ çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramı a) 10 döngü ve b) 30 döngü (tarama hızı 50 mV/s)..... 149
Şekil 5. 47: Pasive edilmiş bakır ve PPy, PPy |metal kompozit filmleri ile kaplanmış bakır elektrotların görüntüleri. 150
Şekil 5. 48: Pasive edilmeyen ve pasive edilen bakır elektrotlar için 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde 1 saat sonunda elde edilen anodik akım potansiyel eğrileri, tarama hızı: 5 mV/s. 151
Şekil 5. 49: Pasive edilmiş bakır ve pasive edildikten sonra PPy kaplanmış bakır elektrotlar için 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde 1 saat sonunda elde edilen anodik akım potansiyel eğrileri, tarama hızı: 5 mV/s. 153
Şekil 5. 50: Pasive edilen bakır, pasive edildikten sonra sırasıyla PPy ve (a) PPy |Cu, (b)PPy |Zn, (c)PPy |Fe ve (d) PPy |Ni kaplanmış bakır için 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde 1 saat sonunda elde edilen anodik akım potansiyel eğrileri, tarama hızı: 5 mV/s. 154
Şekil 5. 51: Pasive edilmeyen ve pasive edilen bakır elektrotlara ait akım-zaman grafiği (0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde). 157
Şekil 5. 52: Pasive edilmiş bakır ve pasive edildikten sonra PPy kaplanmış bakır elektrota ait akım-zaman değişimi. 158
Şekil 5. 53: Pasive edilen bakır, pasive edildikten sonra sırasıyla PPy ve (a) PPy |Cu, (b) PPy |Zn, (c) PPy |Fe ve (d) PPy |Ni kaplanmış bakır elektrotlara ait akım-zaman değişimi. 159
Şekil 5. 54: Empedans eğrileri için eşdeğer devre modeli. 162
Şekil 5. 55: Pasive edilmeyen ve 0,1 M okzalik asitte pasivasyon işlemi gerçekleştirilen bakırın 0,1 M H_2SO_4 çözeltisine daldırmanın hemen ardından elde edilen Nyquist eğrileri. 164
Şekil 5. 56: Pasive edilen bakır ve pasive edildikten sonra PPy ile kaplanan bakırın 0,1 M H_2SO_4 çözeltisine daldırmanın hemen ardından elde edilen Nyquist eğrilerinin karşılaştırılmalı grafiği. 164

Şekil 5. 57: a) Pasive edilen bakır ve b) PPy kaplı bakırın 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı süreleri için Nyquist eğrileri. 167
Şekil 5. 58: Pasive edilmiş bakır üzerinde oluşturulan PPy | Cu (10 döngü) ve b) PPy | Cu (30 döngü) kompozit filmlerinin 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı daldırma süreleri için Nyquist eğrileri. 169
Şekil 5. 59: Pasive edilmiş bakır üzerinde oluşturulan PPy | Zn (10 döngü) ve b) PPy | Zn (30 döngü) kompozit filmlerinin 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı daldırma süreleri için Nyquist eğrileri. 172
Şekil 5. 60: Pasive edilmiş bakır üzerinde oluşturulan PPy | Fe (10 döngü) ve b) PPy | Fe (30 döngü) kompozit filmlerinin 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı daldırma süreleri için Nyquist eğrileri. 174
Şekil 5. 61: Pasive edilmiş bakır üzerinde oluşturulan PPy | Ni (10 döngü) ve b) PPy | Ni (30 döngü) kompozit filmlerinin 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı daldırma süreleri için Nyquist eğrileri. 177
Şekil 5. 62: Pasive edilmiş bakır, PPy, PPy |metal kompozit filmleri ile kaplanmış bakır elektrotların 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde 72 saat daldırma süresi sonundaki fotoğraf görüntüleri. 180
Şekil 5. 63: Kaplanmamış bakırın farklı büyütmelerde alınmış SEM mikrografları. 181
Şekil 5. 64: 0,1 M okzalik asit çözeltisinde ön pasivasyon işlemi yapılan bakırın farklı büyütmelerde alınmış SEM mikrografları. 181
Şekil 5. 65: Pasive edilen bakır yüzeyine kaplanan PPy'nin farklı büyütmelerde alınmış SEM mikrografları. 182
Şekil 5. 66: Pasive edilen bakır yüzeyine kaplanan PPy |Cu kompozit filminin farklı büyütmelerde alınmış SEM mikrografları. 182
Şekil 5. 67: Pasive edilen bakır yüzeyine PPy |Zn kompozit filminin farklı büyütmelerde alınmış SEM mikrografları. 183
Şekil 5. 68: Pasive edilen bakır yüzeyine kaplanan PPy |Fe kompozit filminin farklı büyütmelerde alınmış SEM mikrografları. 183
Şekil 5. 69: Pasive edilen bakır yüzeyine kaplanan PPy |Ni kompozit filminin farklı büyütmelerde alınmış SEM mikrografları. 184
Şekil 5. 70: a) Cu (pasive) elektrot için 0,1M $H_2C_2O_4$ +0,1MAnilin çözeltisi içerisinde -0,5 ile 1,8V(SCE) arasında dönüşümlü voltamogram a) 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30 döngü, b)ardışık çok döngülü voltamogram (30 döngü) tarama hızı 20 mV/s. 185
Şekil 5. 71: PANi kaplı Cu(pasive) elektrodun 10^{-2} M $CuCl_2$ çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramı a) 10 döngü ve b) 30 döngü (tarama hızı 50 mV/s) 186
Şekil 5. 72: PANi kaplı Cu (pasive) elektrodun 10^{-2} M $ZnCl_2$ çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramı a) 10 döngü ve b) 30 döngü (tarama hızı 50 mV/s) 188
Şekil 5. 73: PANi kaplı Cu(pasive) elektrodun 10^{-2} M $FeCl_2$ çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramı a) 10 döngü ve b) 30 döngü (tarama hızı 50 mV/s) 189
Şekil 5. 74: PANi kaplı Cu (pasive) elektrodun 10^{-2} M $NiCl_2$ çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramı a) 10 döngü ve b) 30 döngü (tarama hızı 50 mV/s). 191

Şekil 5. 75: Pasive edilmiş bakır ve PANi, PANi |metal kompozit filmleri ile kaplanmış bakır elektrotların görüntüleri. 192
Şekil 5. 76: Pasive edilmiş bakır ve pasive edildikten sonra PANi kaplanmış bakır elektrotlar için 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde 1 saat sonunda elde edilen anodik akım potansiyel eğrileri, tarama hızı: 5 mV/s. 193
Şekil 5. 77: Pasive edilen bakır, pasive edildikten sonra sırasıyla PANi ve (a) PANi |Cu, (b) PANi |Zn, (c) PANi |Fe ve (d) PANi |Ni kaplanmış bakır için 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde 1 saat sonunda elde edilen anodik akım potansiyel eğrileri, tarama hızı: 5 mV/s. 194
Şekil 5. 78: Pasive edilmiş bakır ve pasive edildikten sonra PANi kaplanmış bakır elektrota ait akım-zaman değişimi. 198
Şekil 5. 79: Pasive edilen bakır, pasive edildikten sonra sırasıyla PANi ve (a) PANi |Cu, (b) PANi |Zn, (c) PANi |Fe ve (d) PANi |Ni kaplanmış bakır elektrotlara ait akım-zaman değişimi. 198
Şekil 5. 80: Pasive edilen bakır ve PANi kaplı bakırın 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde 1.saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri. 203
Şekil 5. 81: PANi kaplı bakırın 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı daldırma süreleri için Nyquist eğrileri. 204
Şekil 5. 82: Pasive edilmiş bakır üzerinde oluşturulan PANi | Cu (10 döngü) ve b) PANi | Cu (30 döngü) kompozit filmlerinin 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı daldırma süreleri için Nyquist eğrileri. 207
Şekil 5. 83: Pasive edilmiş bakır üzerinde oluşturulan PANi | Zn (10 döngü) ve b) PANi | Zn (30 döngü) kompozit filmlerinin 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı daldırma süreleri için Nyquist eğrileri. 209
Şekil 5. 84: Pasive edilmiş bakır üzerinde oluşturulan PANi | Fe (10 döngü) ve b) PANi | Fe (30 döngü) kompozit filmlerinin 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı daldırma süreleri için Nyquist eğrileri. 213
Şekil 5. 85: Pasive edilmiş bakır üzerinde oluşturulan PANi | Ni (10 döngü) ve b) PANi | Ni (30 döngü) kompozit filmlerinin 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı daldırma süreleri için Nyquist eğrileri. 215
Şekil 5. 86: Pasive edilmiş bakır, PANi, PANi |metal kompozit filmleri ile kaplanmış bakır elektrotların 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde 120 saat daldırma süresi sonundaki fotoğraf görüntüleri. 218
Şekil 5. 87: Pasive edilen bakır yüzeyine kaplanan PANi'nin farklı büyütmelerde alınmış SEM mikrografları. 219
Şekil 5. 88: Pasive edilen bakır yüzeyine kaplanan PANi |Cu kompozit filminin farklı büyütmelerde alınmış SEM mikrografları. 219
Şekil 5. 89: Pasive edilen bakır yüzeyine PANi |Zn kompozit filminin farklı büyütmelerde alınmış SEM mikrografları. 220
Şekil 5. 90: Pasive edilen bakır yüzeyine kaplanan PANi |Fe kompozit filminin farklı büyütmelerde alınmış SEM mikrografları. 221
Şekil 5. 91: Pasive edilen bakır yüzeyine kaplanan PANi |Ni kompozit filminin farklı büyütmelerde alınmış SEM mikrografları. 221

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 2. 1: Elektrokimyasal sistemlerin sınıflandırılması (W_{kim}; kimyasal iş, W_{el}; elektriksel iş, Q; açığa çıkan enerji) 6
Tablo 3. 1: Bazı iletken polimerlerin n-katkılama ve p-katkılama sonucundaki iletkenlik değerleri 45
Tablo 5. 1: Kaplanmamış alüminyum, PPy kaplamış alüminyum ile (a) PPy|Cu, (b) PPy|Zn, (c) PPy|Fe ve PPy|Ni kaplanmış alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisindeki elektrokimyasal parametreler..... 85
Tablo 5. 2: Alüminyum ve PPy kaplı alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisinde farklı daldırma süreleri için elektrokimyasal empedans parametreleri. 93
Tablo 5. 3: Alüminyum ve PPy, PPy|Cu (10 ve 30 döngü) kaplı alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisinde farklı daldırma süreleri için elektrokimyasal empedans parametreleri. 96
Tablo 5. 4: Alüminyum ve PPy, PPy|Zn (10 ve 30 döngü) kaplı alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisinde farklı daldırma süreleri için elektrokimyasal empedans parametreleri. 98
Tablo 5. 5: Alüminyum ve PPy, PPy|Fe (10 ve 30 döngü) kaplı alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisinde farklı daldırma süreleri için elektrokimyasal empedans parametreleri. 100
Tablo 5. 6: Alüminyum ve PPy, PPy|Ni (10 ve 30 döngü) kaplı alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisinde farklı daldırma süreleri için elektrokimyasal empedans parametreleri. 103
Tablo 5. 7: Kaplanmamış, PANi, PANi │Cu, PANi │Zn, PANi │Fe ve PANi │Ni kaplanmış alüminyuma ait elektrokimyasal parametreler..... 121
Tablo 5. 8: Alüminyum ve PANi kaplı alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisinde farklı daldırma süreleri için elektrokimyasal empedans parametreleri. 128
Tablo 5. 9: Alüminyum ve PANi, PANi|Cu (10 ve 30 döngü) kaplı alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisinde farklı daldırma süreleri için lektrokimyasal empedans parametreleri..... 130
Tablo 5. 10: Alüminyum ve PANi, PANi │Zn (10 ve 30 döngü) kaplı alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisinde farklı daldırma süreleri için elektrokimyasal empedans parametreleri. 132
Tablo 5. 11: Alüminyum ve PANi, PANi │Fe (10 ve 30 döngü) kaplı alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisinde farklı daldırma süreleri için elektrokimyasal empedans parametreleri. 134
Tablo 5. 12: Alüminyum ve PANi, PANi │Ni (10 ve 30 döngü) kaplı alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisinde farklı daldırma süreleri için elektrokimyasal empedans parametreleri. 137

Tablo 5. 13: Pasive edilen bakır ve PPy kaplı bakırın 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı daldırma süreleri için elektrokimyasal empedans parametreleri. 166
Tablo 5. 14: Pasive edilmiş bakır üzerinde oluşturulan PPy│Cu (10 döngü) ve PPy│Cu (30 döngü) kompozit filmlerinin 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı daldırma süreleri için elektrokimyasal empedans parametreleri. 170
Tablo 5. 15: Pasive edilmiş bakır üzerinde oluşturulan PPy│Zn (10 döngü) ve PPy│Zn (30 döngü) kompozit filmlerinin 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı daldırma süreleri için elektrokimyasal empedans parametreleri. 173
Tablo 5. 16: Pasive edilmiş bakır üzerinde oluşturulan PPy│Fe (10 döngü) ve PPy│Fe (30 döngü) kompozit filmlerinin 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı daldırma süreleri için elektrokimyasal empedans parametreleri. 175
Tablo 5. 17: Pasive edilmiş bakır üzerinde oluşturulan PPy│Ni (10 döngü) ve PPy│Ni (30 döngü) kompozit filmlerinin 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı daldırma süreleri için elektrokimyasal empedans parametreleri. 178
Tablo 5. 18: Pasive edilen bakır ve PANi kaplı bakırın 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı daldırma süreleri için elektrokimyasal empedans parametreleri. 205
Tablo 5. 19: Pasive edilmiş bakır üzerinde oluşturulan PANi│Cu (10 döngü) ve PANi│Cu (30 döngü) kompozit filmlerinin 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı daldırma süreleri için elektrokimyasal empedans parametreleri. 208
Tablo 5. 20: Pasive edilmiş bakır üzerinde oluşturulan PANi│Zn (10 döngü) ve PANi│Zn (30 döngü) kompozit filmlerinin 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı daldırma süreleri için elektrokimyasal empedans parametreleri. 211
Tablo 5. 21: Pasive edilmiş bakır üzerinde oluşturulan PANi│Fe (10 döngü) ve PANi│Fe (30 döngü) kompozit filmlerinin 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı daldırma süreleri için elektrokimyasal empedans parametreleri. 214
Tablo 5. 22: Pasive edilmiş bakır üzerinde oluşturulan PANi│Ni (10 döngü) ve PANi│Ni (30 döngü) kompozit filmlerinin 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı daldırma süreleri için elektrokimyasal empedans parametreleri. 216
Tablo 6. 1: Alüminyum üzerinde oluşturulan PPy, PPy│metal kompozitleri, PANi ve PANi│metal kompozitlerinin potonsiyodinamik polarizasyon ölçümlerinden elde edilen korozyon akım yoğunluğu (I_{kor}) ve empedans ölçümleri sonucunda elde edilen polarizasyon direnç (R_p) değerleri. 228
Tablo 6. 2: Pasive edilen bakır üzerinde oluşturulan PPy, PPy│metal kompozitleri, PANi ve PANi│metal kompozitlerinin empedans ölçümlerinden elde edilen polarizasyon direnç (R_p) değerleri. 234

SEMBOLLER

D : difüzyon katsayısı
E_{kor} : korozyon potansiyeli
F : faraday sabiti
I : akım
I_{kor} : korozyon akım yoğunluğu
R_p : polarizasyon direnci
W_{el} : elektriksel iş
W_{kim} : kimyasal iş

Kısaltmalar

İP : iletken polimer
PANi : polianilin
PPy : polipirol

POLİANİLİN VE POLİPİROL'ÜN KATYON KATKILAMA İLE FARKLI METALLER ÜZERİNE ELEKTROKİMYASAL SENTEZİ VE ANTİKOROZİF ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Hatice ÖZKAZANÇ

Anahtar Kelimeler; Elektrokimyasal polimerizasyon, polipirol, polianilin, alüminyum, bakır, metal katyonları, kompozit kaplamalar, korozyon, empedans

Özet: Bu çalışmada, alüminyum ve bakır yüzeyine okzalik asit çözeltisinde dönüşümlü voltametri tekniği ile polipirol(PPy) ve polianilin (PANi) kaplanmış ve bu metallerin korozyon koruma davranışları araştırılmıştır. Metal yüzeyinde oluşturulan bu kaplamaların korozyona karşı dayanımını arttırmak amacıyla farklı metal katyonları (Cu^{2+}, Zn^{+2}, Fe^{+2}, Ni^{+2}) PPy ve PANi filmlerine katkılanarak polimerik kompozit filmler elde edilmiştir. Metal yüzeylerinde oluşturulan PPy, PANi ve katyon katkılı polimerik kompozit filmlerin korozyon davranışları, elektrokimyasal ölçümler ile belirlenmiştir. Ayrıca metal yüzeylerinde oluşturulan kaplamaların yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir.

Alüminyum yüzeyinde oluşturulan metal katkılı ve katkısız kompozit kaplamaların 0,1 M HCl ortamındaki korozyon davranışları incelendiğinde**,** PPy ve PANi kaplamanın alüminyumu korozyona karşı koruduğu belirlenmiştir. Alüminyum üzerinde oluşturulan polimerik kompozit kaplamalarda ise, katkılanan metal katyonların yüzeyde oluşturduğu galvanik çift etkisiyle PPy ve PANi'nin korozyon direnci azalmıştır.

Metal katkılı ve katkısız kompozit kaplamaların bakır korozyonu üzerine etkisi 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde incelenmiştir**.** PPy ve PANi kaplamalar bakırı korozyona karşı korurken, polimerik kompozit kaplamalarda katkılanan metal katyonları PPy ve PANi filmlerinin korozyon dirençlerini arttırmıştır.

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF POLYANILINE AND POLYPYRROLE ON DIFFERENT METALS VIA CATION DOPING AND EXAMINATION OF THEIR ANTICORROSIVE PROPERTIES

Hatice ÖZKAZANÇ

Keywords; Electrochemical polymerization, polypyrrole, polyaniline, aluminium, copper, metal cations, composite coatings, corrosion, impedance

Abstract: In this study, polypyrrole (PPy) and polyaniline (PANi) were coated onto surfaces of aluminum and copper in oxalic acid solution via cyclic voltammetry, and the protection of corrosion was investigated for these metals. Films of polymeric composite were obtained with doping of different metal cations (Cu^{2+}, Zn^{+2}, Fe^{+2}, Ni^{+2}) to PPy and PANi films in order to increase the strength of coatings formed on these metals surfaces towards corrosion. Corrosion behaviors of PPy, PANi and cation doped polymeric composite films formed on metal surfaces were determined by electrochemical measurements. Also, surface morphologies of coatings on metal surfaces were investigated by scanning electron microscopy.

When corrosion behaviors of metal doped and undoped composite coatings on aluminum surfaces were investigated in 0,1M HCl, the coatings of PPy and PANi were detemined to protect the aluminum towards corrosion. As to coatings of polymeric composites formed onto aluminum, corrosion resistance of PPy and PANi was decreased by the effect of galvanic couple formed by doped metal cations on surface.

On copper corrosion effect of metal doped and undoped composite coatings was examined in 0,1M H_2SO_4 solution. While coatings of PPy and PANi protect copper towards corrosion, doped metal cations at polymeric composite coatings increase corrosion resistance of PPy and PANi films.

1. GİRİŞ

Malzemelerin, zaman içerisinde bulundukları ortamın etkisiyle kimyasal ya da elektrokimyasal bozunmasına korozyon olarak denir. Korozyonun en fazla görüldüğü malzeme türü, kimyasal ve/veya elektrokimyasal tepkimelere girme eğilimleri oldukça yüksek olan metallerdir. Metallerin korozyona uğrama miktarı, oksijen ilgileri ile yakından ilişkilidir. Serbest halde kararlı olan metallerin (altın, platin, titanyum vb.) korozyon dayanımları daha yüksek iken, oksijen ilgisi nispeten fazla olan metaller (demir, alüminyum, bakır vb.) daha kolay oksitlenmektedir [1].

Metalik malzemelerin yaygın olarak kullanıldığı köprülerde, altyapı tesisatlarında, gemi ve uçak gibi ulaşım araçlarında ve daha birçok alanda karşılaşılan korozyonun, ülke ekonomilerine verdiği zarar gayri safi milli gelirlerinin (GSMG) yaklaşık % 5′ i düzeyindedir. Maddi kayıpların yanı sıra neden olduğu çevre kirliliği, metalleri korozyondan korumak için yapılan çalışmaların önemini daha da arttırmıştır [2].

Korozyonu engellemek veya yavaşlatmak için yaygın olarak kullanılan yöntemler organik kaplama, fosfatlama veya diğer dönüşüm kaplamalarıdır. Organik kaplamalar, metalin korozif çevre ile temasını engelleyip, kaplamanın altında oluşabilecek anodik ve katodik reaksiyonları önlemektedir. Korozif ortamla uzun süreli temaslarda koruyucu özelliklerini kaybeden organik kaplamaların ömrünü uzatmak için, metallere fosfatlama ve kromatlama gibi ön işlemler uygulanmaktadır[3-12]. Ancak, bu uygulamaların kanserojen etkileri nedeniyle son yıllarda kullanımları birçok ülkede yasaklanmıştır Bu nedenle çevreye zararsız, düşük maliyetli ve uzun süre etkili olabilecek yeni kaplama yöntemleri geliştirilmeye çalışılmıştır. İletken polimerler de bu amaçla kullanılan kaplama yöntemlerinden biridir [4,6-11,13-35].

İletken polimerler, sulu çözeltilerinden kolayca elde edilmeleri ve ucuz olmaları nedeniyle ideal bir alternatif maddedir ve metaller üzerine koruyucu kaplamalar olarak kullanılması ile ilgili yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Ayrıca, iletken polimerlerin tersinir yükseltgenme ve indirgenme özelliklerinden dolayı, kromatın yaptığı etkiyi gösterebileceği ve korozyon inhibitörü olarak kullanılabileceği düşünülmüştür. İletken polimerler, kimyasal yöntemle sentezlenmiş polimerlerin çözeltiden metale çöktürülmesi ile veya elektrokimyasal sentez ile metal yüzeyine tek aşamada direkt olarak kaplanabilmektedir [7,8,11,13,15,17,18,26-29,32,36]. Elektrokimyasal yöntemde kaplamanın iletkenliği, morfolojisi ve kalınlığı denetlenebildiğinden, kaplama çalışmalarında daha çok tercih edilmektedir [10,13,17,26,29,34].

İletken polimerlerin sanayide oldukça önemli olan bakır, demir, çelik ve alüminyum gibi aktif metaller üzerine kaplanarak korozyondan korunmasına yönelik çalışmalara ilgi artmaktadır. Ancak, bu metallerin iletken polimerlerle kaplanması inert metallerdeki gibi kolay değildir. Monomerlerin yükseltgenme potansiyeli ile oksitlenebilir metallerin yükseltgenme gerilimleri arasındaki büyük fark, özellikle elektrokimyasal kaplama çalışmalarında sıkıntı yaratmaktadır. Metalik elektrot, monomerin yükseltgenme potansiyelinden önce güçlü bir anodik çözünmeye uğramaktadır. Bu durum, yüzey üzerinde homojen ve yapışkan polimer film oluşumunu ve polimerizasyon reaksiyonunu engellemektedir. Bu nedenle, elektrokimyasal polimerizasyon işlemini durdurmadan metalin çözünmesini önleyebilecek elektrokimyasal koşullar (monomer konsantrasyonu, elektrosentez tekniği, pH .vs) iyi belirlenmelidir [4,13,14,17,18,23,26,28,34-36].

Elektrokimyasal yöntemle aktif metallerin korozyondan korunması çalışmalarında en çok kullanılan iletken polimerler, polipirol (PPy) ve polianilin (PANi)'dir [3-5,7,8,10-17,19,21,25-27,29,30,35-38]. Son yıllarda, bu yöntemle elde edilen kaplamaların korozyon dirençlerini arttırmak amacıyla yapılan çalışmalarda, iletken polimer kaplamaların çift tabaka ve kompozit gibi uygulamaları ilgi çekmektedir [18,22,26,30,39].

Bu çalışmada, endüstriyel öneme sahip alüminyum ve bakır üzerinde elektrokimyasal yöntemle oluşturulan homojen ve yapışkan polipirol (PPy) ve polianilin (PANi) filmleri ile bu metallerin korozyon direnci arttırılmaya çalışılmıştır. Bu amaçla, PPy ve PANi filmlerine değişik metal katyonları (Cu^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+} ve Ni^{2+}) katkılanarak, alüminyum ve bakır yüzeyinde PPy|metal ve PANi|metal kompozit filmleri oluşturulmuştur. Kaplamaların koruma davranışları potansiyodinamik polarizasyon, kronoamperometrik ve empedans teknikleri ile yüzey morfolojileri ise SEM görüntüleri ile incelenmiştir. Bu tür malzemelerin, sanayinin çeşitli alanlarında önemli bir açığı kapatması beklenmektedir.

2. KOROZYON ve ÖNEMİ

Doğal bir olay olan ve metalik malzemelerin her koşulda az ya da çok etkilendiği korozyonu, tamamen önlemek olanaklı değilse de, bazı yöntemler ile yavaşlatmak mümkündür. Uygulanacak yöntemin etkili olması kadar, ekonomik olması da önemlidir. Korozyonun önlenebilmesi, korozyon olayının iyi anlaşılması ve denetlenebilecek parametrelerin çok iyi bilinmesini gerektirir. Söz konusu parametreler, malzeme ve ortam ile ilgili olmak üzere iki başlıkta toplanabilir.

Metalleri korozyondan korumak için hangi tekniğin nasıl uygulanacağı belirlenirken, korozyonun doğası, sistemin özellikleri ve çevre koşuları da göz önünde bulundurulmalıdır. Uygulanan teknikler ortam koşullarını değiştirmek, yüzey işlemleri ile malzemenin korozif ortamla temasını önlenmek, malzemeyi kendisinden daha aktif bir metal ile galvanik olarak eşleştirmek veya dışarıdan bir potansiyel fark uygulayıp daha soy hale getirmek şeklinde sıralanabilir.

Korozyon olayı endüstrinin hemen her dalında kendisini göstermektedir. Atmosfer koşullarına maruz olan tanklar, depolar, direkler, taşıt araçları, yer altı boru hatları, betonarme demirleri, gemiler, fabrikalarda kimyasal madde ile doldurulan tanklar ve birçok makine parçası korozyon ile karşı karşıyadır. Bütün bu yapılar, korozyon sebebiyle beklenenden daha kısa sürede işletme dışı kalmakta ve büyük ekonomik kayıplar meydana gelmektedir. Korozyon kayıplarının maliyet hesabı oldukça zordur çünkü korozyon sebebiyle meydana gelen malzeme ve işçilik kayıplarının yanında, gözle görülmeyen bazı ikincil kayıplarda söz konusudur. Bunlar;

- Korozyon sonucu meydana gelen arızalardan dolayı tesisin devre dışı kalması,
- Bir deponun, tankın veya boru hattının korozyon sonucu delinmesi halinde ürün kaybı ve bu ürünün çevre kirliliğine sebep olması, ürünün yanıcı olması durumunda ise yangına sebep olması,

● Çözünen korozyon ürünlerinin, elde edilen kimyasal madde içine karışarak ürünü kirletmesi,
● Metalleri korozyondan korumak için alınan önlemlerden (boyama, kalay ve çinko ile yapılan kaplama vb.) dolayı maliyetin artması

şeklinde özetlenebilir [40].

2.1. Korozyonun Termodinamiği

Tüm olaylar gibi korozyon da termodinamik yasalarına uyar, yani metaller tekrar doğada bulundukları kararlı bileşiklerine dönüşme eğilimindedirler. Korozyon reaksiyonunun yürütücü kuvveti, reaksiyon sırasında açığa çıkan enerji yani serbest entalpideki azalmadır. Termodinamik olarak bir reaksiyonun kendiliğinden yürüyebilmesi için, reaksiyonunun serbest entalpi değişiminin negatif olması gerekir. Eğer bu değişim pozitif ise, metalin söz konusu ortamda korozyona uğramayacağı kesin olarak söylenebilir. Serbest entalpi değişiminin negatif olması durumunda ise, korozyon olayının gerçekleşeceği açıktır [1].

$$\Delta G = -n.F.\ E \qquad (2.1)$$

ΔG: söz konusu elektrot tepkimesi için serbest entalpi farkı,
n: söz konusu tepkimede alınan yada verilen elektron sayısı,
E: elektromotor kuvveti.
F: Faraday sabiti

Her türlü elektrokimyasal tepkimenin, katot olarak adlandırılan elektrot üzerinde yürüyeni ‘indirgenme’, anot olarak adlandırılanı ise ‘yükseltgenme’ tepkimesidir. Çeşitli elektrokimyasal sistemler için enerji değişimleri Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2. 1: Elektrokimyasal sistemlerin sınıflandırılması (W_{kim}; kimyasal iş, W_{el}; elektriksel iş, Q; açığa çıkan enerji) [41].

<table>
<tr><th>Sistem</th><th>İndigenme Tepkimesi</th><th>Yükseltgenme Tepkimesi</th><th>Enerji Değişimi</th></tr>
<tr><td rowspan="3">Pil ya da aküm.

Elektroliz hücresi

Galvanik hücre (kısa devre)</td><td>+ Kutup (K)

Katot

Katodik alanda</td><td>- Kutup (A)

Anot

Anodik alanda</td><td>- $W_{kim} \rightarrow$ Wel -Q

- Wel $\rightarrow$ W_{kim} +Q

- $W_{kim} \rightarrow$ -Q</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Karma elektrot</td><td colspan="2">İndirgenme ve yükseltgenme tepkimeleri aynı bir metalin yüzeyinde çok değişik yerlerde yürür.</td><td>- $W_{kim} \rightarrow$ -Q</td></tr>
</table>

Tablo 2.1'den görüldüğü üzere, pil ya da akümülatörlerde elektrokimyasal tepkimeler denetlenebilmektedir. İndirgenme ve yükseltgenme tepkimeleri ayrı elektrotlar üzerinde yürütülerek, kimyasal enerji elektrik enerjisine dönüştürülmekte ve bir miktar ısı kaybı olmaktadır. Elektroliz hücresinde de, pillerdekine benzer şekilde olay denetlenebilmekte ve elektrik enerjisi harcanarak kimyasal iş yapılmaktadır. Harcanan elektrik enerjisinin kimyasal işe dönüştürülemeyen kısmı ise, ortamın ısınmasına neden olur (Kayıp enerji).

Kısa devre olmuş bir galvanik hücrede meydana gelen elektrokimyasal tepkime diğerlerinden farklı değildir. İndirgenme ve yükseltgenme tepkimeleri, birbirinden ayrı sırayla ve katot ile anot yüzeylerinde gerçekleşmektedir. Ancak, tepkime denetlenememekte ve elektrokimyasal yarı tepkimelerden oluşan toplam tepkimenin enerjisi, ısı enerjisi olarak kaybolmaktadır. Karma elektrot sisteminde de durum aynıdır, fakat indirgenme ve yükseltgenmenin gerçekleştiği kutupları birbirinden ayırmak olanaksızdır. Aynı metal üzerinde, çok küçük boyutlu milyonlarca anot ve katot karışık halde bulunabilir. Daha büyük boyutlu ve daha az sayıda olması da mümkündür, ancak birbirlerinden ayrılmaları olanaksızdır. Elektrokimyasal korozyon sistemlerindeki olaylar ile kısa devre galvanik hücreler arasında, yüzeylerin ayrı veya bir arada olmaları dışında fark yoktur [41].

2.2. Korozyonun Elektrokimyası

Bütün korozyon hücreleri birer pildir ve tüm piller de birer korozyon hücresidir. Korozyon hücresi veya pilin çalışmasındaki temel olay, hücrelerin metal/elektrolit ara yüzeylerindeki elektron transferidir. Sistemde toplam elektron sayısı sabit olup, elektron transferini yürüten kuvvet uygulanan potansiyel farkıdır.

Bir yükseltgenme ya da anodik tepkime olayı, değerliğin artması veya elektron verilmesi ile ifade edilir. Değerliğin azalması ya da elektron alınması ise, bir indirgeme veya katodik tepkimeyi gösterir. Yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerinin her ikisi de, metal yüzeyinde eşzamanlı ve aynı hızda yürümelidir. Aksi takdirde, metalin elektrikle yüklenmesi gerekir. Bu ise olanaksızdır, çünkü elektrik yükü birikmediğinden, metalik korozyon sırasında yükseltgenme hızı indirgenme hızına eşit olacaktır.

Korozyon tepkimeleri de, elektrokimyasal yarı tepkimeler şeklindedir. Metalin, ortam içindeki yükseltgeyiciler ile tepkimeye girerek yükseltgenmesi, yani korozyona uğraması elektrokimyasal reaksiyonların bir sonucudur;

$$M + 2H^{+} \rightarrow M^{2+} + H_2 \qquad (2.2)$$

Metalin çözünerek M^{2+} iyonlarına dönüşmesini ve hidrojen çıkışını yarı pil tepkimeleri şeklinde yazacak olursak,

$$M \rightarrow M^{2+} + 2e^{-} \quad \text{(Anodik Tepkime)} \qquad (2.3)$$

$$2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2 \quad \text{(Katodik Tepkime)} \qquad \text{(asidik çözeltilerde)} \qquad (2.4)$$

Korozyon hücresinin katodunda daima indirgenme olacağından, korozyon gerçekleşmez. Ortam koşullarına göre, metalik korozyonda yürüyen çeşitli katodik tepkimeler söz konusudur;

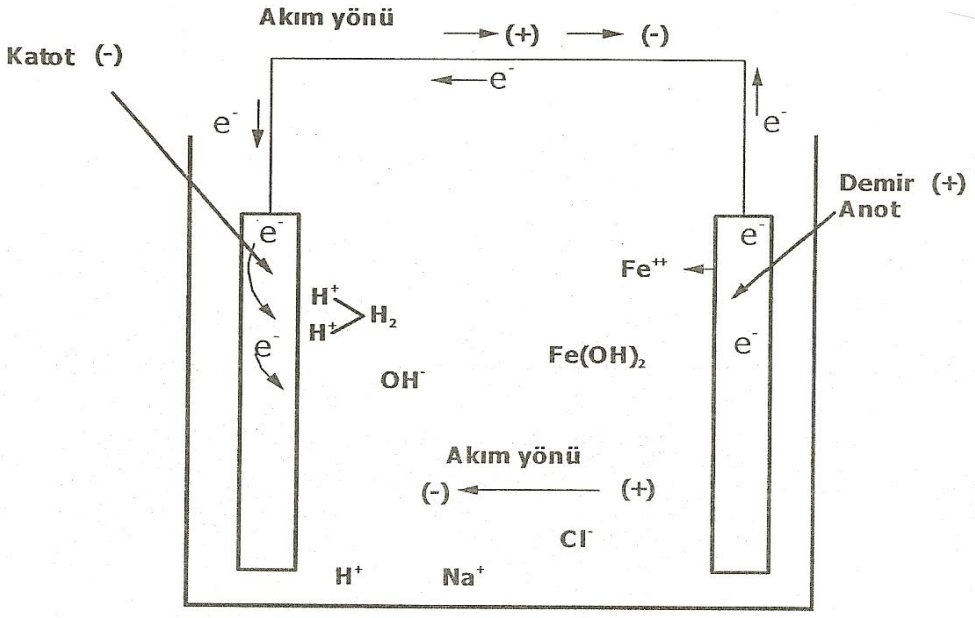
$$O_2 + 4H^{+} + 4e^{-} \rightarrow 2H_2O \qquad \text{Oksijen İndirgenmesi (asitli çözeltilerde)} \qquad (2.5)$$

$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ Oksijen İndirgenmesi (bazik yada nötr çözeltilerde) (2.6)

Bir korozyon olayının devam edebilmesi için bazı koşulların sağlanması gerekir. Bunlar;

- Anot ve katot bölgeleri olmalıdır,
- Anot ve katot arasında potansiyel farkı olmalıdır,
- Anot ve katodu birleştiren elektronik iletken (ya da metalik iletken) bir yol bulunmalıdır,
- Anot ve katot elektriksel iletken olan yani, iyonlarına ayrışmış olan bir elektrolit içine daldırılmış olmalıdır [1].

Farklı iki metal ya da safsızlık içeren metallerde, daha soy olan metal anottur, diğeri ise katot görevi yaparak elektrokimyasal tepkimeleri gerçekleştirir. Sulu ortamda bulunan metal ise, elektrolit/metal ara yüzeyinde oluşan etkileşimler sonucu korozyon tepkimeleri meydana getirebilir. Elektrolit içine daldırılmış iki farklı metal arasında oluşan potansiyel fark sebebiyle elektronlar, anottan katoda doğru ilerler. Şekil 2.1' de görüldüğü gibi, M^{2+} iyonları anotta oluşmakta ve çıkan e^- katoda doğru akmaktadır.



Şekil 2. 1: Metal korozyonun şematik gösterimi.

Katotta ise, H^+ indirgenerek H_2 gazı oluşur. Bu sırada, anottaki metalin çözünerek korozyona uğradığı görülür. Katottaki metal ise çözünmez. Metalik iletkenlerde akım yönü katottan anoda doğru, elektrolit içinde ise anottan katoda doğrudur. Akımın metali terk edip çevresindeki elektrolite girdiği yerde metal yükseltgenerek çözünür, yani anotta korozyon olur. Çevresindeki elektrolitten akım alan metalde, yani katotta korozyon olmaz.

Alüminyum ve kurşun gibi amfoterik metaller ise bunun dışındadır. Bu metaller, aşırı miktarda akım çektiklerinde korozyona uğrarlar ve elektrot çevresi, H^+ iyonlarının harcanmasıyla bazik olur. Bunun sonucunda ise, bazik korozyon gözlenir.

2.3. Korozyona Karşı Korunma Yöntemleri

Korozyon bir yüzey olayıdır, yani metal ile ortamın temas noktası olan ara yüzeyde gerçekleşir. Metal ile ortamın temas etmediği bölgelerde meydana gelen değişiklikler ise korozyon olarak nitelendirilemez. Ancak, metal-ortam ara yüzeyinde oluşan bazı korozyon ürünleri metalik yapıya yayılır ve metal-ortam ara yüzeyinden uzak bir bölgede tahribata neden olabilir.

Buna örnek olarak, asidik bir çözeltiye daldırılan çeliğin yüzeyinde hidrojen iyonunun indirgenmesi ile açığa çıkan hidrojen atomunun metal içinde yayılarak hidrojen gazı oluşturup metali çatlatması gösterilebilir. Çoğu zaman korozyon hızının ne büyüklükte olacağı başlangıçta tam olarak bilinemediğinden, korozyonu önlemek için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır.

2.3.1. Malzeme seçimi

Korozyonu önlemenin en basit yolu, kullanıldığı yere uygun metal ve alaşımların seçilmesidir. Bir metali veya alaşımını seçerken, o metal veya alaşımın ucuza mal edilmesi ve korozyona karşı dayanıklı olması istenir. Metal ve alaşımların dayanımı konusunda uygulanan bazı genel kurallar vardır. Asit ve sulu çözeltiler gibi indirgeyici ortamlar için çoğunlukla nikel, bakır ve bunların alaşımları tercih edilir.

Yükseltgeyici koşullar için, krom içeren alaşımlar, çok güçlü yükseltgeyici koşullar için ise, titan ve onların alaşımları kullanılır.

2.3.2. Dolayın değiştirilmesi

Ortam koşullarının değiştirilmesi korozyonu yavaşlatabilir. Bunlar;

- Sıcaklığın düşürülmesi,
- Hızın azaltılması,
- Oksijen ya da yükseltgeyicilerin uzaklaştırılması,
- Derişimin değiştirilmesi.

2.3.3. Dizayn

Bir yapı dizayn edilirken kullanılan araç ve gereçlerin ölçüleri, mekanik dayanımları ve korozyon dirençleri son derece önemlidir.

2.3.4. Metal yüzeylerin ön işlemi

Metallerin yüzeyini kaplamadan önce, yüzey yağ ve tuz gibi kirlerden, oksit katmanları ve pas gibi etkilerden dikkatlice temizlenmelidir. Ayrıca, yüzeye uygun bir parlatma işlemi yapmak gerekebilir. Bu ön işlem, özellikle elektrolitik kaplama ve emaye işlemlerinde oldukça önemlidir.

2.3.5. Kaplamalar

Metalik ve inorganik maddelerin ince bir kaplaması, metal ve çevresi arasında belirli bir engel oluşturur ve korozyonu yavaşlatır.

2.3.6. Anodik koruma

Elektrokimyasal yöntemlerden biridir. Bir metale anodik akım uygulanırsa, metalin çözünme hızı artar. Demir, nikel, krom, titan ve bunların alaşımları gibi pasiflik gösteren metallere anodik akım uygulandığında, belirli bir potansiyelden sonra metal pasifleşir ve metalin çözünme hızı azalır. Anodik koruma, pasifleşme gösteren metallere uygulanır. Bir metali anodik olarak korumak, ancak potansiyostat kullanılarak yapılabilir. Potansiyostatlar, bir yandan elektroliz devresine akım veren bir elektrik kaynağı olarak, diğer yandan elektroliz hücresinde metalin potansiyelini önceden belirlenmiş değerlerde tutmak için gerekli akımı ayarlayarak çalışır.

Anodik koruma için kimyasal oksitleyicilerden (kromat, nitrat gibi) yararlanılabilir. Bu oksitleyiciler, korozyon sisteminin karma potansiyelini (korozyon potansiyelini) pasif bölgeye kaydırarak kararlı bir pasiflik sağlayabilirler. Bu durumda, dışarıdan bir güç kaynağı gerekmez. Ancak, çalışılacak potansiyel aralığının ve anodik akım-potansiyel eğrilerinin iyi bilinmesi gerekir.

2.3.7. Katodik koruma

Metaller, korozyon potansiyellerinden daha negatif potansiyellerde tutulduğunda, korozyondan korunabilmektedir. Dış bir kaynaktan yapının tüm yüzeyine akım uygulandığında anodik bölgelerde, korozyon akımını yenecek ve yüzey katodik olacaktır. Metale daha negatif bir potansiyel uygulandığında, anodik ve katodik akımlar arasında 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 ise, katodik koruma potansiyeline eşit ya da daha küçük olmalıdır. Katodik koruma potansiyeli belirlenirken, bazı noktalara dikkat edilmelidir. Katodik koruma sırasında anodik akımın düşürülmesi korozyonu önlese de, katodik akım hızının artması metal için bir sorun olabilir. Katodik tepkime sırasında hidrojen çıkışı, metal içine difüzlenerek "hidrojen kırılması" şeklinde ifade edilen hasarlar oluşturur. Ayrıca koruma potansiyelinin daha negatif yapılması, çok enerji harcanmasına sebep olur.

2.3.8. İnhibitörler

İnhibitör bir ortama az miktarda eklendiği zaman metalin bulunduğu ortam ile tepkimesini denetleyen, azaltan ya da önleyen kimyasal bir maddedir. İnhibitörler, geciktirici katalizörler olarak da düşünülebilir. Çok çeşitli tip ve bileşimde bulunan inhibitörler, anot tepkimelerini veya katot tepkimelerini ya da her ikisinin hızını azaltarak korozyonu yavaşlatırlar. Anodik bir inhibitör, anodik polarizasyonu artırır ve böylece korozyon potansiyeli artar. Katodik inhibitörler, korozyon potansiyelini eksi yönde değiştirirler. İnhibitörler, çoğu kez etkidikleri tepkimenin türüne göre adlandırılırlar. Anodik, katodik, ya da karma etkilerine göre;

- Anodik inhibitörler,
- Katodik inhibitörler,
- Karma inhibitörler.

2.3.8.1. Anodik inhibitörler

Genel olarak anodik inhibitörler, anyonlardır. Anyonlar, anot bölgelerine doğru göç ederler ve çoğu kez oksijenin de etkisiyle metali pasifleştirirler. Anodik inhibitörler genelde inorganik özdeklerdir; ortofosfat, silikat, nitrit ve kromat gibi birçok inorganik inhibitörler ve organik benzoat örnek verilebilir.

Anodik inhibitörler yaygın olarak kullanılmalarına rağmen, istenmeyen bazı özelliklere sahiptirler. İnhibitör miktarı yeterli olmadığı ya da giderek azaldığı durumda, anot yüzeyinin tümü kaplanamaz. Bunun sonucunda ise, küçük anot ve büyük katot çifti durumu ortaya çıkar. Bu durum oldukça tehlikelidir ve çukurcuk korozyonuna neden olur. Bu yüzden, anodik inhibitörlere çoğu kez ‘tehlikeli’ inhibitörler de denir.

2.3.8.2. Katodik inhibitörler

Asitli ortamlarda hidrojen indirgenmesi, nötr ya da yaklaşık nötr ortamlarda oksijen indirgenmesi gibi katodik tepkime üzerine etkiyerek korozyon hızını yavaşlatır. Bu tür inhibitörler, katodik inhibitörler olarak adlandırılır. Genel olarak bu inhibitörler katyonlardır ve katot bölgelerine göç edip, kimyasal ya da elektrokimyasal olarak çökerek yüzeyi yalıtırlar.

2.3.8.3. Adsorpsiyon inhibitörleri (iki yanlı etkiyen inhibitörler)

En geniş sınıfı oluşturan bu inhibitörler, genellikle organik bileşiklerdir ve metal yüzeyine adsorplanarak, metalin çözünmesini ve metal yüzeyinde indirgenme tepkimelerini azaltırlar. Bu tip inhibitörler, metal yüzeyine adsorplandıklarından, hem anodik hem de katodik olayları engellerler. Ancak, gösterdikleri etkiler çoğu kez birbirinin aynı değildir. Bu inhibitörler üç grupta toplanabilir;

- Organik nitrit ve aminler gibi azot içeren bileşikler,
- HS^- ya da S^{2-} ya da halkada kükürt içeren bileşikler,
- Hem kükürt hem de azot içeren, özellikle tiyokarbamidler.

2.3.8.4. Karma inhibitörler

Bazı inhibitörlerin etkinliği, oksijen ya da kalsiyum iyonları ile daha çok artmaktadır. Araştırmalar, iki inhibitörün birlikte ilave edilmesinin inhibitör etkisini artırdığını ve küçük inhibitör derişimlerinde, çukurcuk korozyonu riskini azalttığını göstermiştir. Bu tip karma inhibitörler çoğu kez, kromat ya da nitrit gibi oksitleyici bir özdek ile ortofosfat ya da silikat gibi çöktürücü bir özdekten oluşur [42].

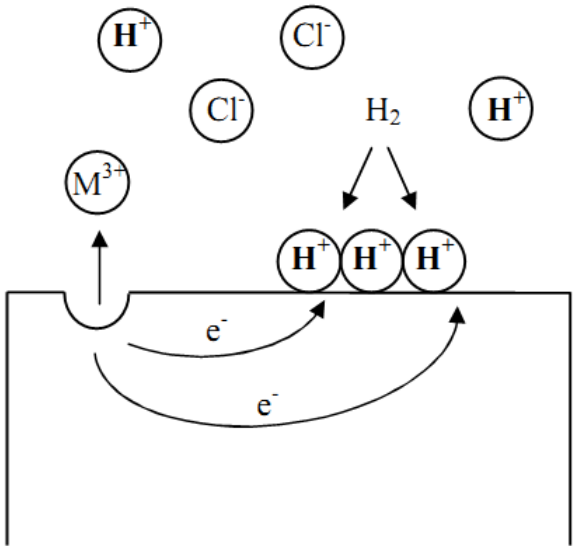
2.4. Alüminyumun Sulu Çözeltilerdeki Korozyonu

Alüminyum, ucuz ve hafif oluşu, iletkenliği ve mekanik direncinin yüksek olması, alaşım haline kolayca getirilebilmesi gibi birçok özelliğinden dolayı sanayide en çok kullanılan metaller arasındadır [9,11].

Sulu çözelti kimyasında korozyon, elektrokimyasal tepkimeler sonucunda gerçekleşir. Bu tepkimelerde anotta metal yükseltgenir, katot da ise çözeltideki reaktif indirgenir. Tepkimeler metal yüzeyinde aynı anda ve aynı hızda gerçekleşirler. Yani korozyon sırasında anotdaki yükseltgenme hızı katotdaki indirgenme hızına eşittir. Metal yüzeyinden ayrılan metal atomu, metal iyonuna dönüşürken iki elektronunu metale bırakır. Bu elektronlar hidrojen iyonlarının indirgenmesi sırasında kullanılırlar (Şekil 2.2).

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



Şekil 2. 2: HCl ortamında metalin korozyonu sırasında gerçekleşen elektrokimyasal olaylar [43].

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. Eğer, HCl çözeltisi içerisinde çözünmüş O_2 bulunuyorsa, hem hidrojen çıkışı hemde O_2 indirgenmesi gerçekleşir. Korozyon sırasında yükseltgenme hızı indirgenme hızına eşit olacağından, bu tepkimelerden birindeki artış diğerinin de artmasına neden olacaktır. Yani oksijen içeren HCl çözeltisi, içermeyenden daha çok korozif olacaktır.

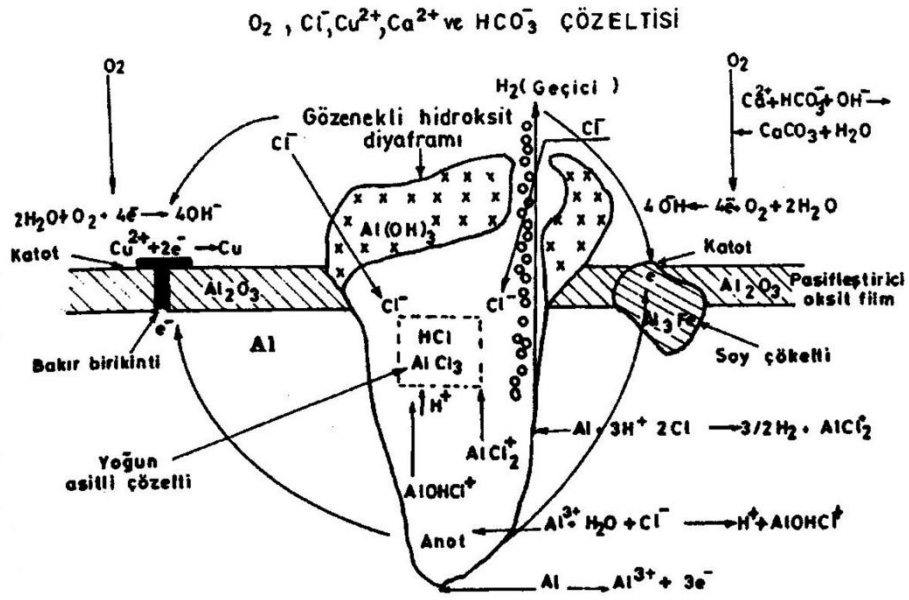
Alüminyum, doğal oksit tabakası nedeniyle korozyona karşı dayanıklıdır ancak, korozif ortamlarda (asidik, bazik gibi) korozyona uğrayabilir. Alüminyumun korozyona karşı dayanıklılığı alaşımına, ortamına, dizaynına ve koruma ölçütüne göre değişiklik gösterebilir. Temiz bir alüminyum yüzeyi aktiftir ve su ya da 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 civarındadır. 425 °C ye ısıtıldığında 20 nm'ye kadar çıkabilir. Oksit film zarar görürse, metal yüzeyinde yeni bir film oluşur ve bu da alüminyuma çok iyi bir korozyon koruması sağlar.

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

● pH < 4 veya pH > 9 iken oksit tabakası kararlı değildir. 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. Hava içeren sodyum klorür çözeltisindeki alüminyum oksidin yüzeyinde çukurcuk oluşumunun elektrokimyasal mekanizması Şekil 2.3'de, şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2. 3: Alüminyum yüzeyinde çukurcuk büyümesinin elektrokimyasal mekanizması [1].

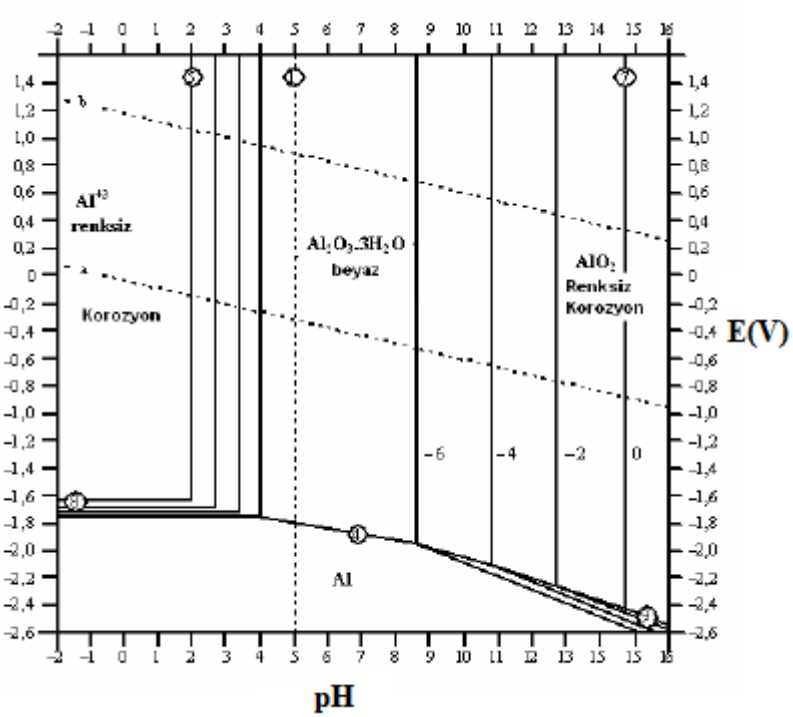
Çukurcuk içinde metal hızla çözünürken, metal yüzeyinde oksijen indirgenir. Bu olay kendiliğinden başlar ve devam eder. Çukurcuk içinde metalin hızla çözünmesiyle çok miktarda pozitif yüklü iyonlar oluşacağından, elektriksel nötürlük koşulunu korumak için çukurcuk içine klorür iyonları göç eder. Çukurcuk içinde $AlCl_3$ derişimi artınca, hidroliz sonucu hidrojen iyonu derişimi artar ve pasifleşme potansiyeli yükselir. Hidrojen ve klorür iyonlarının her ikisi de, birçok metal ve alaşımlarının çözünmesini hızlandırır. Derişik çözeltilerde oksijenin çözünürlüğü gerçekte sıfır olduğundan, oksijen sadece metal yüzeyinde indirgenir. Bu indirgenme korozyonu azaltır, yani bir anlamda metal yüzeyinde oluşan çukurcuklar metalin geri kalan kısmını katodik olarak korurlar.

Çukurcuk çevresi, katotta oluşan bazın etkisiyle pasifleşir. Özellikle, ortamda Ca^{+2} ve HCO_3^- iyonlarının bulunması bu etkiyi arttırır. Eğer, ortamda daha soy metallere ait iyonlar varsa, bunlar yerel katotlar üzerinde metal olarak ayrılarak (bakır gibi) katodun etkisini arttırır. Böylece, katot potansiyeli çukurcuk potansiyelinin üzerinde kalır. Çukurcuk içindeki potansiyel aktif bölgededir. Çukurcuk içinde pasifleşme potansiyeli hidroliz ile yükseldiğinden, bu aktif potansiyelin devam etmesine bağlı olarak korozyon ilerler. U. R. Evans, çukurcuk olaylarının başlamasını şu şekilde açıklamıştır. Herhangi bir nedenle, bir noktada metalin çözünme hızı artar ise klor iyonları bu noktaya göç ederler. Klor iyonları metal çözünmesini arttıracağından, bu değişim daha hızlı çözünmeye neden olabilir. Çözünmenin yüksek oluşundaki nedenler metal yüzeyinin çizilmesi, kristal örgüde yer değiştirme, yapıdaki diğer kusurlar ve çözelti bileşimindeki herhangi bir değişim şeklinde verilebilir [1].

2.4.1. Alüminyum-su sistemi için potansiyel-pH diyagramı

Korozyon olayını açıklamak için Pourbaix, çözelti pH'ına karşı elektrokimyasal tepkimelerin elektrot potansiyellerini grafiğe geçirerek, sulu çözeltilerde çeşitli elementlerin termodinamik olarak kararlı olduğu bölgelerin ayrılabileceğini göstermiştir. Ayrıca, birçok metal için 25°C'de ve saf su içerisinde elde edilen potansiyel-pH değişimlerini, Pourbaix Atlası adı altında toplamıştır. Bu diyagramlara Pourbaix Diyagramları veya potansiyel-pH diyagramları denir. Bunlar, bir metalin elektrot potansiyeli ile içine daldırılan elektrolitin pH derecesine göre termodinamik verilerden yararlanarak çizilen diyagramlardır. Bu diyagramlarda, metalin ve korozyon sonucu oluşan bileşiklerin kararlı olduğu bölgeler belirlenir [1].

Şekil 2.4' de alüminyum için verilen Pourbaix diyagramına göre geçerli tepkimeler ve kimyasal potansiyellerden faydalanılarak hesaplanan E° değerleri aşağıda verilmiştir;



Şekil 2. 4: 25°C'de Al için Pourbaix diyagramı [44].

$$Al^{3+} + 2\ H_2O \leftrightarrow AlO_2^- + 4H^+ \quad (2.7)$$

$$\log [AlO_2^-]/[Al^{3+}] = -20,3 + 4pH \quad (2.8)$$

$$2Al + 3H_2O \leftrightarrow Al_2O_3 + 6H^+ + 6\ e^- \quad (2.9)$$

$$E° = 1,550\text{-}0,059\ pH \quad (2.10)$$

$$2\ Al^{3+} + 3H_2O \leftrightarrow Al_2O_3 + 6\ H^+ \quad (2.11)$$

$$\log[Al^{3+}] = 5,7\text{- }3pH \quad (2.12)$$

$$Al_2O_3 + H_2O \leftrightarrow 2AlO_2^- + 2\ H^+ \quad (2.13)$$

$$\log[AlO_2^-] = -14,6 + pH \quad (2.14)$$

$$Al \leftrightarrow Al^{3+} + 3e^- \quad (2.15)$$

$$E° = 1,663 + 0,0197 \log [Al^{3+}] \quad (2.16)$$

$$Al + 2\ H_2O \leftrightarrow AlO_2^- + 4H^+ + 3e^- \quad (2.17)$$

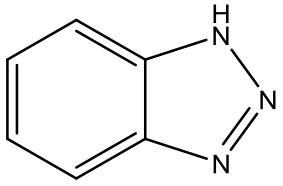
$$E° = 1,262 + 0,0788 + 0,0197 \log [AlO_2^-] \quad (2.18)$$

Potansiyelin -1,78 V ve pH'ın yaklaşık 4'ten küçük olduğu bölgelerde alüminyum, Al^{3+} iyonu halinde çözeltiye geçerek korozyona uğrar (korozyon bölgesi). Potansiyelin -1,78 V'dan daha negatif değerlerinde ise metal, doğal olarak korozyondan korunmaktadır (bağışıklık bölgesi). Alüminyumun korozyona uğramadığı potansiyel bölgesinde pH arttırılacak olursa, Al^{3+} iyonları ortamdaki OH^- iyonları ile hidroksit oluşturarak metal yüzeyine çöker. Bu bölgede, metal yüzeyi dış etkilerden korunduğu için korozyon olmaz ve metal pasif haldedir (pasiflik bölgesi). pH'ın daha fazla arttırılması halinde ise, yüzeydeki hidroksit veya oksitler kompleks iyonlar oluşturarak tekrar çözünür, yani yeniden korozyon bölgesine geçilir [44].

2.5. Bakır ve Sulu Çözeltilerdeki Korozyonu

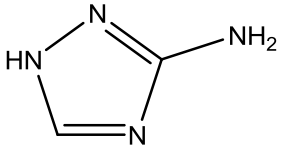
Bakır, düşük özdirence ve yüksek elektron hareketliliğine sahip olduğundan, bazı elektrik ve elektronik cihazlarda reaktif metal olarak kullanılmaktadır. Entegre devrelerde, özellikle de mikroişlemcilerde ara bağlantı materyali olarak alüminyumun yerine tercih edilmektedir. Bakır soy metal olmasına rağmen, çeşitli ortamlarda hemen korozyona uğramaktadır [29,31,34,38,45-47].

Elektronik endüstrisinde kullanılan bakır, genellikle korozyon inhibitörleri ile korunur. Sulu ortamlarda bulunan bakır ve alaşımları için, benzotriazole en çok kullanılan korozyon inhibitörüdür ve yaklaşık 50 yıldır yaygın olarak kullanılmaktadır (Şekil 2.5) [31,37,38,45].



1H Benzotriazole

(a)



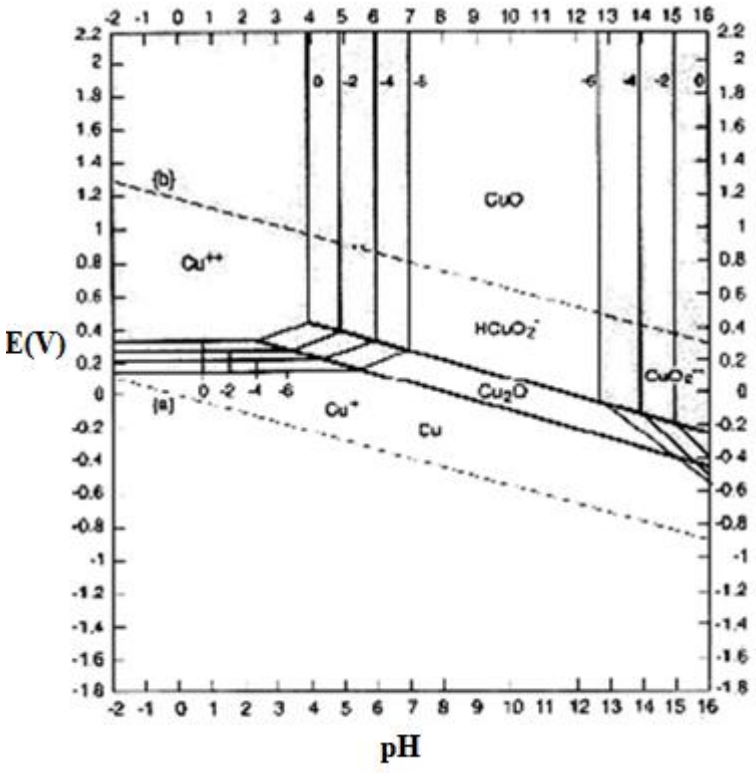
3-Amino-1,2,4-triazole

(b)

Şekil 2. 5: Bakırın korozyon koruması için kullanılan korozyon inhibitörleri; a) 1H Benzotriazol, b) 3-Amino-1,2,4-triazol [45].

Benzotriazole, geniş kullanıma sahip iyi bir korozyon inhibitörü olmasına rağmen, oldukça zehirlidir. Bu nedenle, çevreye duyarlı polimerik kaplamalara yönelik ilgi artmıştır [38]. İletken polimerler geniş teknolojik uygulamalarda kullanılmasına rağmen, bakırın iletken polimerlerle korunmasına yönelik çalışma sayısı oldukça azdır.

Nispeten soy bir metal olan bakır, yükseltgeyici içermeyen çözeltilerde aşınmazken, yükseltgeyici içeren asidik veya derişik bazik çözeltilerde aşınmaktadır. Hemen hemen nötr veya seyreltik bazik çözeltilerde, oksit tabaka oluşumuyla metal pasifleşir ve böylece korozyon engellenir. Bakır, oksijensiz suda kesinlikle aşınmamaktadır. Çözünmüş hava, metal üzerinde kahve-yeşil renkte bir oksit tabaka oluşturmaktadır. Yükseltgenme devam ettikçe, söz konusu tabakanın rengi koyulaşmakta ve koruma davranışı değişmektedir. Bazı durumlarda, kahve-yeşil renkteki tabakada gözenekler oluşur, yani diğer bir deyişle korozyon meydana gelir. Amonyum tuzları veya siyanür varlığında, Cu^{+} iyonları oldukça kararlı kompleksler verir. Bu nedenle, bakırın korozyon alanı oldukça büyüktür (Şekil 2.6). Bu tür ortamlarda, pasiflik alanı neredeyse kaybolmakta ve bağışıklık alanının üst sınırı, oldukça düşük elektrot potansiyellerine kaymaktadır. Bu durum, yükseltgeyicilerin yokluğunda bakırın korozyonundan kaynaklanmaktadır [44].



Şekil 2. 6: 25°C'de Cu için Pourbaix diyagramı [44].

Farklı pH'larda bakırın korozyon davranışını gösteren Paurbaix diyagramı Şekil 2.6'da gösterilmiştir. Buna göre, bakır için geçerli tepkimeler ve kimyasal potansiyellerden hesaplanan E^o değerleri aşağıda verilmiştir;

$$2Cu^+ + H_2O \leftrightarrow Cu_2O + 2H^+ \quad (2.19)$$

$$\log(Cu^+) = -0{,}84 - pH \quad (2.20)$$

$$Cu^{2+} + H_2O \leftrightarrow CuO + 2H^+ \quad (2.21)$$

$$\log(Cu^{2+}) = 7{,}89 - 2pH \quad (2.22)$$

$$CuO + H_2O \leftrightarrow HCuO_2^- + H^+ \quad (2.23)$$

$$\log(HCuO_2^-) = -18{,}83 + pH \quad (2.24)$$

$$CuO + H_2O \leftrightarrow CuO_2^{2-} + 2H^+ \quad (2.25)$$

$$\log(CuO_2^{2-}) = -31{,}98 + 2pH \quad (2.26)$$

$$Cu \leftrightarrow Cu^{+} + e^{-} \quad (2.27)$$

$$E^{o} = 0{,}520 + 0{,}0591\log(Cu^{+}) \quad (2.28)$$

$$Cu \leftrightarrow Cu^{2+} + e^{-} \quad (2.29)$$

$$E^{o} = 0{,}337 + 0{,}0295\log(Cu^{2+}) \quad (2.30)$$

$$Cu^{+} \leftrightarrow Cu^{2+} + e^{-} \quad (2.31)$$

$$E^{o} = 0{,}337 + 0{,}0295\log(Cu^{2+}) \quad (2.32)$$

$$Cu + 2H_2O \leftrightarrow HCuO_2^{-} + 3H^{+} + 2e^{-} \quad (2.33)$$

$$E^{o} = 1{,}127 - 0{,}0886pH + 0{,}0295\log(HCuO_2^{-}) \quad (2.34)$$

$$Cu + 2H_2O \leftrightarrow CuO_2^{2-} + 4H^{+} + 2e^{-} \quad (2.35)$$

$$E^{o} = 1{,}515 - 0{,}1182pH + 0{,}0295\log(CuO_2^{2-}) \quad (2.36)$$

$$Cu_2O + 2H^{+} \leftrightarrow 2Cu^{2+} + H_2O + 2e^{-} \quad (2.37)$$

$$E^{o} = 0{,}203 + 0{,}0391pH + 0{,}0591\log(Cu^{2+}) \quad (2.38)$$

$$Cu_2O + 3H_2O \leftrightarrow 2HCuO_2^{-} + 4H^{+} + 2e^{-} \quad (2.39)$$

$$E^{o} = 1{,}783 - 0{,}1182pH + 0{,}0591\log(HCuO_2^{-}) \quad (2.40)$$

$$Cu_2O + 3H_2O \leftrightarrow 2CuO_2^{2-} + 6H^{+} + 2e^{-} \quad (2.41)$$

$$E^{o} = 2{,}560 - 0{,}1773pH + 0{,}0591\log(CuO_2^{2-}) \quad (2.42)$$

$$Cu^{+} + H_2O \leftrightarrow CuO + 2H^{+} + e^{-} \quad (2.43)$$

$$E^{o} = 0{,}620 - 0{,}1182pH - 0{,}0591\log(Cu^{+}) \quad (2.44)$$

2.6. Korozyon Çalışmalarında Kullanılan Elektrokimyasal Yöntemler

2.6.1. Potansiyodinamik yöntem

Potansiyostatın voltajı bir elektrik motoru yardımıyla sürekli olarak değiştirilirken akım sürekli olarak ölçülür. Voltaj değiştirilmesi de 1V/dk ile 1V/saat arasında çalıştırılabilir.

Bu metod 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 ya da polarize edilerek pasifleştirilebileceği hakkında bilgi edinilebilir.

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

2.6.2. Galvanostatik yöntem

Bu yöntemde sabit akım uygulanarak potansiyel değişimi izlenir. Korozyon davranışı incelenen metal elektrot devreye bağlanır ve R direnci değiştirilerek, elektroda belli bir akım uygulanır. Bir voltametre ile bu akımlara karşılık gelen potansiyel değerleri ölçülür [1].

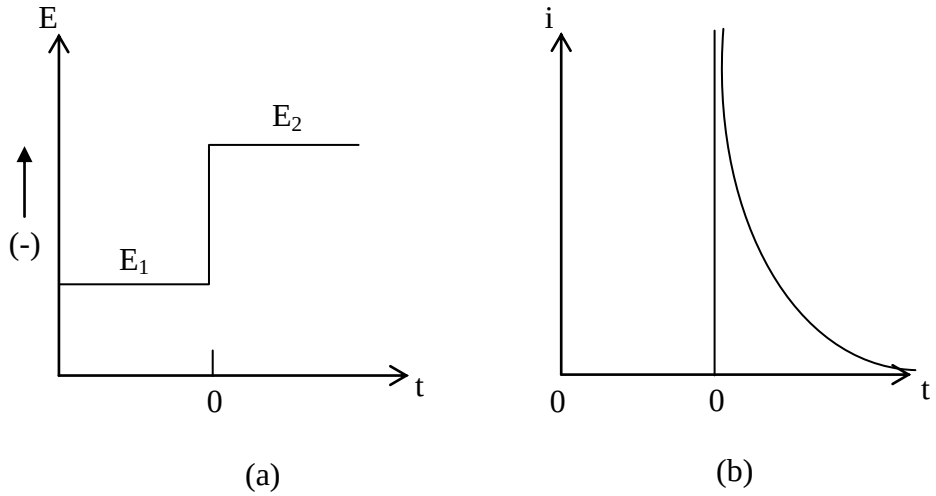
2.6.3. Potansiyostatik yöntem

Bu yönteme, kararlı potansiyodinamik yöntem de denir. İncelenecek metalin potansiyeli ayarlandıktan sonra akımın yönü ve miktarı ölçülerek polarizasyon eğrileri elde edilir. Bu eğrilerden de, korozyon hızını veren korozyon akımı hesaplanabilir [1].

2.6.4. Kronoamperometri

Bu teknik, çözeltiye daldırılmış olan çalışma elektrotu potansiyelinin ani olarak değiştirilmesi ile durgun ortamda akım–zaman ilişkisinin gözlenmesine dayanır.

Başlangıçta çözeltide O maddesinin olduğu ve O + ne → R reaksiyonunun gerçekleştiği durumda, öncelikle çalışma elektrotuna herhangi bir redoks reaksiyonunun olmadığı E_1 potansiyeli uygulanır. Sonra aniden elektrotun potansiyeli E_2'ye değiştirilir. CV voltamogramının pik potansiyelinin dışında bir potansiyelde E_2 potansiyeli seçilir. Potansiyel E_2 de sabit tutulur. Bu potansiyelde oluşan akımın zamanla değişimine bakılır (Şekil 2.7). Oluşan akım, Cottrell eşitliği ile verilir (Eşitlik 2.45).



Şekil 2. 7: Kronoamperometride (a) potansiyel–zaman ve (b) akım-zaman ilişkisi

$$I=\frac{nFD^{1/2}C_0}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \qquad (2.45)$$

Bu eşitlikte;

I: akım

F: Faraday sabiti

D: difüzyon katsayısı

C_o: O türünün derişimi

t: zamanı gösterir.

Cottrell eşitliğinden de görüldüğü gibi akım, $t^{-1/2}$ ile doğru orantılı olarak değişir. i değerleri, $t^{-1/2}$'ye karşı grafiğe geçirildiğinde orijinden geçen bir doğru elde edilir [48].

Kronoamperometri tekniği kullanılarak,

a) Bir maddenin difüzyon katsayısı bulunabilir,
b) Elektron aktarım reaksiyonunun hız sabiti hesaplanabilir,
c) Elektrot reaksiyonunun mekanizması belirlenebilir,
d) Elektron aktarım basamağına eşlik eden bir kimyasal reaksiyonun hız sabiti bulunabilir,
e) Elektrotta bir adsorpsiyon olayı meydana gelip gelmediği belirlenebilir [49].

2.6.5. Kronopotansiyometri

Bu yöntemde, sabit bir akım uygulanarak potansiyelin zamanla değişimi ölçülür. Potansiyelin zamanla sabit kalması ya da çok fazla değişmemesi, kaplamanın kararlı olduğunu gösterir. Elde edilen sigmoidal eğride görülen her bir yükseklik, elektroaktif türlerin redoks potansiyelini gösterir. Bu potansiyellerin meydana geldiği zaman aralığı da, yine bu türlerin konsantrasyonu ve difüzyon katsayısı ile ilgilidir.

Kronopotansiyometri deneylerinde çalışma elektrotu ile yardımcı elektrot arasına önceden belirlenen bir akım uygulanır ve çalışma elektrotunun potansiyeli, zamanın bir fonksiyonu olarak belirlenir [50].

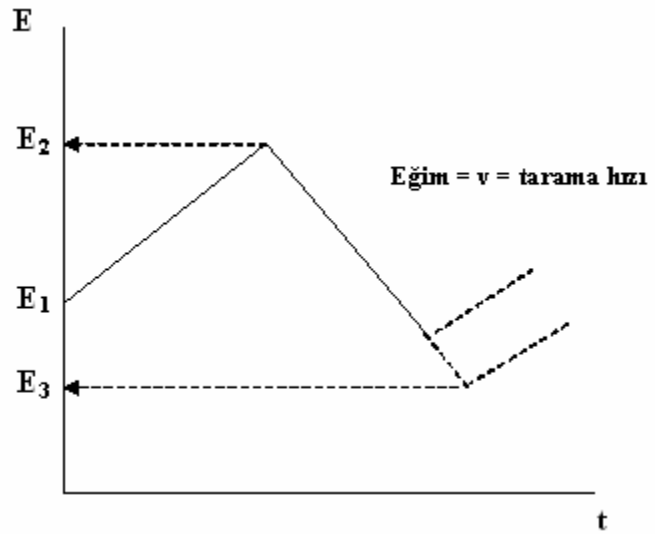
2.6.6. Dönüşümlü voltametri

Voltametri yöntemi ile hücre alanı çok küçük olan mikro çalışma elektrotu ile karşılaştırma elektrotu arasına uygulanan ve değeri zamanla değiştirilen gerilime karşı, hücrede çalışma elektrotu ile karşıt elektrot arasındaki akım ölçülür. Dönüşümlü voltametri ise, elektriksel olarak aktif bir madde bulunan durgun 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 voltametride 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 ya da 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 özellikle de 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 verileri elde etmek için uygulanacak diğer yöntemlere tercih edilmelidir [43].



Şekil 2. 8: 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 ya da başka bir E_3 değerine devam edebilir (Şekil 2.8). 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 ya da 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 alt ve üst sınır potansiyel değerlerine ve tarama hızına bağlı olarak değişimleri incelenir, ilk ve onu takip eden çevrimlerdeki farklılıklar belirlenerek pikler ile gerçekleşen proses arasındaki 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 ise, mekaniksel bilgiler verir. Kinetik veriler ise, ilk taramadan elde edilir.

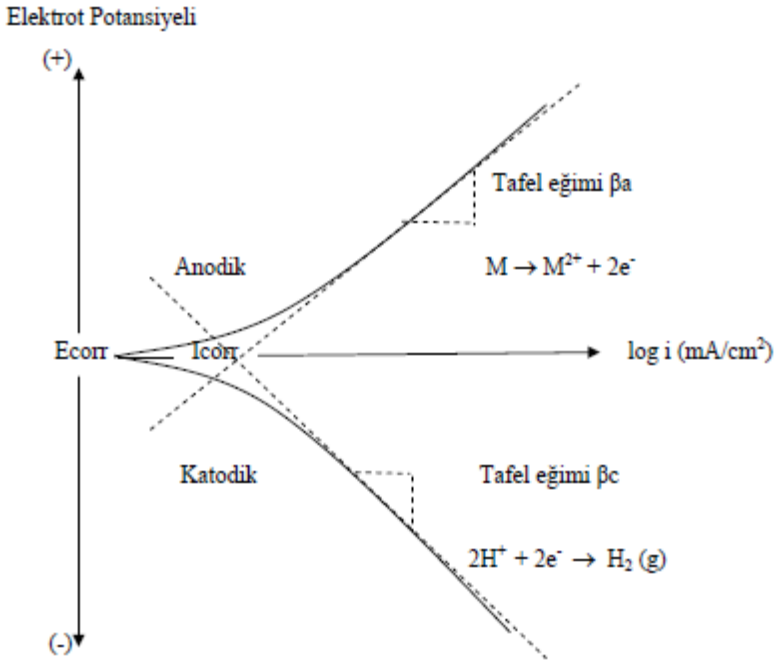
2.6.7. Tafel polarizasyon yöntemi

Korozyon, metal ve çözelti arasında anodik ve katodik reaksiyonların 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 akımın ölçülmesiyle 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.

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 2.9'da görülen E-logi polarizasyon eğrisi elde edilir. Şekilden de görüldüğü gibi uygulanan dış akım belli bir değere ulaştıktan sonra polarizasyon eğrisinde doğrusal bölge oluşur. Uygulanan dış akımın lineer olarak değiştirdiği bu bölgelere "Tafel Bölgesi" denir. Korozyon potansiyelinden başlayarak katodik ya da anodik yönde çizilen yarı-logaritmik akım-potansiyel eğrileri Tafel eğimleri olarak bilinir (Şekil 2.9). Bu eğrilerin ekstrapolasyonu alındığında kesişen noktadaki potansiyel korozyon potansiyeli, buna karşılık gelen akım ise korozyon akımıdır. Korozyon akımı korozyon hızı hakkında bilgi verir.

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

Anodik ve katodik reaksiyonlar elektrot yüzeyinde aynı anda gerçekleştiğinden elektrot potansiyeli karma bir potansiyel değerine yani, E_{kor}'a ulaşır. Buna karşılık gelen akım da I_{kor} korozyon akımı olur.



Şekil 2. 9: Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri.

2.6.8. 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 (Eşitlik 2.46).

$$\Delta E / \Delta I = \beta_a.\beta_c / [2{,}303\ I_{kor}\ (\beta_a+\beta_c)] \quad (2.46)$$

Buradan I_{kor} çekilirse:

$$I_{kor} = 1/R_p\ \{[\beta_a.\beta_c] / [2{,}303\ (\beta_a+\beta_c\ ]\} \quad (2.47)$$

Burada R_p polarizasyon direnci ve β_a, β_c sırasıyla anodik ve katodik Tafel eğimleridir. Bu çizgisel bağıntı en çok 10 mV'a kadar uygundur. Denklem bazı ihmaller yapılarak aşağıdaki gibi yazılabilir (2.49).

$$\beta_a.\beta_c / [2{,}303\ (\beta_a+\beta_c)] = B \text{ yazılarak} \quad (2.48)$$

$$I_{kor} = B.\Delta I / \Delta E \quad (2.49)$$

elde edilir.

Buradan I_{kor} deneysel değerlerin denklemde yerine koyulması ile bulunabilir.

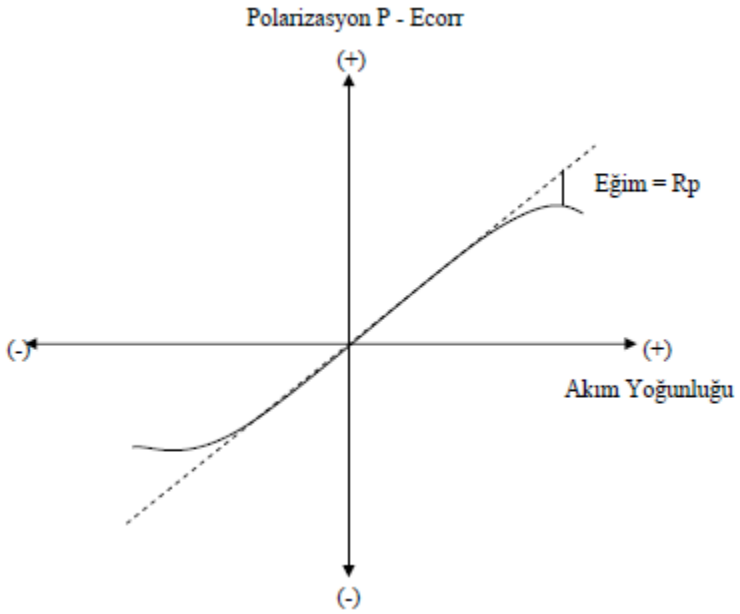
Doğru sonuçlar için β_a ve β_c polarizasyon eğrilerinden elde edilmelidir. Yaklaşık sonuçlar elde etmek için β_a ve β_c 0,12 V kabul edilmelidir. Bu durumda B sabiti 0,026 V değerini alır. Metod hem doğru hem de alternatif akım tekniklerine uygulanabilir. Alternatif akım tekniklerinde $\Delta E/\Delta I = R_p$ alınıp Eşitlik 2.49'da yerine yazılırsa $I_{kor} = B\ R_p$ bulunur. R_p'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 (Şekil 2.10). Bu metotda uygulanan potansiyelin değişme hızı 0,1-10 mV arasındadır. Yavaş potansiyel değişimlerinde daha doğru sonuç elde edilir.

I_{kor} ile ağırlık azalması arası ilişki aşağıdaki denklemle verilir;

$$I_{kor} = \Delta m.F.n / \Delta t.Mk \quad (2.50)$$

Burada; Δm ağırlık azalması, F Faraday sabiti; n alınan verilen elektron sayısı, Mk metalin atom gramının kütlesi, Δt zaman aralığıdır. (2.49) ve (2.50) numaralı denklemler birleştirilerek (2.51) eşitliği elde edilir.

$$\Delta m = B.\Delta I.\Delta t.Mk / \Delta E.n.F \quad (2.51)$$



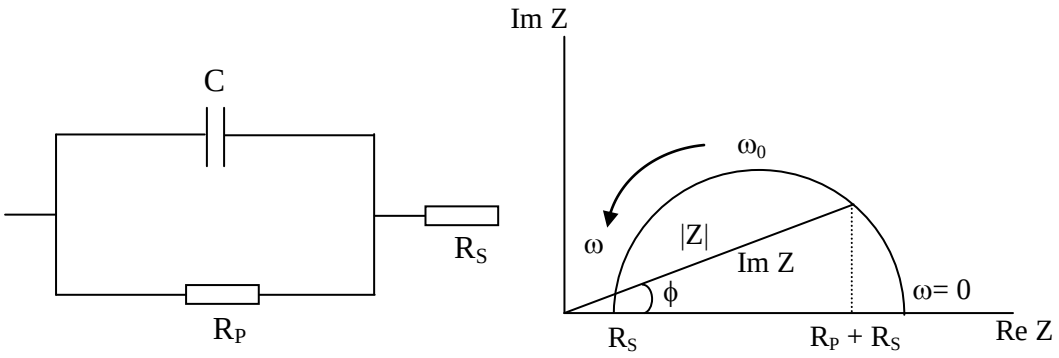
Şekil 2. 10: Polarizasyon direnç yöntemiyle korozyon hızı belirlenmesinde akım potansiyel eğrisi.

2.6.9. Empedans spektroskopisi

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 fotovoltaik çalışmalarda kullanılmaktadır.

Avantajı uygulanan alternatif akımla yüzey yapısının zarar görmemesidir. Tafel ekstrapolasyonu ve polarizasyon direnci gibi yöntemlerde DA (doğru akım) yapıldığı zaman yüzey zarar görmektedir. Bu yöntemle elektrokimyasal hücreyi gösteren bu elektronik devre dizayn edilebilir. Şekil 2.11'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 (Kapasitans) ve indüktans (X_L) imajiner kısmını oluşturur. Empedans ölçmede kullanılan bir devrede imajiner empedans ile reel empedansın değişimi Nyquist diyagramı ile verilmiştir.



Şekil 2. 11: Nyquist diyagramı.

R_p; polarizasyon direnci, R_s; çözelti direnci, Z; empedans ve ω; açısal frekansı gösterir.

$$Z=\frac{R_p}{1+(\omega CR_p)^2}-j\frac{\omega CR_p^2}{1+(\omega CR_p)^2}+R_s \tag{2.52}$$

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

$$Z'=\frac{R_p}{1+(\omega CR_p)^2} \quad \text{ve} \quad Z''=\frac{\omega CR_p^2}{1+(\omega CR_p)^2} \tag{2.53}$$

Denklemde (2.52) Z' ve Z'' yazılıp ω yok edilirse aşağıdaki bağıntı elde edilir.

$$\frac{[Z'-(R_s+\frac{R_p}{2})]^2}{(\frac{R_p}{2})^2}+\frac{(Z'')^2}{(\frac{R_p}{2})^2}=1 \tag{2.54}$$

Yukarıdaki bağıntı yarım dairenin bir fonksiyonudur. R_p değeri büyüdükçe yarım dairenin çapı da büyür ve dolayısıyla bu kıyaslama ile kaplamanın korozyona karşı olan direnci hakkında bilgi edinilebilir.

2.6.10. 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 meydana gelir. 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.

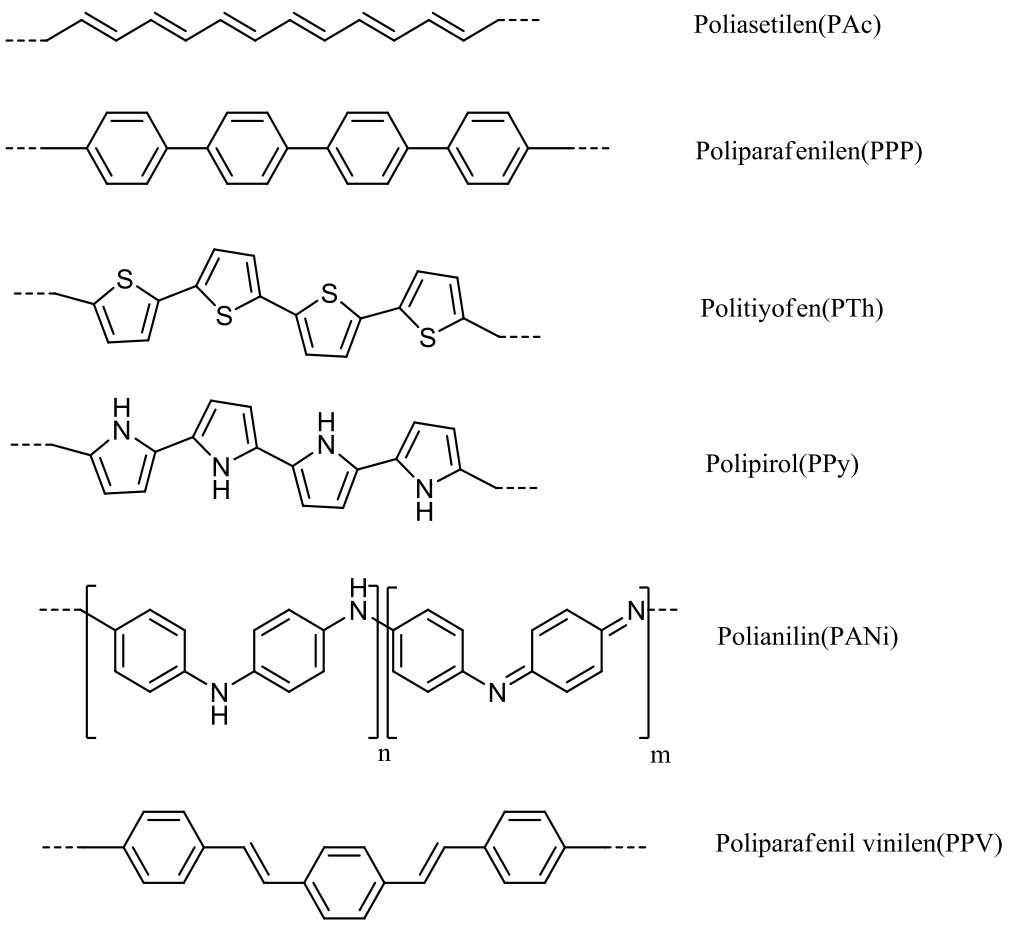
3. İLETKEN POLİMERLER

Polimerler, metallerin aksine yalıtkan ve elektriği iletmeyen maddeler olarak bilinmekteydi ve bu özelliklerinden dolayı, daha çok elektrik tellerinin kaplanmasında kullanılmaktaydı. Ancak, 1977 yılında Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid ve Hideki Shirakawa isimli bilim adamları yaptıkları çalışmayla poliasetilen'in hemen hemen bir metal gibi iletken olabileceğini göstermişlerdir. Poliasetilen'in katkılanmış hali 10^5 S/m lik bir iletkenliğe sahiptir. Bu, daha önce bilinen polimerlerin iletkenlerinden epeyce yüksek bir değerdir. Bir kıyaslama yapılacak olursa, iyi bir yalıtkan olan teflonun iletkenliği 10^{-16} S/m iken, gümüş ile bakırınki 10^8 S/m dir. Bu buluşla birlikte polimerlerin hep yalıtkan olma imajı da değişmiştir [2].

İletken polimerleri diğer polimerlerden ayıran temel özellik, sırayla değişen tek ve çift bağlardan oluşan bir zincir yapısına sahip olmalarıdır. Bu şekilde sırayla değişen bağ yapısına, "konjugasyon" denir. Konjugasyonda, karbon atomları arasındaki bağlar birbiri ardı sıra değişen tek ve çift bağlar şeklinde dizilmişlerdir (Şekil 3.1). Her bir bağ, kuvvetli bir kimyasal bağ olan "sigma" (σ) bağı içerir. Ayrıca, her çift bağ da, daha zayıf ve daha az lokalize olmuş bir "pi" π bağı içermektedir. 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 için, oldukça yüksek bir enerji gereklidir (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 orbitalleri de vardır. Bu orbitallerin örtüşmesiyle oluşan π bağındaki π elektronları, metalik iletkenliğe neden olurlar. Yasak enerji aralıkları (1,5 eV) bakımından yarı iletken özellik gösteren konjuge polimerlerin iletkenlikleri, kimyasal veya elektrokimyasal yöntemler ile değiştirilebilmektedir [43].

Polimerlere iletken özellik sağlayan çalışmalardan sonra, iletken polimerlerin metallerin yerine 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.

Günümüzde polipirol (PPy), polianilin (PANi), politiyofen (PTh), poliparafenil vinilen (PPV) gibi çok sayıda polimerlerin iletken olduğu bilinmekte ve bazılarının toz, süspansiyon, film veya levhalar halinde ticari üretimi yapılmaktadır [51]. Bazı iletken polimerlerin yapıları Şekil 3.1’de görülmektedir.



Şekil 3. 1: Bazı iletken polimerlerin yapıları [52].

3.1. İletken Polimerlerin Sentezi

İletken polimerler çeşitli yöntemlerle sentezlenebilmektedir. Kullanılan yönteme göre, elde edilen ürünün fiziksel ve kimyasal özellikleri farklılık gösterebilir. Günümüzde iletken polimer sentezi için kullanılan tekniklerin bazıları şunlardır;

- Kimyasal polimerizasyon
- Elektrokimyasal polimerizasyon
- Fotokimyasal polimerizasyon
- Metatez polimerizasyonu
- Plazma polimerizasyonu
- Piroliz [53].

Bu yöntemler arasında en çok kullanılanlar, kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyondur.

Kimyasal polimerizasyon yöntemi, iletken polimerlerin elde edilmesinde ve kullanılmasında bazı avantajlara sahiptir. Bunlar; yöntemin oldukça basit, ucuz ve hızlı olması şeklinde sıralanabilir. Ancak, elde edilen iletken polimer çökeleğinin tanecik boyutu ve yapısı kontrol edilememektedir. Ayrıca, işlenebilirliğinin az olması bu yöntemin diğer bir dezavantajıdır.

Elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi ise, diğer yöntemlere göre bazı avantajları nedeniyle, günümüzde iletken polimer üretiminde sıkça kullanılan bir tekniktir. Bu yöntem; film kalınlığı, morfolojisi, iletkenliği ve seçilen iyonların daha kontrollü birleştirilmesi ve daha homojen film elde edilebilmesi gibi önemli avantajlara sahiptir. Elektrokimyasal yöntem ile film kalınlığı birkaç A^o, μm ve hatta mm arasında değiştirilebilmektedir [54].

Elektrokimyasal polimerizasyonun tercih sebebi olmasının başka sebepleri de vardır. Bunlar;

- Tepkime oda sıcaklığında gerçekleşmektedir,
- Potansiyel ve akım değiştirilerek film kalınlığı kontrol edilebilmektedir,
- Polimer filmleri elektrot yüzeyinde oluşmaktadır,
- Homojen bir film elde edilebilmektedir,
- Polimer katkılanması film oluşumuyla aynı zamanda gerçekleşmektedir,
- Kopolimer elde edilebilmektedir [55].

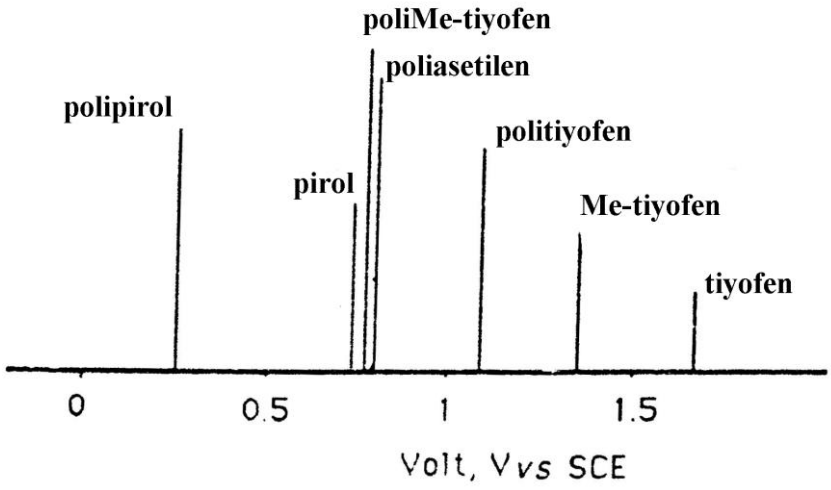
Elektrokimyasal polimerizasyon; çözücü, monomer konsantrasyonu, elektrolitin yapısı, sıcaklık, pH, elektrot malzemesi ve uygulanan elektrokimyasal şartlar gibi deneysel parametreler içermektedir [56]. Bu parametreler aşağıdaki gibi özetlenebilir;

Elektrot; Çalışma elektrotu, karşıt elektrot ve referans elektrotu içeren bölünmüş hücreli standart elektrokimyasal teknikler, genellikle en iyi filmleri üretir. Elektrokimyasal yükseltgenme süreci boyunca elektrotlar çok dikkatli seçilmelidir. Örneğin; alüminyum, indiyum, demir ve gümüş gibi metaller, polimerizasyon gerçekleşmeden önce yükseltgenebileceğinden, pirol'ün ve tiyofen'in polimerizasyonu için uygun olmayan anotlardır. Polipirol ve politiyofen eldesi için, genellikle kullanılan anotlar krom, altın, nikel, paladyum ve titandır. Çalışma elektrotunun yapısı ve elektrolitin nükleofilik reaksiyonu, monomerin polimerizasyon işlemini etkilemektedir [57].

Elektrolit; İyi özelliklere sahip filmler oluşturmak için elektrolit seçimi önemlidir. Elektrokimyasal polimerizasyon, nükleofillerden dolayı oldukça reaktif olan ara ürünleri, radikal katyon yolu ile üretmektedir. Bu nedenle, asetonitril gibi zayıf nükleofil olan aprotik çözeltiler kullanılır.

Dimetilformamid gibi nükleofilik aprotik çözeltiler sadece, elektrolitin nükleofilliğini azaltmak için protik asitler eklendiğinde kullanılabilir. Elektrotlar arasından akım geçmesi için yeterli iletkenliğe sahip bir çözelti hazırlarken, elektrolitik tuzlarının çok iyi çözünmesi gerekir. Aprotik ortamda, genellikle kolayca çözülebilen tetra alkil amonyum tuzları tercih edilir. Lityum tuzlarının çözeltileri topaklanma oluşturmaktadır. Sodyum ve potasyum tuzları ise, kompleksleştirici olmadan aprotik çözeltilerde pek çözünmezler. Halojenler, kolayca yükseltgenirler ve nükleofilik olarak uygundurlar. Asetat, alkoksit, benzoat, siyonid ve hidroksit gibi yüksek nükleofilik anyonlar film oluşturmak yerine, renkli çözeltiler oluşturan çözünebilen ürünler verirler [57].

Uygulanan gerilimin etkisi; Elektrodepolama gerilimi, her bir elektrokimyasal polimerizasyon işlemi için spesifiktir. Polimerler, direkt olarak yükseltgenmiş iletken formda elde edilebilirler. Elde edilen iletken polimer filmleri elektrot yüzeyinde depolanır. Şekil 3.2'de bazı monomerlerin ve iletken polimerlerin doygun kalomel elektrot kullanıldığındaki yükseltgenme potansiyelleri verilmiştir [54].



Şekil 3. 2: Bazı monomerlerin ve iletken polimerlerin doygun kalomel elektrot kullanıldığındaki yükseltgenme potansiyelleri [54].

Elektrot geriliminin kontrolü, monomeri kimyasal başlatıcılardan daha fazla etkileyebilir. Elektrot tepkimeleri bu gerilimin ayarlanması ile kolaylıkla kontrol edilebilir [58].

Monomer konsantrasyonunun etkisi; Elektrokimyasal polimerizasyon işleminde kullanılan monomerin ve diğer reaktiflerin konsantrasyon oranlarının önemli olduğu görülmüştür. Yüksek monomer konsantrasyonu, genellikle ortamdaki nükleofiller ile yükseltgenmiş polimerin veya radikal katyonlarının yarışını engellemek için kullanılır. Fakat bu parametreler, monomerin yükseltgenme potansiyeline bağlıdır. Eğer monomer pirol gibi kolay yükseltgeniyorsa, yan reaksiyonların yarışı fazla önemli değildir ve monomerin, milimolar seviyelerdeki konsantrasyonları polimerizasyon için kullanılabilir [59].

Sıcaklık etkisi; Elektrokimyasal polimerizasyon sıcaklığının, polimerizasyon hızına, filmlerin iletkenliklerine, redoks ve mekaniksel özelliklerine önemli etkisi vardır. Düşük sıcaklıkta hazırlanan maddelerin spektral analizi daha düzenli yapılar göstermektedir. Yüksek sıcaklıkta ise, polimer radikali üzerinde nükleofilik saldırı gibi yan reaksiyonlar, kusurlu yapısal oluşumlara ve düşük iletkenliğe neden olur [55].

Çözücü etkisi; Substrat olarak aktif metaller üzerine iletken polimerin elektrokatkılanması ve bunun özelliklerinin incelenmesine ilişkin ilk çalışmalar, sulu olmayan çözelti ortamında gerçekleştirilmiştir. Su ile karşılaştırıldığında organik çözücülerin en önemli avantajı, daha derişik çözeltilerde monomerin daha kolay çözünmesidir. Bunun sonucunda polimer tabakasının oluşumu daha hızlıdır ve substratın anodik çözünmesi ilerlemez. Ancak, organik çözücülerin birçok dezavantajı da vardır. Zehirli, yüksek yanıcı özellikte ve pahalı olmalarından dolayı, daha çok sulu çözeltiler tercih edilmektedir. Bu nedenle, iletken polimerin sulu çözeltilerde aktif metalin yüzeyine elektrokatkılanması, daha ilgi çekici hale gelmiştir [19].

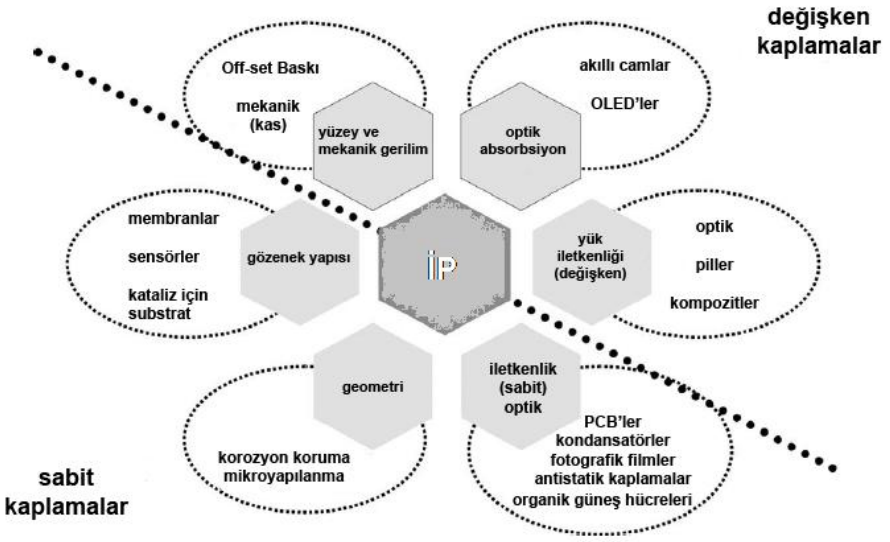
pH etkisi; Elektrokimyasal polimerizasyonu etkileyen en önemli parametrelerden birisi de pH etkisidir. Örneğin, pirol'ün elektrokimyasal polimerizasyonunda alkali elektrolitlerin, genellikle elektrokimyasal polimerizasyonu engellediği belirlenmiştir. İndiyum kalay oksit kaplı camlarda veya platin elektrotların yüzeyinde, pH $\geq$ 7 olan tampon çözeltilerde film oluşumu görülmemiştir.

Elektrokimyasal polimerizasyon'a pH etkileri incelendiğinde, yüksek pH değerlerinde PPy filmlerinin iletkenliğinin azaldığı gözlenmiştir. Düşük pH değerlerinin yükseltgenme polimerizasyonunun sağlanmasında şart olduğu düşüncesine rağmen, Bocchi ve arkadaşları PPy filmlerinin alkali ortamda platin üzerinde elektro depolanabildiğini bulmuşlardır [60].

3.2. İletken Polimerlerin Uygulama Alanları

Mekaniksel dayanım, elektriksel iletkenlik, korozyon direnci, kimyasal ve elektrokimyasal olarak sentezlenebilmelerinden dolayı, iletken polimerler birçok alanda (şarj edilebilir piller, elektrokromik cihazlar, elektrokimyasal sensörler ve kapasitörler) yaygın olarak kullanılmaktadır [15,17,61].

İletken polimerler, temelde iki önemli uygulama alanına sahiptir. Bunlardan ilki sabit, diğeri değişken özellikli iletken polimer kaplamalar şeklinde ifade edilmektedir. Şekil 3.3' de sabit ve değişken özellikli iletken polimerlerin uygulama alanları kısaca özetlenmiştir [62].



Şekil 3. 3: İletken polimerlerin fonksiyonel özellikleri ve uygulama alanları [62].

Pillerde; İletken polimerlerin ilk ticari kullanım alanlarından biri pillerdir. İletken polimerler günümüzde daha çok, yüksek enerji yoğunluklu lityum pillerinde kullanılmaktadır. Söz konusu piller, BASF\VARTA ve Allied Signal tarafından üretilmektedir. Bridgestone firması ise, polianilin ve lityum ile düğme büyüklüğünde ürettikleri pilleri pazarlamaktadır [63].

Organik güneş pilleri; Yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ihtiyaçtan dolayı, yapılan araştırmalar ucuz ve çevreye zararsız fotovoltaik cihazlara yönelmiştir. İnorganik güneş pillerine göre ucuz ve daha kolay elde edilebilen organik polimer tabanlı fotovoltaik bileşenler, ışıktan elektrik elde etmek için kullanılmaktadır. Organik güneş pillerinde genellikle ftalosiyanin ve Perylene kullanılır. Ftalosiyanin p-tipi, perylene ve türevleri ise n-tipi yarıiletken davranış sergiler [64].

Sensör ve elektromekanik cihazlarda; İyon ve çözücülerin birleşmesiyle, iletken polimerlerin özelliklerinde bazı değişimler meydana gelebilmektedir. Bu durum, iletken polimerlerin iyon belirleyici sensör üretiminde kullanılabileceğini göstermiştir. Ayrıca iletken polimerler, sensörlerin giysiler içerisine yerleştirilmesini kolaylaştırmaktadır. Ancak, su adsorplanmasından kaynaklanan gürültü, kullanım ömrü ve duyarlılık gibi bazı dezavantajlar söz konusudur.
İletken polimerlerin yükseltgenme durumuna bağlı olarak hacimlerinde değişiklik meydana gelmektedir. Bu nedenle, iletken polimerlerin elektrik enerjisini mekanik enerjiye dönüştürmek mümkündür [63].

Biyosensörler; İletken polimerlerin biyoanalitik alanında kullanılması büyük ilgi çekmektedir. İletken polimerlerin canlı yapılar ile uyum sağlayabilmesi, biyosensör olarak kullanımına, biyolojik sıvılar içinde ilaç veya metabolitlerin sürekli izlenmesine ve yeni analitlerin ortaya çıkmasına olanak sağlamaktadır [65].

Elektrokromik cihazlar; İletken polimerlerin elektrokromik hücrelerdeki materyaller için uygun olduğu gözlenmiştir. İletken polimerlerin organik ışık yayan diyotlarda kullanımı oldukça ilgi çekmektedir [66].

Membranlar; İletken polimer membranlar, suda çözünen organik bileşenlerin kontrollü bir şekilde bırakılmasında ve ayrılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Yapılan elektrokimyasal çalışmaların çoğu, elektrokimyasal ve membran parametrelerinin, iletken polimer membranlardaki iyon transferiyle ilişkisini açıklamaya yöneliktir [67].

Süperkapasitörler; Şarj edilebilir piller ve yakıt hücresine sahip elektrikli taşıtlar, çevre kirliliğini önemli bir şekilde azaltmaktadır. Süper kapasitörler, elektrot materyallerinin yüksek kapasitansından dolayı, pillerden çok daha fazla güç ve geleneksel kapasitörlerden çok daha fazla enerji sağlamaktadır.

İletken polimerler, redoks kapasitörleri için elektrot materyali olarak da kullanılabilir. Yüksek çevresel kararlılığı, düşük toksit özelliği ve kolay işlenebilirliğinden dolayı, poli(3,4 etilendioksitiyofen) (PEDOT) bu alanda en çok kullanılan iletken polimerdir [68].

Yapay Kaslar; İletken polimerler katkılama sırasında şişme özelliği gösterirler. Karşıt iyonların polimerin yapısına katılması ile polimerin iskeletinde yapısal değişiklikler meydana gelebilir ve polimer hacmi %30'lara kadar artabilir. Bu elektromekaniksel özellikler, polimer esaslı yapay kasların üretilmesine olanak sağlar [69].

3.3. İletken Polimerlerde Katkılama

Bir polimere uygun yöntemlerle elektron verilmesine veya uzaklaştırılmasına katkılama denir. Katkılama amacıyla kullanılan kimyasal maddelere ise, katkılayıcı (dopant) denir. Polimer sentezinde kullanılan katkılayıcının türü, polimerin iletkenlik düzeyini etkiler. Polimerlerde katkılama işlemiyle yük taşıyıcılarının sayısı arttırılır.

Katkılama işlemi, gaz veya çözelti fazındaki yük transfer maddelerinin (katkı maddesi), konjuge polimerleri kimyasal olarak doğrudan etkimesiyle veya elektrokimyasal yükseltgenme-indirgenme işlemleriyle gerçekleşir.

Yükseltgenme ile katkılama işlemine p-katkılama, indirgenme ile katkılama işlemine n-katkılama denir. Örneğin; poliasetilen (PAc) iyot gibi bir kimyasalla katkılandığında yükseltgenir (p-katkılama), poliasetilenin indirgen katkılanmasında ise (n-katkılama) alkali metaller kullanılabilir (Eşitlik 3.1 ve 3.2). Katkılanmış polimer gerçekte bir tuz yapısıdır, ancak I_3^- ve Na^+ iyonları karşı iyonlar değil polimer zincirinde iletimi sağlayan hareketli yük taşıyıcılarıdır.

$$[CH]_n \xrightarrow{I_2} [CH]_n^{+x} + x\, I_3^- \qquad (3.1)$$

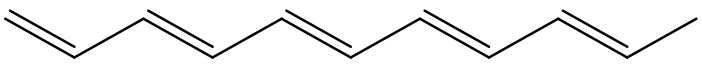
$$[CH]_n \xrightarrow{Na} [CH]_n^{-x} + x\, Na^+ \qquad (3.2)$$

Shirawa, 1970 yılında $Ti[O(C_4H_9)]_4$ ve $Al(C_2H_5)_3$ katalizörü kullanarak farklı bir uygulamayla poliasetilen filmler elde etmiştir. Poliasetilen filmleri oluştururken, $Ti[O(C_4H_9)]_4$ ve $Al(C_2H_5)_3$ karışımını az miktarda toluen içine koyarak oda sıcaklığında 45 dk karıştırmış ve karışımı -78 °C'ye soğutmuştur. Kabı boşaltıp içine asetilen gazı gönderdiğinde, polimerizasyonun kabın iç yüzeyinde film halinde kalan katalizörün üzerinde ilerleyerek bakır renkli cis-poliasetilen oluşumunu gözlemiştir (Şekil 3.4).



Şekil 3. 4: Cis-poliasetilen

Yukarıdaki işlemlerde n-hekzadekan kullandığında ise, oluşan ürünün gümüş rengindeki trans-poliasetilen oluştuğunu gözlemlemiştir (Şekil 3.5).

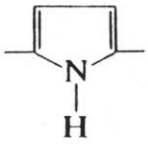
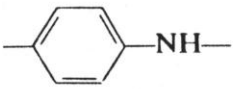
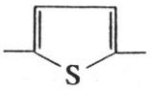


Şekil 3. 5: Trans-poliasetilen

Saf poliasetilenin (dop edilmemiş) iletkenliği düşüktür. Cis-Poliasetilenin iletkenliği, 10^{-9} S/cm'dir ve trans yapıda bu değer 10^{-5} S/cm'dir. Bu değerler, yalıtkan ve yarı iletken maddelerin iletkenlik sınırları içerisindedir. Polimerlerin iletkenliği, elektron verici bileşiklerle veya elektrokimyasal indirgenmeyle ya da elektron alıcı bileşiklerle veya elektrokimyasal yükseltgenmeyle arttırılabilir [70].

Elektrokimyasal yöntemle elde edilen bazı iletken polimerlerin n-katkılama ve\veya p-katkılama sonucundaki iletkenlik değerleri Tablo 3.1'de gösterilmektedir. Burada y; elektrokimyasal katkılama seviyesini; κ ise S\cm cinsinden maksimum elektriksel iletkenlik değerlerini göstermektedir [71].

Tablo 3. 1: Bazı iletken polimerlerin n-katkılama ve p-katkılama sonucundaki iletkenlik değerleri [71].

Polimer	Tekrarlanan Birim	*y*	*κ* (S/cm)
Poliasetilen	—CH=CH—		
n-katkılama		0.09	100
p-katkılama		0.05	1000
Poliparafenilen			
n-katkılama		0.44	100
p-katkılama		0.1	100
Polipirol		0.4	500
p-katkılama			
Polianilin		0.2	5
p-katkılama			
Politiyofen		0.2	190
p-katkılama			

İletken polimerler içerisine elektrokimyasal yöntemle metal katkılanması, kimyasal sensör ve korozyon koruma gibi geniş uygulamalarından dolayı ilgi çeken bir çalışma alanıdır [30].

Söz konusu metal katkılama işleminde, polimer tabakasının yüzey morfolojisi ve hacim yapısı oldukça önemlidir. Polimer filminin homojenliği, kullanılan elektrokimyasal polimerizasyon tekniğine (potansiyostatik, galvanostatik, potansiyodinamik vs.), iletken polimer tabakanın kalınlığına ve sentez yöntemine bağlıdır.

İnce iletken polimer tabaka, genellikle gözenekli bir yapıya sahiptir. Bu tabakanın oluşumunu ve yapısını etkileyen çok sayıdaki parametreden dolayı, tabaka kalınlığını belirlemenin en iyi yolu, yüzeyin mikroskobik görüntüsü almaktır. Aslında, polimer tabakanın tam olarak homojen olmamasının, polimer yüzeyinde nanometre ve mikrometre gibi farklı boyutlarda metal parçacıklarının varlığı ile ilişkili olduğu düşünülmektedir [22].

İletken polimer tabakalar içerisine elektrokimyasal yöntem uygulayarak metal katkılamak için üç temel yaklaşım vardır;

1. Metal iyonlarının varlığında polimer sentezi: Bu yöntem, sentez sırasında metalin direkt katkılanmasına veya polimer sentezi sırasında kompleks metal iyonlarının polimer yapısına girmesiyle gerçekleşebilir. Metal'in yapıya girmesi ise, potansiyostatik indirgenme basamağında gerçekleşir.

2. Polimer tabakasının sentezlenmesinin ardından metalin elektrokimyasal yöntemle polimere katkılanması; bu yöntemde, polimer sentezi için kullanılan tüm deneysel teknikler (potansiyostatik, galvanostatik, potansiyodinamik yöntem), iletken substratlar üzerine metal katkılama basamağında da kullanılabilir.

3. Polimer tabakanın elektrokimyasal olarak sentezlenmesi sırasında, kimyasal olarak sentezlenen kolloid yapıdaki metal parçacıkların birleştirilmesi.

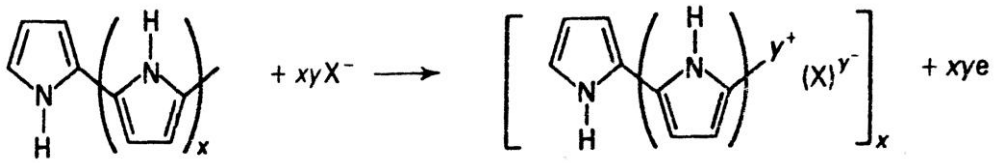
İletken polimer filmlerine elektrokimyasal yöntem kullanarak metal parçacıkların katkılanması, metal/polimer kompozitlerinin mikro elektronik cihazlarda aktif tabaka olarak, kimyasal sensör ve korozyon koruma gibi geniş uygulamalarından dolayı ilgi gören bir çalışma alanıdır [30].

3.3.1. Polipirol'ün katkılanması

İletken polimerlerin elektrokimyasal polimerizasyonunda monomerlerin yükseltgenmesi ve elektrot yüzeyinde oluşan polimerlerin polaronlar ve bipolaronlar gibi pozitif yükleri oluşturabilmek için yükseltgenme reaksiyonu kendiliğinden gerçekleşir. Polimer üzerinde oluşan pozitif yüklerin, elektrolit çözeltisindeki anyonlar ile karşılanması, katkılama işlemi olarak tanımlanır. Kullanılan katkılayıcılar nispeten düşük pKa değerlerine sahip anyonlar olmalıdır.

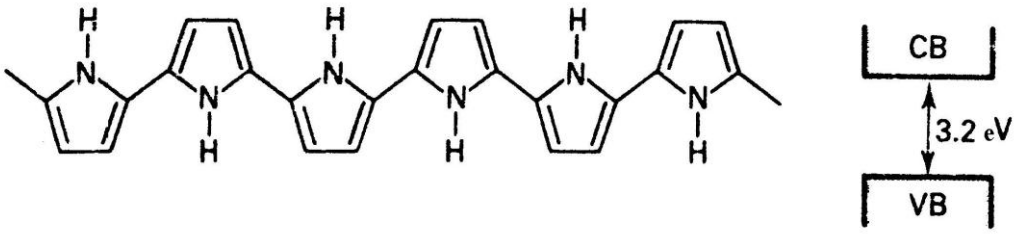
Bunlara örnek olarak klorit, perklorat ve sülfonat grupları verilebilir. Tek bir negatif yüke sahip katkılayıcılar ile PPy filmlerinin katkılanmasına ilişkin pek çok çalışma yapılmıştır. Birden fazla negatif yüke sahip katkılayıcı kullanımının oluşan film üzerine etkisi incelendiğinde, sülfonat grubuyla katkılanan PPy'nin çapraz bağlı ve mikro gözenekli yapılar olduğu görülmüştür [51].

Polipirol'ün p-tipi katkılanmasında, elektrolit çözeltisinde bulunan X^- karşıt iyonlarının polimer yüzeyine difüzyonu sonucu yüklü polikatyonlar oluşur (Şekil 3.6).



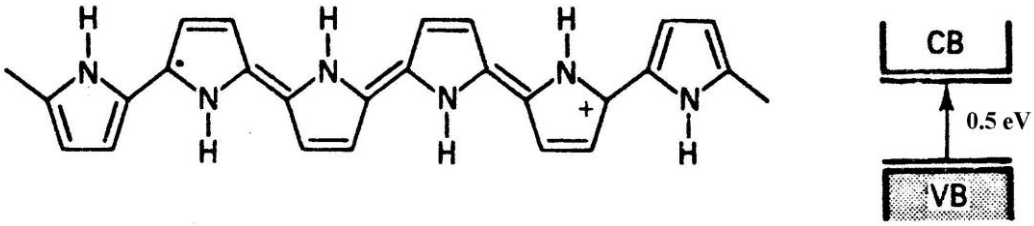
Şekil 3. 6: Polipirol'ün p-tipi katkılanmasında yüklü polikatyonların oluşumu [54].

Katkılanmamış durumda, polipirol zayıf elektronik iletkenlik gösterir ve değerlik bandı (VB) ile iletkenlik bandı (CB) arasındaki enerji boşluğu 3,2 eV'tur (Şekil 3.7).



Şekil 3. 7: Polipirol'ün katkılanmamış hali [54].

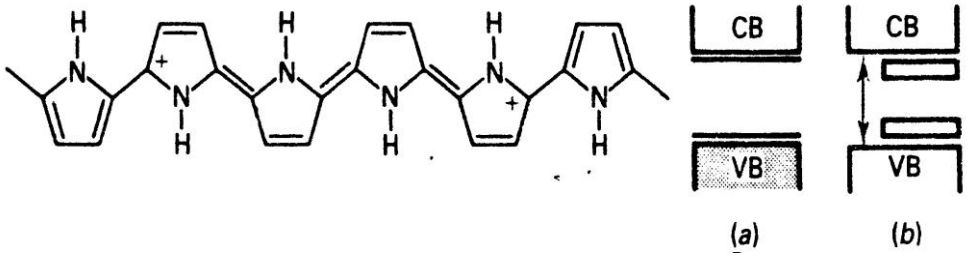
p-tipi katkılama işleminde elektronların çıkarılmasıyla oluşan yükseltgenme, polimer zincirinde lokalize pozitif yüklerin oluşmasına neden olur. Söz konusu yükler, dört pirol halkası üzerinden yayılır (Şekil 3.8).



Şekil 3. 8: Polipirol'ün p-katkılanmasında polaron oluşumu [54].

Bu radikal katyonu polaron olarak isimlendirilir. Polaronlar enerji yönünden bant kenarından yaklaşık 0,5 eV'ta yarı dolu polaron seviyelerine yerleşmiş olarak tanımlanırlar.

Polimer zincirinden bir elektronun daha çıkarılmasıyla dikatyonlar oluşur ve iki pozitif yük aynı kusurlu kısımda oluşur. Bu kusur da, bipoloran olarak adlandırılır ve bipolaronlar yine dört pirol halkası üzerinden yayılır. Bipolaronlar, enerji yönünden spinsiz boş bipolaron seviyeleri olarak tanımlanırlar ve bipolaronik bantlar değerlik ve iletkenlik bantlarıyla üst üste çakışabilirler. Böylece, metalik sisteme yaklaşırlar (Şekil 3.9 a ve b).



Şekil 3. 9: Polipirolün p-tipi katkılanmasında bipolaron oluşumu [54].

3.3.2. Polianilin'in katkılanması

PANi, diğer iletken polimerlere kıyasla kendine has bir iletkenlik mekanizmasına sahiptir. PANi katkılanması, PPy'nin p tipi katkılanmasına benzemektedir. Bu mekanizmada, p tipi katkılanan polimerdeki karbonyum iyonu oluşumundan çok, azot radikal katyonu oluşumu görülür. PANi'nin, birçok farklı özelliği polimer konfigürasyonun A-B şeklinde olmasından kaynaklanmaktadır. Burada, B bileşeni N heteroatomu olup, PPy ve benzeri polimerlerdeki heteroatomlardan çok PANi'nin konjugasyonunda görülür. Bu yüzden, PANi'nin iletkenliği polimerin yükseltgenme basamağı ve protonlama derecesine bağlıdır [72].

En yüksek iletkenlik düzeyinde katkılanabilen emeraldin formunda, amin (-NH-) ve imin (=N-) kısımları eşit oranda bulunur. İmin bölgeleri protonlanarak bipolaron emeraldin tuzu formunu oluşturabilir. Ancak bu form yeniden düzenlenerek bir polisemikinon radikal katyon tuzu olan delokalize polaron örgüsüne dönüşür. Teorik hesaplamaların bipolaron halinin polarona göre enerji bakımından daha çok tercih edilen hal olduğunu öngörmesine rağmen, polaronların yüksek iletkenlikteki PANi için yük taşıyıcıları olduğu çoğunlukla kabul edilmiştir. Elektrostatik etkileşimler, dielektrik perdeleme ve PANi örgüsündeki lokal düzensizliklerin delokalize polaron halini kararlı kıldığı öngörülmüştür. Ayrıca PANi'deki bipolaron hallerinin var olduğu ancak, az sayıda ve polimerin iletken bölgeleri ile ilişkili olmadığı gösterilmiştir. PANi-HA emeraldin tuzlarının iletkenliği, sıcaklık ve polimerin su içeriğine (nem) bağlıdır.

Genellikle, fonksiyonel grupların bağlanması iletkenliği düşürür. Anilin ve fonksiyonel grup bağlı anilin'in oluşturduğu kopolimerlerde, orta derecede iletkenlik görülmektedir. Bu durum, yapısal bozukluklar ve polimer morfolojisi ile ilişkilidir. Ayrıca, PANi'nin iletkenliği çözücüye bağlı olup, çözücünün polimerin konformasyonunda değişime neden olduğu ve iletkenliği arttırdığı belirlenmiştir [72].

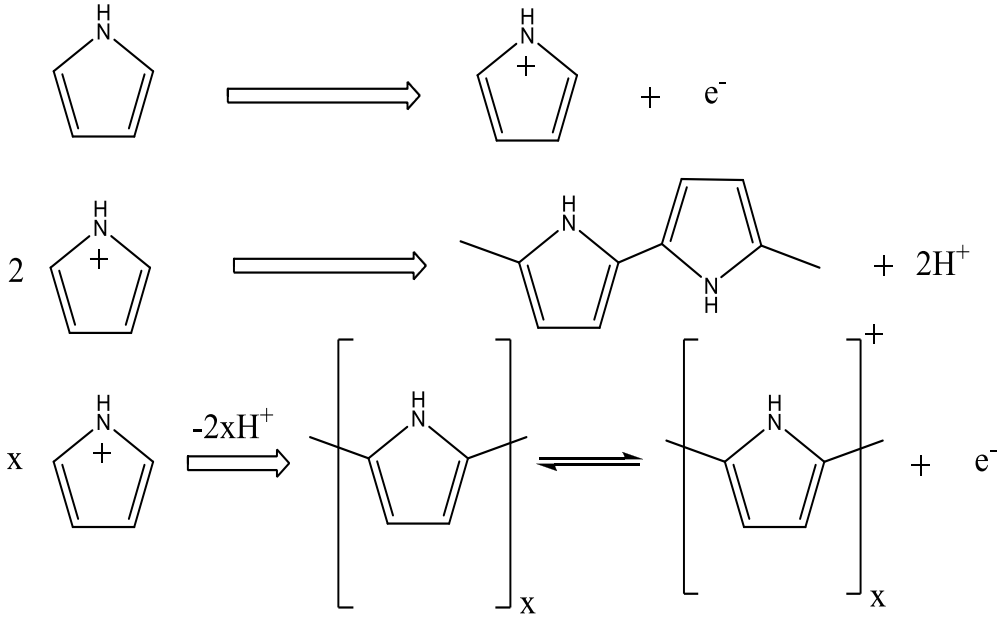
3.4. Pirol ve Elektrokimyasal Polimerizasyonu

Kolay sentezlenebilmesi, yüksek iletkenliği ve iyi çevresel kararlılığından dolayı polipirol en çok araştırılan iletken polimerlerden birisidir [16,24,73,74]. Kolayca yükseltgenebilmesi ve ticari uygunluğu da polipirol ile ilgili çalışmaların artmasına sebep olmuştur. PPy'nin heterosiklik monomer birimleri, çoğu etkili korozyon inhibitörleri ile benzer bir yapıya sahiptir. Ayrıca, PPy çoğu çözücüde çözünmez ve bu nedenle farklı kimyasal ortamlarda kullanılabilir [35].

Pirol'ün elektrokimyasal polimerizasyonu ile toz filmler elde edilebilirken, kimyasal polimerizasyonunda çökelek halinde, toz, jel, kolloidal halde dağılmış veya bir materyal üzerine kaplanmış polimerler elde edilebilir. Pirol'ün, elektrokimyasal sentezinde, uygulanan potansiyel, karşıt iyon tipi, sıcaklık, destek elektrolit ve monomer\karşıt iyon konsantrasyonunun değiştirilmesi, elde edilen polimerin iletkenliğini, yapısını ve morfolojisini önemli oranda etkilemektedir [75].

Pirol monomeri için genel olarak gösterilen elektrokimyasal polimerizasyon mekanizması Şekil 3.10'da gösterilmiştir. Bu mekanizmaya göre, anodik oksidasyon polimerizasyonu üç aşamada gösterilebilir. İlki, başlangıç yükseltgenme basamağı bir dimer oluşturmak üzere başka bir radikal katyonla etkileşen veya monomere elektrofilik olarak saldıran radikal katyon oluşumudur. İkinci olarak, polimer oluşumu boyunca akım zamanla doğrusaldır ve sabit potansiyel elektrolizi süresince pirol konsantrasyonundan bağımsızdır. Bu durum, elektrokimyasal reaksiyonun elektrot yüzeyinde olduğunu doğrular.

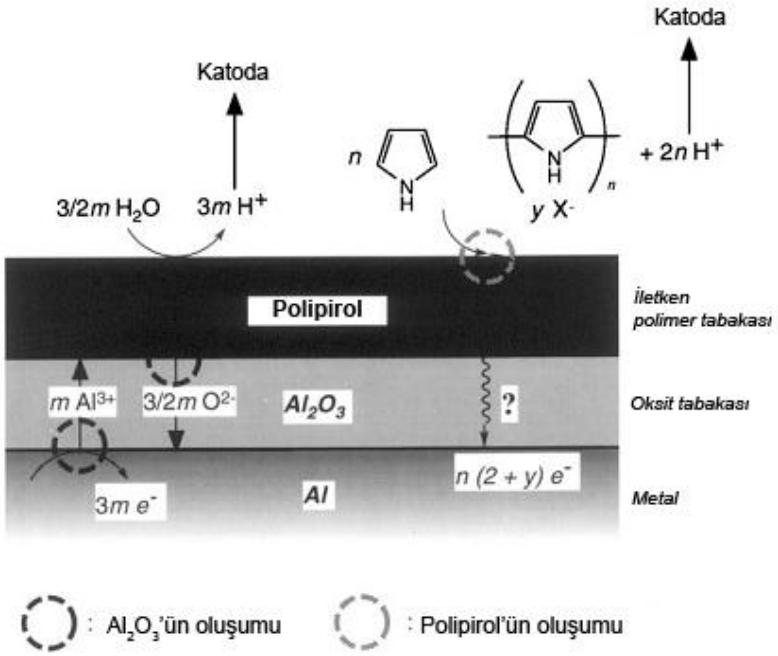
Üçüncü olarak elektrot yüzeyindeki dimer, trimer, ve son olarak polimer, pirol monomerinden düşük potansiyelde yükseltgenir ve böylece polimerizasyon boyunca yükseltgenmiş halde bulunurlar. Bundan dolayı birleşme oligomer radikal katyonları arasında elektrot yüzeyinde gerçekleşir. Bütün bu yükseltgenme reaksiyonlarında anodun elektron transferi için çok önemli bir rol oynadığı görülmüştür [57].



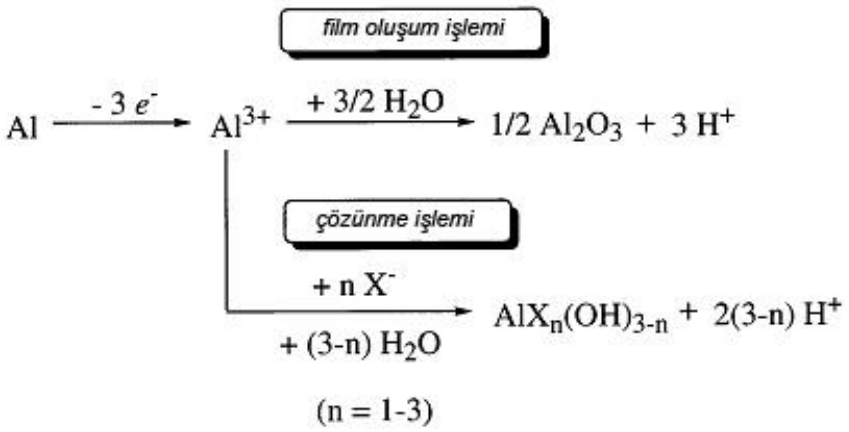
Şekil 3. 10: Pirol monomeri için polimerizasyon [57].

Polipirol gibi iletken polimerlerin, Pt ve Au gibi inert elektrotlar üzerine elektrokimyasal polimerizasyonu kolaydır ancak, bu polimerleri Al ve alaşımlarının üzerinde oluşturmak zordur [27]. Bu durum, metalin yüzeyinde elektron transferini ve polimer oluşumunu engelleyen, oldukça kararlı ve ince bir oksit-hidroksit tabakasının oluşmasıyla ilişkilendirilebilir [9,21,23,74,76]. Ayrıca, bu oksit, iletken polimerlerin elektrokimyasal sentezi için gerekli olan asidik koşullarda, genellikle pozitif bir potansiyel oluşturur [11].

Şekil 3.11'de alüminyum elektrot üzerinde Al_2O_3/PPy filmlerinin kendiliğinden elektrokimyasal oluşumu sırasında elektron ve kütle transferinin kısa bir açıklaması, Şekil 3.12'de ise alüminyum türlerinin çözünmesi ve Al_2O_3 tabakasının oluşumuna ait elektrokimyasal-kimyasal prosesleri verilmiştir.



Şekil 3. 11: Al elektrot üzerinde Al_2O_3/PPy tabakalarının elektrokimyasal olarak kendiliğinden oluşumunun şematik gösterimi [74].



Şekil 3. 12: Alüminyum türlerinin çözünmesi ve Al_2O_3 tabakasının oluşumunun elektrokimyasal-kimyasal prosesleri [74].

Alüminyum elektrotlar, elektrot üzerinde yalıtkan Al_2O_3 filmi oluşturarak Al^{+3} iyonlarına kolayca yükseltgenebilmektedir. Al_2O_3 filmi, elektron transferini ve buna bağlı olarak Al_2O_3 tabakasının üzerinde PPy'nin elektrokimyasal oluşumunu engelleyerek, mükemmel bir bariyer gibi davranır [74].

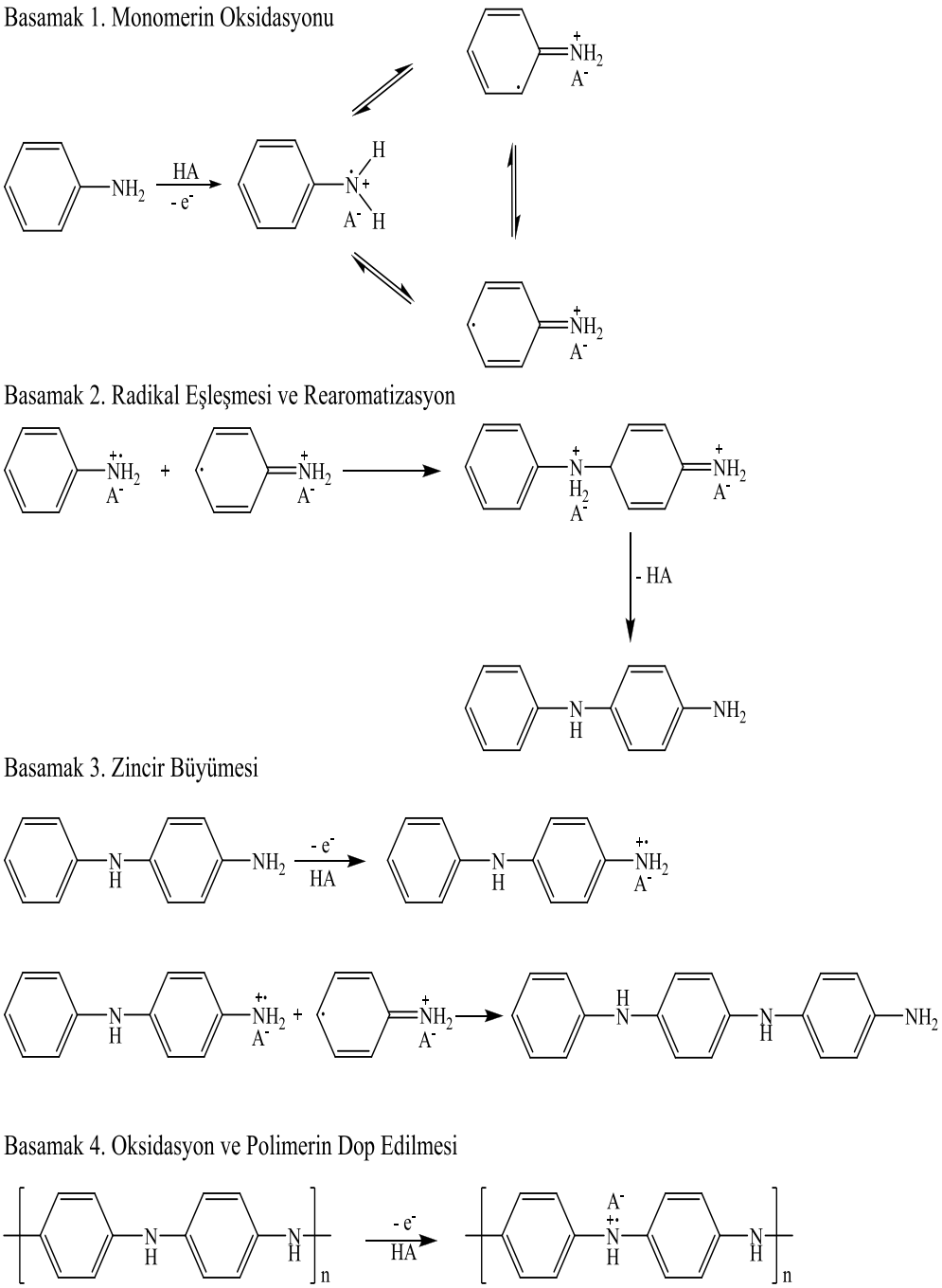
3.5. Anilinin Elektrokimyasal Polimerizasyonu

Polianilin (PANi), tersinir doplanabilirliği, mükemmel redoks geri dönüşümü, düzenli ve kontrol edilebilir iletkenliği, optik ve mekanik özellikleri ve kimyasal dayanıklılığı nedeniyle en çok çalışılan konjuge polimerlerden biridir. Ayrıca, oldukça yüksek çevresel kararlılığa sahiptir [6,12,26,30,77].

PANi, iki temel yöntem ile sentezlenebilir. Bunlar, anilinin kimyasal yükseltgenler yardımıyla çözeltide yükseltgenmesi veya elektrokimyasal olarak bir inert elektrot üzerinde yükseltgenmesidir [78]. Anilin'in elektrokimyasal olarak yükseltgenmesi sonucu, anot olarak kullanılan inert elektrotlar üzerinde polianilin filmi birikir. Anilin'in elektrokimyasal polimerizasyonunda genellikle Pt elektrot kullanılmakla birlikte demir, bakır, altın ve paslanmaz çelik gibi metal elektrotlar ile inert metal filmi ile kaplanmış cam, grafit, camsı karbon gibi malzemeler de kullanılabilir.

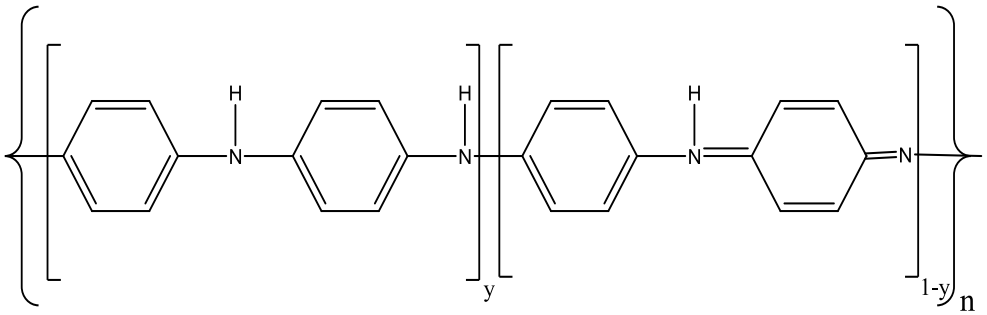
PANi filmleri potansiyostatik, potansiyodinamik veya galvanostatik yöntemler ile asidik ortamda elektrokimyasal katkılama ile kolayca sentezlenebilir. Ancak buradaki problem, iletken formdaki polianilin'in oluşturulmasıdır. Bu yüzden istenilen yükseltgenme basamağında katkılama elde edebilmek için, gerekli tüm elektrokimyasal parametrelerinin dikkatlice kontrol edilmesi oldukça önemlidir. Yapılan çalışmalar, daha iyi morfoloji, iletkenlik ve yapısal bütünlüğe sahip PANi filmlerinin dönüşümlü voltametri tekniği ile elde edildiğini göstermektedir [79].

Anilin'in elektrokimyasal polimerizasyonunda genel olarak kabul edilen mekanizma Şekil 3.13'de görülmektedir. Elektrot yüzeyinde yükseltgenme ile anilin radikal katyon oluşumu, reaksiyon hızını belirleyen basamak olarak kabul edilir (Basamak 1). Bu adımı özellikle **N-** ve para konumlarındaki radikallerin eşleşmesi ve iki proton çıkışı takip eder. Oluşan dimer (oligomer), elektrot yüzeyi boyunca anilin ile yükseltgenir. Oligomerin radikal katyonu anilinin radikal katyonu ile eşleşir ve bu zincir ilerlemesi ile sonuçlanır. Çözeltideki asit (HA), oluşan polimeri katkılayarak PANi/HA'yı oluşturur (Basamak 4).



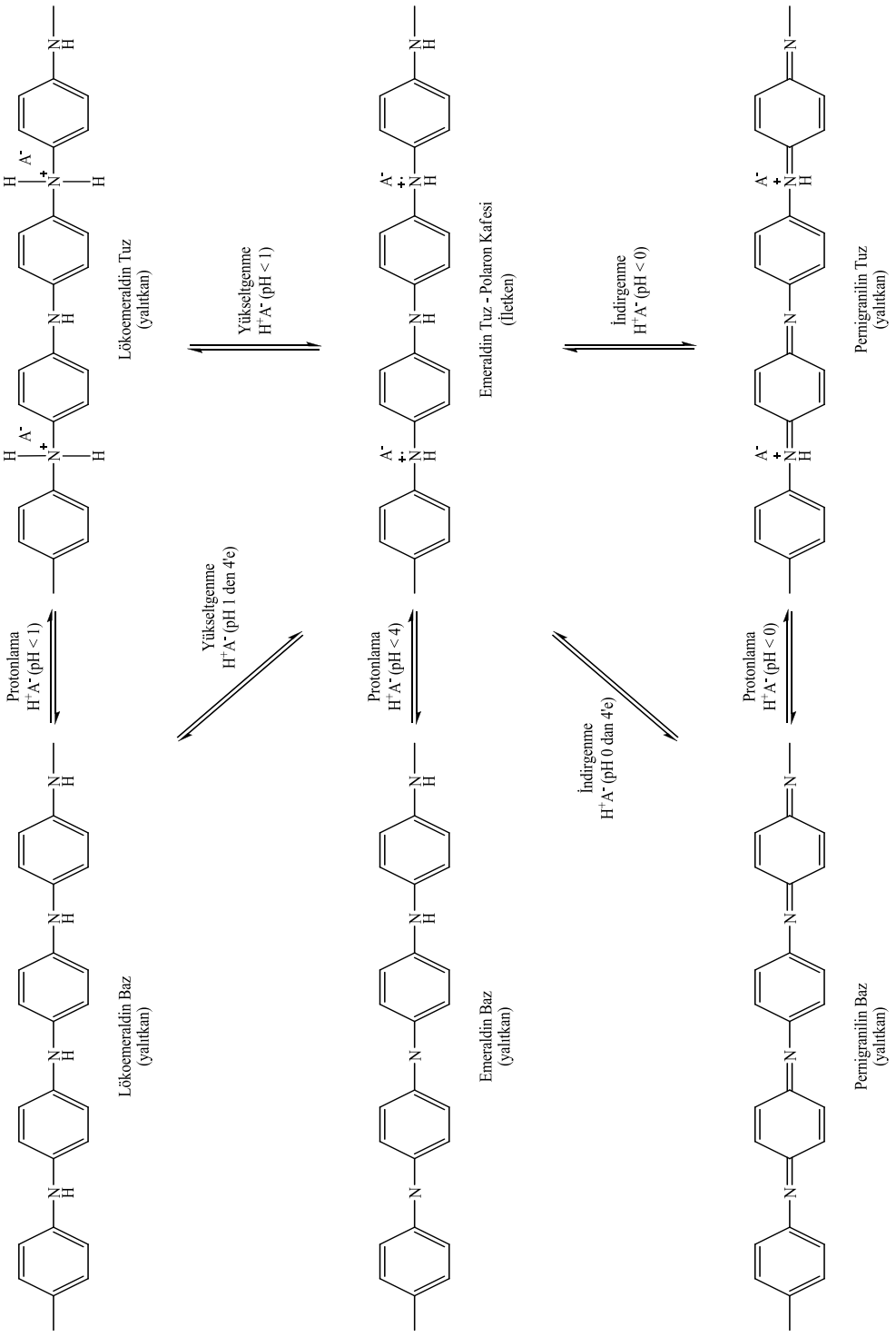
Şekil 3. 13: Anilin'in elektrokimyasal polimerizasyonu [72].

PANi filmlerinin büyümesi, anyonların yapısına bağlıdır. Çözelti pH'ına ve oksidasyon potansiyeline bağlı olarak, PANi farklı yapılarda bulunabilmektedir. Şekil 3.14'de PANi'nin genel yapısı verilmektedir. PANi'nin farklı formları arasındaki redoks reaksiyonlarındaki dönüşüm ise Şekil 3.15'de gösterilmektedir.



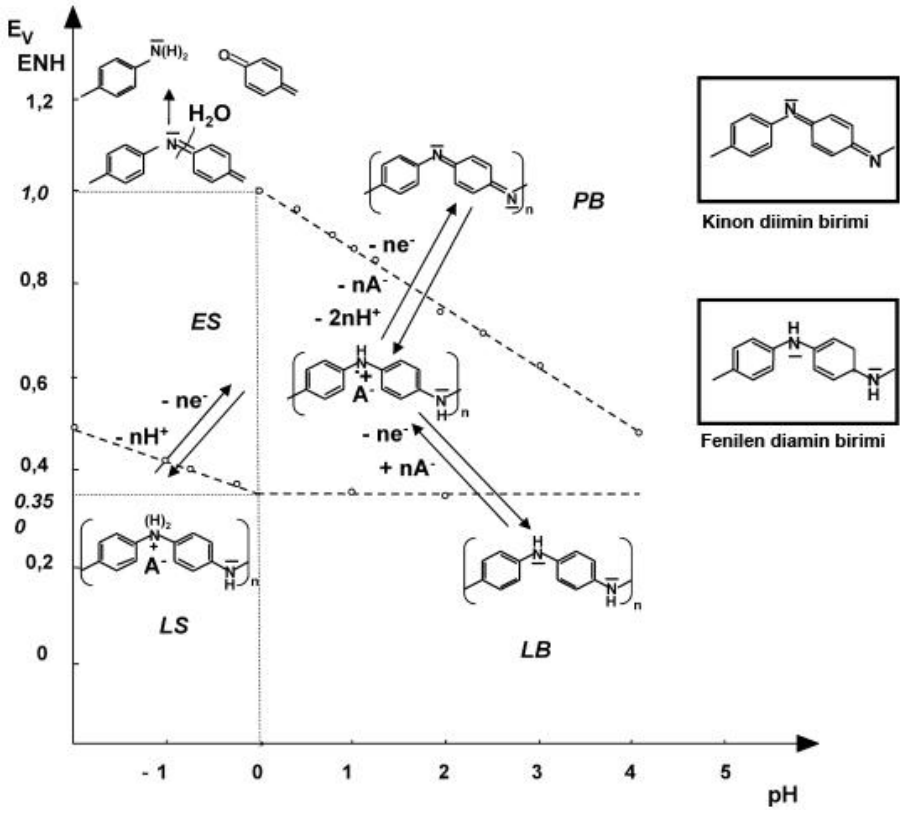
Şekil 3. 14: Polianilin'in genel yapısı [79].

Şekil 3.14'e göre, y sayıda indirgenmiş (benzenoid diamin) ve (1-y) sayıda yükseltgenmiş (kinoid diamin) tekrarlanan birimlerinden oluşmaktadır. Burada, yükseltgenme basamağı (1-y) değeri ile tanımlanabilir. y değeri, 1 (tamamıyla indirgenmiş hal) ile 0 (tamamen yükseltgenmiş hal) arasında değişebilmektedir. Tamamen indirgenmiş hal (y=1) leucoemeraldine olarak adlandırılırken, tamamen yükseltgenmiş hal de (y=0) pernigraniline olarak adlandırılır. y değerinin 0,75 ve 0,25 olduğu ara yükseltgenme basamakları sırasıyla protoemeraldin ve nigralinin olarak adlandırılır. PANi'deki azot atomlarının %50'sinin protonlandığı ve y değerinin 0,5 olduğu emeraldin yükseltgenme basamağı (indirgenmiş ve yükseltgenmiş tekrarlanan birim sayısının eşit olduğu hal) polimerin en yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olduğu formudur (emeraldin tuz formu). Yapıdaki benzoid ve kinoid formlarının bağıl oranı, asit konsantrasyonuna ve polimerin yükseltgenme derecesine bağlıdır. Bu form, sulu asitlerle protonlandığında delokalize, yarı dolu ve yayvan polaran enerji bandı içeren bir polisemikinon radikali oluşturarak neredeyse 10 kat büyüklükte bir iletkenlik artışı gösterir (maksimum iletkenlik 10^1-10^2 S/cm) [79].



Şekil 3. 15: Polianilin'in farklı formları arasındaki redoks reaksiyonları [72].

PANi'nin, çözelti pH'ına bağlı olarak farklı yükseltgenme durumlarında bulunabilmesi, korozyon koruma özelliği açısından önemlidir. Atmosfer koşullarında kararlı, yarı yükseltgenmiş durumda olan emeraldin baz (EB) formu ve bu formun protonlanmasıyla elde edilebilen emeraldin tuz (ES) formu, korozyon çalışmalarının odak noktası olmuştur. Yapılan araştırmalarda, PANi'nin yüksek redoks potansiyeli ve tuz formunda sahip olduğu elektriksel iletkenliği sayesinde, demir ve alüminyum benzeri metaller gibi pasiflik özelliği gösterebildiği belirlenmiştir. Klorür içeren ortamlarda tuz formunun geçirgenliğinden dolayı, klorür iyonları substrat'a ulaşabilir ve kaplamanın altından metali korozyona uğratabilir. Baz formu ise, nötral ortamlarda ve hatta klor içeren ortamlarda dahi korozyon koruma davranışı gösterebilmektedir (Şekil 3.16). Baz formunun zayıf iletkenliğinden dolayı, sağladığı koruma daha çok bariyer etkisiyle ilişkilendirilmektedir [80].



Şekil 3. 16: Mac Diarmid ve çalışma arkadaşlarına göre redoks potansiyeli ve pH'ın bir fonksiyonu olarak polianilin'in faz diyağramı [80].

3.6. İletken Polimer Kaplamaların Korozyon Koruma Mekanizmaları

İletken polimer kaplamaların metalleri koruma mekanizması tam olarak aydınlatılamamıştır. Şimdiye kadar yapılan çalışmalar iletken polimer kaplamalar ile koruma sağlanmasının, tek başına basit bir bariyer koruması veya inhibisyondan kaynaklanmadığını göstermektedir. Pek çok çalışma, polimer/metal ara yüzeyinin pasivize oksit tabakalar üretmek için modifiye edildiğini, metal ve polimer arasında yük transfer reaksiyonlarının meydana geldiğini göstermektedir. Bu çalışmalar, önerilen anodik koruma mekanizmasını desteklemektedir. Başka bir ifadeyle, korozyon potansiyelinde belirtilen kaymada dikkat çekici bir değişim vardır. Korozyon potansiyelinde gözlenen bu değişim, metale, metal yüzeyinde kaplanan iletken polimerin sentezleme tekniğine ve yapısına bağlıdır.

İletken polimerlerin korozyon koruma mekanizmaları bariyer, inhibitör ve anodik koruma olmak üzere üç ana başlıkta sınıflandırılabilir [20].

● Bariyer Etkisi

Metal yüzeyinde oluşturulan iletken polimer kaplama, metalin korozif ortamla temasını engelleyen bir bariyer etkisi sağlamaktadır. Metal yüzeyin, korozif ortamdan boyama ve kaplama gibi işlemlerle izole edilmesi, bariyer bozulmadan kaldığı sürece etkilidir. Metalin çizilmesi, korozif ortam ile metal yüzeyinin etkileşmesine neden olur ve böylece korozyon süreci başlar [20].

● Korozyon inhibitör Etkisi

İnhibisyon, genellikle bir monomoleküler bariyer oluşturmak için organik örneklerin metal yüzeyine tutunmasını gerektirmektedir. Bariyer kaplamalarda olduğu gibi, soğurulan moleküller, anodik ve/veya katodik korozyon reaksiyonlarını (örneğin, elektron transferi) kısıtlayabilir ve korozyonu yavaşlatabilir.

● Anodik Koruma Etkisi

Anodik koruma, ilgili elektrolit içerisindeki metal için korozyon potansiyelinin pasif bölgelere taşınmasıyla meydana gelir. Metal ile polimerin yükseltgenmiş formu ($İP^{m+}$) arasında önerilen reaksiyon;

$$(1/n)M + (1/m)\,(İP)^{m+} + (y/n)H_2O \rightarrow (1/n)M\,(OH)y^{(n-y)+} + (1/m)\,(İP)^{0} + (y/n)H^{+} \quad (3.3)$$

(iletken polimerin indirgenmesi)/ (metalin yükseltgenmesi)

$$(m/4)O_2 + (m/2)H_2O + (İP)^{0} \rightarrow (İP)^{m+} + mOH^{-} \quad (3.4)$$

(moleküler oksijen ile iletken polimerin yükseltgenmesi)

(İP): iletken polimer, M: metal.

İletken polimer kaplamalar elektriksel iletken yapıda olduğundan, yapılan kaplama metalin açıkta kalan yüzeyini pasifleştirir. İletken polimer kaplamaların, pasif bölgede metalin potansiyelini kararlı yaptığı ve metalin yüzeyinde koruyucu bir oksit tabakası oluşturduğu düşünülmektedir. Metalin çözünmesi ile biten polimer şarjı, polimer filminde oksijen indirgenmesi ile tekrar doldurulur (Eşitlik. 3.3 ve 3.4). Böylece metalin potansiyeli pasif rejimde kalırken, metalin çözünme hızı minimum seviyededir [20].

3.7. İletken Polimer Kaplamaların Korozyon Çalışmalarında Kullanılması

İletken polimerler, kaplanmış materyal olarak korozyon korumasında büyük öneme sahiptir ve geleneksel kaplamaların yerine geçecek güçlü bir adaydır. Son zamanlarda, çoğu ticari olan çeşitli iletken polimerleri içeren formulasyonlar, antikorozif uygulamalar için geliştirilmektedir.

İletken polimerlerin korozyon koruması ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalarda, farklı metaller üzerinde farklı destek elektrolitler, farklı iletken polimerler ve farklı ortamlar kullanılmıştır.

Shah ve arkadaşları, Al-2024-T3 alüminyum elektrot üzerinde, okzalik asit ortamında polianilin filmleri elde etmişlerdir. Sulu ortam içerisinde polianilin'in elektrot yüzeyine kaplanması potansiyostatik ve galvanostatik yöntem ile gerçekleştirmişlerdir. DC polarizasyon ölçüm sonuçları, kaplamaların korozyon hızını önemli ölçüde azalttığını göstermiştir [6].

Fenolon ve Breslin, bakır elektrot üzerinde, nötral sodyum okzalat ortamında homojen ve yapışkan polipirol filmlerini, okzalat çözeltisinde bir bakır okzalat pasif tabakası oluşturarak elde edilmişlerdir. Bu tabaka, bakır elektrotun daha fazla çözünmesini engellemiş ve ara fazda pirol'ün elektrokimyasal polimerizasyonunda yeterli iletkenlik ve koruma sağlamıştır. Elde edilen filmlerin, sekiz günü aşan sürede kararlı olduğu ve iletkenliğini kaybetmediği, bunun yanı sıra asidik ve nötral 0,1 mol dm^{-3} NaCl içinde yüksek anodik potansiyellerde bile dikkate değer bir koruma sağladığı belirlenmiştir[38].

Martins ve arkadaşları, polipirol'ün elektrokimyasal sentezini dönüşümlü voltametri, potansiyostatik ve galvanostatik tekniklerini kullanarak, sulu malik asit sisteminde alüminyum üzerinde gerçekleştirmişlerdir. Yüzey üzerine uygulanan SEM ve X-Ray mikro analizleri, polipirol kaplamanın Al_2O_3 tabakası üzerindeki çatlaklar içinde geliştiğini ve film homojenliğinin elektrokimyasal polimerizasyon zamanıyla arttığını göstermiştir.

Destek elektrolit ve pirol'ün birbirinden uzak aktif bölgelerde yer aldığına dayanan mekanizmayı, lineer tarama voltametri temeline dayanarak ön görmüşlerdir. Uygulanan elektrokimyasal tekniklerin tümü için, pirol konsantrasyonunun asidik ortamdaki polipirol birikimine izin vermesi için, 0,1 M'dan daha yüksek olması gerektiğini belirlemişlerdir. %3'lük NaCl ortamındaki korozyon sonuçları, polipirol kaplamanın alüminyumun korozyon davranışını azalttığını göstermiştir [76].

Redendo ve Breslin**,** yüksek derecede yapışkan ve homojen polipirol filmlerini, dihidrojen fosfat çözeltisinden bakır üzerine elektrokimyasal olarak elde etmişlerdir. Polipirol filmler, aşırı yükseltgenmiş durumda pirol içeren fosfat çözeltisinde, 50 mVs^{-1} tarama hızında ve -0,4 V ile 1,8 V (SCE) arasındaki dönüşümlü voltametri ile elektrokimyasal olarak sentezlemişlerdir. Polipirol filmleri, bakır elektrotun fosfat çözeltisinde bir ön oksidasyonu ile bakır fosfat, bakır oksit veya bakır hidroksit tabakası oluşturarak elde edilmiştir. Bu tabaka, bakır elektrotun daha fazla çözünmesini önleyerek koruma sağladığı gibi, gösterdiği yüksek iletkenlik sonucunda ara yüzeyde pirol'ün elektrokimyasal polimerizasyonuna olanak sağlamıştır. Potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri, Tafel analizleri ve açık devre potansiyel verileri, polipirol kaplamanın klorür çözeltisi içinde bakırı korozyondan koruduğunu göstermiştir. Ancak, uzun daldırma süreleri sonunda koruyucu özellik azalmıştır [16].

Hosseini ve arkadaşları, okzalik asit ortamında çelik üzerine (ST_{12}) polipirol fosfat elektrokatkılanması ile oldukça yapışkan ve homojen PPy–P filmleri elde etmişlerdir. Fosfat kaplı çeliğin (PPy-P) korozyon davranışları, %3.5'lik NaCl çözeltisinde potansiyodinamik polarizasyon tekniği, açık devre potansiyel-zaman eğrisi ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile araştırıldı. PPy-P kaplamalarının, PPy kaplamalarına kıyasla daha iyi koruma sağladığı kanıtlanmıştır [10].

Martins ve arkadaşları, 6061-T6 alüminyum alaşımı üzerinde PPy filmlerini iki farklı proses (dönüşümlü voltametri, potansiyostatik polarizasyon) kullanarak, sülfürik asitteki pirol'ün elektrokimyasal polimerizasyonu ile hazırlanmışlardır. Bu filmlerin antikorozif özellikleri, polarizasyon eğrileri ve elektrokimyasal empedans spektrumları (EIS) ile çalışılmıştır. Polarizasyon eğrilerinden, PPy kaplı ve kaplanmamış alaşım arasında önemli bir farklılık belirlenmemiştir. Bu durum, polimer kaplamanın belirgin bir korozyon korumasının olmadığını göstermiştir [11].

Popovic ve arkadaşları, yumuşak çelik ve (a) PANi filmi, (b) epoksi ve (c) PANi/epoksi kaplı yumuşak çeliğin, 0,1 M H_2SO_4 çözeltisi içerisindeki korozyon davranışı EIS tekniği ile incelenmiştir. PANi filmi, elektrokimyasal yöntem ile 1,5 $mAcm^{-2}$'lik sabit bir akım yoğunluğunda, 0,5 M sulu sodyum benzoat ve 0,1 M anilin çözeltisi içinde elde edilmiştir. Yumuşak çelik ve PANi film ile modifiye edilen yumuşak çelik üzerindeki epoksi kaplamaları, sabit bir voltajda gerçekleştirilmiştir. PANi filminin, 0,5 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde oldukça iyi koruma sağladığı belirlenmiştir. Aynı çözeltide PANi/epoksi kaplama sisteminin, yumuşak çelikte korozyon korumasını arttırdığı gözlenmiştir [15].

Shinde ve arkadaşları, poly(2-5 dimetilanilin) kaplamaları, dönüşümlü voltametri yöntemini kullanarak sulu salisilat çözeltisi içinde 2,5-dimetianilin'in elektrokimyasal polimerizasyonu ile bakır üzerinde sentezlemişlerdir. Yapılan kaplamalar, dönüşümlü voltametri, UV visible, FTIR ve SEM ile karakterize edilmiştir. Bunun sonucunda, bakır üzerinde yapışkan ve düzgün poly(2,5 dimetilanilin) filmi oluşturmak için en uygun çözelti ortamının, salisilat olduğu belirlenmiştir. Poly (2,5 dimetilanilin) kaplamalarının, %3 NaCl çözeltisindeki potansiyodinamik polarizasyon ölçüm sonuçları, kaplanmamış bakıra kıyasla korozyon hızını 31 kat azalttığını göstermiştir [34].

Sachin ve arkadaşları, *o*-nitroanilin (orto-nitroanilin)'in HCl ortamında grafit elektrot üzerine, elektrokimyasal polimerizsayonunu gerçekleştirmişlerdir. Elektrokimyasal olarak sentezlenen polinitroanilin (PNA), yumuşak çeliğin yüzeyini modifiye etmek için kullanılmıştır. Modifiye edilen yüzeyin korozyon davranışı, 1 M H_2SO_4, HCl ve NaCl çözeltilerinde 303°K'de kütle kaybı, potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopi (EIS) ile test edilmiştir. Sonuçlar, çelik örneklerin yüzeylerinin modifikasyonunun, korozif ortamlara karşı direnci arttırdığını göstermiştir. PNA'nın sağladığı korozyon koruması, çelik yüzeyinde oluşturulan kararlı tabakadan kaynaklanmaktadır. Modifiye edilen çelik örneklerin E_{kor} değerlerinin pasif bölgede olması, korozyonu önlemiştir [3].

Yağan ve arkadaşları, poli(N-etilanilin) (PNEA) kaplamaları, potansiyodinamik sentez tekniği ile Fe ve Pt-disk elektrot üzerine çöktürülerek hazırlanmıştır. İletken kaplama, N-etil monomeri içeren okzalik asitin sulu çözeltisinden elde edilmiştir. Pt yüzeyindeki PNEA büyümesinin, demir yüzeyine kıyasla çok daha az olduğu gözlenmiştir. Karşılaştırma amacıyla, demir yüzeyine potansiyodinamik sentez tekniği kullanılarak PANi çöktürülmüştür. PNEA ve PANi kaplı demir elektrot için maksimum çözünme akım yoğunluğu değerleri, sırasıyla 10,7 $mAcm^{-2}$ ve 11,6 $mAcm^{-2}$ olarak bulunmuştur. Bu değerler, saf elektrot ile karşılaştırıldığında (41,8 $mAcm^{-2}$), daha düşüktür. Tafel sonuçları, PNEA kaplamasının NaCl içerisinde, HCl içerisindekine göre çok daha iyi korozyon koruması sağladığını göstermiştir. PNEA kaplanmış ve kaplanmamış elektrotlar kıyaslandığında, PNEA kaplı elektrotun çok daha yüksek korozyon koruması sağladığı belirlenmiştir [7].

Karpagam ve arkadaşları, Al2024 T6 alaşımında, elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi ile PANi kaplamaların korozyon koruma özelliğini çalışmışlardır. Alüminyum üzerindeki kaplamalar, 0,1 M anilin içeren 0,5 M okzalik asit içerisinde galvanostatik ve potansiyostatik teknikler kullanılarak elde edilmiştir. Kaplamaların koruma özellikleri, 1% NaCl çözeltisinde Tafel polarizasyon ve EIS yöntemleriyle araştırılmıştır. PANi kaplı alüminyum alaşımların, gözeneklerin kaplanması sırasında yüksek korozyon aktivitesi gösterdiği belirlenmiştir [9].

Prissanaroon ve arkadaşları, dodesilbenzen sülfonik asit ortamında elektrokimyasal ön işlem (parlatma) yapılarak, bakır üzerinde pirol'ün elektrokimyasal yükseltgenmesi ile düzgün ve esnek polipirol filmleri elde ettiler. Dönüşümlü voltametri ve X-ray fotoelektron mikroskopisi kullanılarak, bakır elektrot üzerindeki yüzey değişiklikleri incelendi. Elektroparlatılmış bakır yüzeyinin, Cu_2O ile kısmen pasive olduğu gözlendi. Bu tabaka, pirol elektropolimerizasyonun koruması olmaksızın çarpıcı biçimde çözünmüş bakıra indirgenir. Bu çalışmada, bazı elektronik ve algılama teknolojileri için bakır elektrot üzerinde yapışkan PPy filmleri elde etmiş ve elde edilen PPy yüzeyi ile PPy/bakır arayüzeyini detaylı bir şekilde incelemişlerdir [35].

Trachli ve arkadaşları, 3-Amino-1,2,4-triazol'ün bakır üzerinde, bazik metanol çözeltisi içerisinde elektropolimerizasyon yöntemini kullanarak homojen ve yapışkan polimer filmleri elde etmişlerdir. Filmin oluşum kinetiği dönüşümlü voltametri, kronoamperometri ve kuvars kristal mikrobalans kullanılarak araştırılmıştır. Farklı elektropolimerizasyon koşullarında elde edilen Poli amino-1,2,4-triazol (pATA) filmlerinin koruma davranışı, 0,5 M NaCl çözeltisi içerisinde elektrokimyasal empedans spektroskopisi (ESI) ile belirlenmiştir. Bu sonuçlar, katkısız bakır elektrotların korozif ortama daldırılması ile elde edilen sonuçlarla kıyaslandığında, 1 ay bekletme süresi sonunda ATA (Amino Triazole)'nın korozyon korumasının %99 olduğu görülmüştür [45].

4. MATERYAL VE METOD

4.1. Materyal

Kullanılan Kimyasallar: Monomer olarak Pirol (Merck %97) ve Anilin (Merck %99.5), dopant olarak okzalik asit (Merck) ve katyon katkılama amacıyla $CuCl_2$, $ZnCl_2$, $FeCl_2$ ve $NiCl_2$ (Merck) kullanıldı. Alüminyum üzerinde oluşturulan kaplamaların antikorozif özelliklerini incelemek için 0,1 M HCl çözeltisi (Merck), bakır üzerinde oluşturulan kaplamaların antikorozif özelliklerini incelemek için ise 0,1 M H_2SO_4 (Merck) çözeltisi kullanıldı.

Elektrokimyasal Ölçümler için;

Potansiyostat-galvanostat: Tüm elektrokimyasal ölçümler (dönüşümlü voltametri, potansiyodinamik korozyon ölçümleri, kronoamperometrik ölçümler ve empedans ölçümleri), Reference 600 Potansiyostat/Galvanostat/ZRA cihazı ile yapıldı. Grafik çizimleri ve eğrilerin fit işlemleri için, Echem analiz programı ve Z simpWin 3.21 kullanıldı. Şekil 4.1'de yapılan çalışmalarda kullanılan deney düzeneği gösterilmiştir.



Şekil 4. 1: Deney Düzeneği.

Elektrotlar: Çalışma elektrotu olarak alüminyum ve bakır, referans elektrot olarak doygun kalomel elektrot (Saturated Colamel Electrot) ve karşıt elektrot olarak da platin elektrot kullanıldı. Alüminyum ve bakır elektrot yüzeylerinin temizlenmesinde METKOM marka parlatma cihazı kullanıldı.

4.2. Metod

Elektrotların Hazırlanması: Silindirik alüminyum ve bakır elektrotlar, yalnızca taban alanlarından biri açıkta kalacak şekilde kalın bir polyester bloğu ile kaplanarak 0,785 cm^2 yüzey alanlı elektrotlar elde edildi. Sentez işleminden önce, çalışma elektrotlarının yüzeyleri mekanik bir parlatıcıda çeşitli kalınlıklarda (180-400-800-1200) zımpara kâğıtları ile zımparalandıktan sonra sırasıyla çeşme suyu, saf su ve asetonla yıkandı.

Elektrokimyasal Sentez: Polipirol ve polianilin filmleri dönüşümlü voltametri tekniği ile sentezlendi. Bu tekniğin uygulanmasında tek hücreli bir üç elektrot sisteminden yararlanıldı. Karşıt elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak SCE (Doygun kalomel elektrot) elektrot ve çalışma elektrotu olarak alüminyum ve bakır elektrotlar kullanıldı.

Alüminyum üzerindeki PPy filmleri; 0,1 M okzalik asit ve 0,25 M pirol monomeri içeren ortamda dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak -0,8 V ile +2 V potansiyel aralığında, 50 mV/s tarama hızında yapıldı. Tarama sayısı 30 döngü olarak gerçekleştirildi. PANi filmleri ise yine dönüşümlü voltametri yöntemiyle, 0,3 M okzalik asit ve 0,1 M anilin monomeri içeren çözeltide -0,6 V ile +2 V potansiyel aralığında, 50 mV/s tarama hızında 30 döngü olarak gerçekleştirildi.

Bakır elektrot üzerindeki PPy filmi ise, 0,1 M okzalik asit ve 0,1 M pirol monomeri içeren çözeltide dönüşümlü voltametri tekniği ile gerçekleştirildi. Kaplama işlemi yapılmadan önce, elektrot yüzeyine 0,1 M okzalik asit çözeltisinde -0,5 ile 1 V arasında (tarama hızı 20 mV/s ve 5 döngü) bir ön pasivasyon işlemi yapıldı. Ön işlem uygulanan bakır elektrot yüzeyi, -0,5 V ile +1 V potansiyel aralığında ve 20 mV/s tarama hızında PPy ile kaplandı. Tarama sayısı, 30 döngü olarak gerçekleştirildi. Benzer şekilde pasive edilmiş bakır yüzeyi, 0,1 M okzalik asit ve 0,1 M anilin içeren ortamda, -0,5 ile 1,8 V (SCE) potansiyel aralığında ve 20 mV/s tarama hızında yapılan 30 döngü tarama sonunda PANi filmi kaplandı.

Alüminyum ve bakır elektrotlar üzerinde hem PPy|metal kompozit hem de PANi|metal kompozit filmlerini oluşturmak için, öncelikle her iki elektrot PPy ve PANi ile kaplandı. PPy ve PANi kaplı elektrotlar üzerine uygulanan katyon katkılama işlemi, 10^{-2} M $CuCl_2$ (0 ile 0,5 V potansiyel aralığında), 10^{-2} M $ZnCl_2$ (-0,5 ile -1V arasında), 10^{-2} M $FeCl_2$ (-0,25 ile -0,75V arasında) ve 10^{-2} M $NiCl_2$ (0 ile -0,5V arasında) çözeltileri kullanılarak, yine aynı şekilde 10 ve 30 döngü olarak gerçekleştirildi.

Potansiyodinamik Polarizasyon Ölçümleri: Kaplanmamış alüminyum, PPy, PPy|metal (bakır, çinko, demir ve nikel) kompozitleri ve PANi, PANi|metal (bakır, çinko, demir ve nikel) kompozitleri ile kaplanmış alüminyum elektrotların antikorozif özelliklerini belirlemek için yapılan potansiyodinamik polarizasyon ölçümlerinde üç elektrot sistemi kullanıldı. Buna göre kaplanmamış ve kaplanmış alüminyum elektrotların 0,1 M HCl ortamında tafel polarizasyon eğrileri elde edilerek, elektrokimyasal parametreler (I_{kor}, E_{kor}, β_a, β_c, korozyon hızı; mpy) belirlendi.

Kaplanmamış bakır, PPy, PPy|metal kompozitleri ve PANi, PANi|metal kompozitleri ile kaplı bakırın anodik polarizasyon eğrileri, elektrotlar korozif ortama (0,1 M H_2SO_4) bırakıldıkları andan itibaren, 1 saat sonra ölçülen denge potansiyelinden (E_{kor}) başlayıp, anodik yönde 5 mV/s tarama hızı ile 1 V potansiyele kadar yapılan ölçümler sonunda elde edildi.

Kronoamperometrik Ölçümler: Kaplanmamış alüminyum, PPy, PPy|metal kompozitleri ve PANi, PANi|metal kompozitleri ile kaplı alüminyumun, -1 V sabit potansiyelde 1 saat süresince akım-zaman değişimi belirlendi. Ölçümler, 0,1 M HCl çözeltisi içerisinde gerçekleştirildi.

Bakır üzerinde oluşturulan PPy, PPy|metal kompozitleri ve PANi, PANi|metal kompozitlerinin kronoamperometrik ölçümleri ise, 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde 0,25 V sabit potansiyelde 1 saat süresince yapılarak akımın zamanla değişimi incelendi.

AC Empedans Ölçümleri: Kaplanmamış alüminyum, PPy, PPy|metal kompozitleri ve PANi, PANi|metal kompozitleri ile kaplanmış alüminyumun korozif ortama maruz bırakıldıkları andan itibaren çeşitli daldırma süreleri (1, 5, 24, 48, 72 saat) sonrasında AC empedans ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu ölçüm soncunda Nyquist diyagramları elde edilmiştir. Ölçümler, 10^5 ile 10^{-2} Hz aralığında ve 10 mV genlik için ölçülen açık devre potansiyelinde gerçekleştirilmiştir. Korozif ortam olarak, 0,1 M HCl kullanılmıştır.

Bakır üzerinde oluşturulan PPy, PPy|metal kompozitleri ve PANi, PANi|metal kompozitlerinin empedans ölçümleri ise korozif ortama (0,1 M H_2SO_4) maruz bırakıldıkları andan itibaren çeşitli daldırma süreleri (1, 5, 24, 48, 72 saat) sonrasında, yine aynı koşullarda yapılan empedans ölçümleri ile Nyquist diyagramları elde edilmiştir.

SEM Analizleri: SEM analizleri için kare levha (1x1 cm) şeklinde hazırlanan alüminyum ve bakır elektrotların yüzeyleri, sentez işleminden önce mekanik bir parlatıcı ile çeşitli kalınlıklarda (180-400-800-1200) zımparalandı ve hemen ardından sırasıyla çeşme suyu, saf su ve asetonla yıkandı.

Kare şeklindeki alüminyum ve bakır elektrotlara PPy, PPy|metal kompozitleri ve PANi, PANi|metal kompozitlerinin kaplanması, silindir alüminyum ve bakır elektrotlar için uygulanmış olan koşullarda (monomer konsantrasyonu, elektrolit konsantrasyonu, tarama hızı, döngü sayıları vs.) gerçekleştirildi. Alüminyum ve bakır üzerinde oluşturulan kaplamalar kurutulduktan sonra, taramalı elektron mikroskobu (JEOL JSM 6060) ile yüzey analizleri yapıldı.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

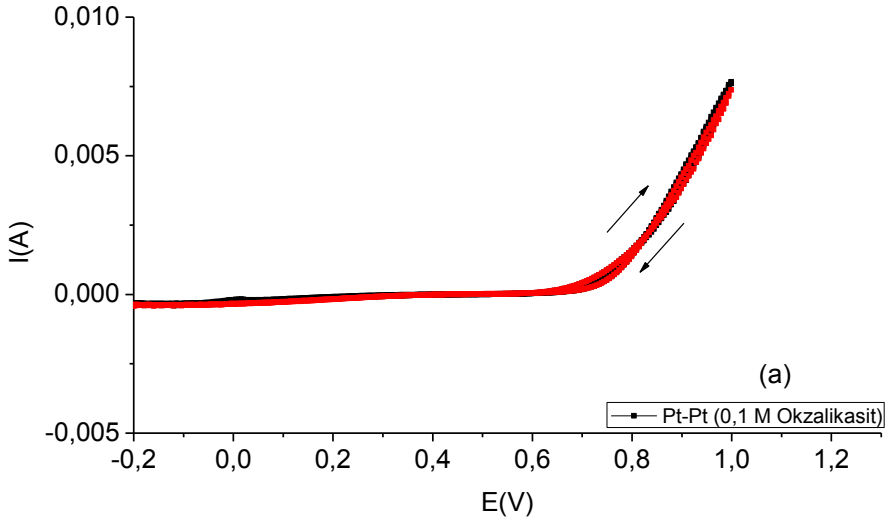
5.1. Alüminyum Yüzeyinde Polipirol Kaplama Çalışmaları

Polipirol ve polianilinin elektrokimyasal sentez çalışmalarında farklı destek elektrolitleri kullanılmakla birlikte genellikle okzalik asitten türetilen anyonlar ve hekzasiyonaferrat tercih edilmektedir [24]. Okzalik asit, gözenekli türde bir anodik oksit üreten bir elektrolit olarak da bilinmektedir [74]. Destek elektrolit olarak okzalik asitin kullanıldığı çalışmalarda elde edilen kaplamaların iletkenliklerinin diğer destek elektrolitlerine kıyasla yüksek olması, ayrıca polianilin katkılanmasında okzalat anyonlarının polianilin zincirinde kararlı bir etkiye sahip olup yüksek potansiyel taramalarında polianilinin bozulmasını azaltması gibi nedenlerle yapılan çalışmalarımızda destek elektrolit olarak okzalik asit seçilmiştir [81].

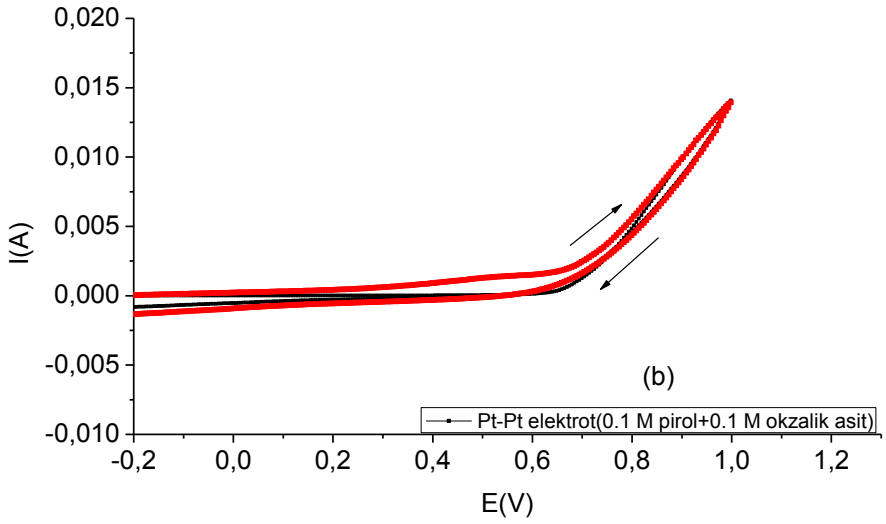
Pt elektrotta, 0,1 M okzalik asit + 0,1 M pirol çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogram Şekil 5.1' de verilmektedir. Ortamda pirol yokken, oldukça geniş bir aralıkta sistemden geçen akım sıfırdır. Çift tabaka bölgesi olarak da adlandırılan bu bölgenin hemen ardından yaklaşık 0,7 V'dan itibaren oksijen çıkışına bağlı olarak akım artışı gözlenmektedir. Pirol ilavesiyle -0,1 V'dan itibaren akım artmaya başlamış ve yaklaşık 0,7 V'dan itibaren de bu artış hızlanmıştır. Bu potansiyelden itibaren sistemden geçen akım öncekine kıyasla yaklaşık iki kat artmıştır. Bu durum, yüzeyde oksijen çıkışı ile birlikte monomer oksidasyonu olmasından kaynaklanmaktadır. Artan döngü sayısına bağlı olarak, platin elektrot yüzeyindeki siyah polipirol filminin kalınlaştığı fiziksel olarak da gözlenmiştir [82]. Döngü sayısının artmasıyla birlikte, polipirol filminin yükseltgenmesi ve indirgenmesine karşılık gelen akım artışları gözlenmektedir. Bu bölgede gerçekleşen kaplamanın yükseltgenme ve indirgenme tepkimeleri, genel olarak aşağıdaki gibi gösterilebilir.

$$(R^{y+} A_y)_n + 2nye^- \leftrightarrow (R)_n + nyA$$

Çözeltide bulunan okzalat iyonları polimer filmi oluşurken filmin üç boyutlu yapısına katılırlar. Film yükseltgenmiş formdan indirgenmiş forma geçerken, okzalat iyonları polimer matrisinden ayrılarak çözelti içine geçerler. Bu aşamada gerçekleşen olaylar kısaca şu şekilde açıklanabilir. Elektrodun yüzeyinde oluşturulan PPy filmine dışarıdan elektron gönderildiğinde film indirgenir ve yük denkliğinin sağlanabilmesi için iyonlar filmin gözeneklerinden dışarı doğru difüzlenir. Yükseltgenme sırasında ise PPy filminden elektron alınır ve bu durumda yük denkliği için çözeltide bulunan okzalat iyonları yeniden filmin gözenekleri içine doğru difüzlenir.

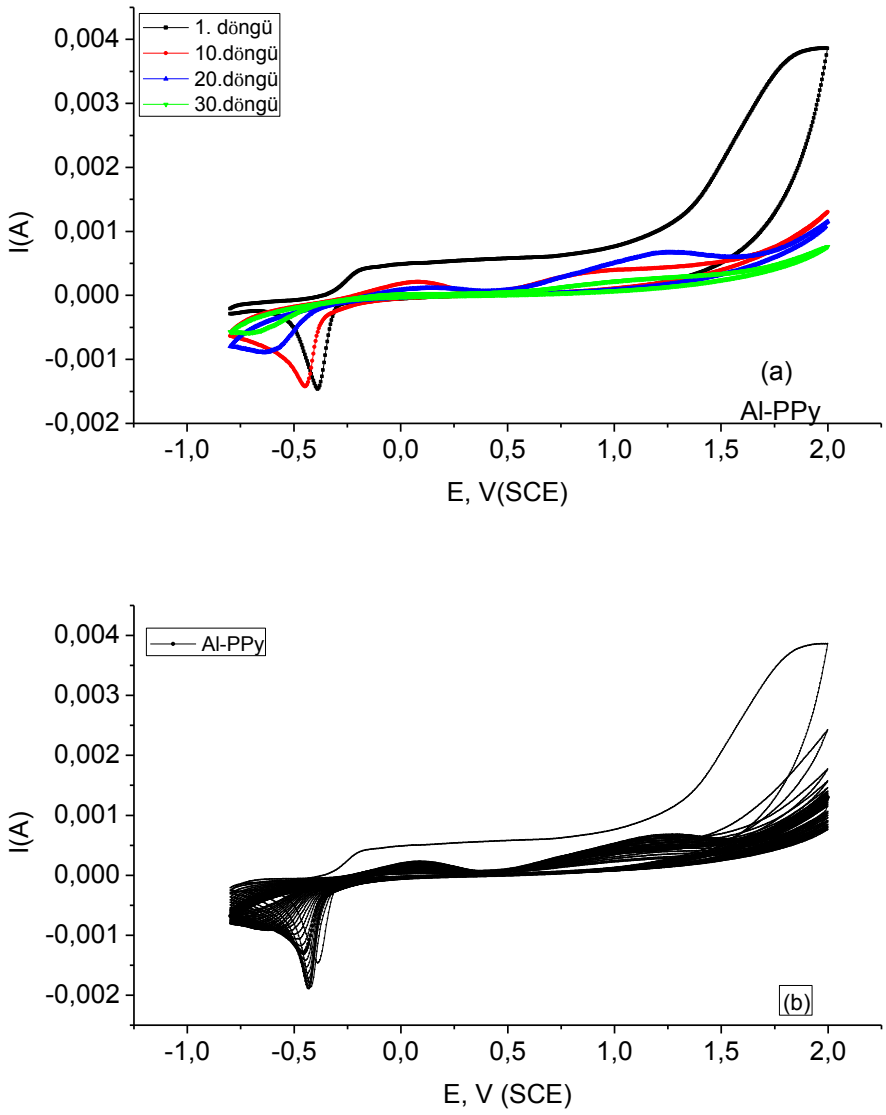


Şekil 5. 1: Pt elektrot için 0,1 M okzalik asit içerisinde (a) ve 0,1 M okzalik asit+0,1 M pirol çözeltisinde (b) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.



Şekil 5. 1 (Devam): Pt elektrot için 0,1 M okzalik asit içerisinde (a) ve 0,1 M okzalik asit+0,1 M pirol çözeltisinde (b) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.

Alüminyumun polipirol ile kaplanmasında ise, öncelikle pirol ve okzalik asit çözeltilerinin konsantrasyonları belirlenmiştir. Martins ve arkadaşları; uygulanan elektrokimyasal tekniklerin tümü için pirol konsantrasyonunun, asidik ortamdaki polipirol birikimine izin vermesi için 0,1 M 'dan daha yüksek olması gerektiğini gözlemlemişlerdir [76]. Bu çalışmada elektrokimyasal olarak dönüşümlü voltametri ile, sıkı yapışkan polipirol filmleri elde etmek için, en uygun monomer konsantrasyonunun 0,25 M ve dopant yani okzalik asit konsantrasyonunun ise 0,1 M olduğu belirlenmiştir. Polipirol filmlerin alüminyum elektrot üzerinde oluşabilmesi için değişik tarama hızları ve potansiyel aralıkları denenmiş ve yukarıda belirtilen konsantrasyonlar ile -0,8V/ +2 V arasında 50 mV/s tarama hızında 30 döngü sonunda siyah, yapışkan polipirol filmleri elde edilmiştir. Polipirol film büyümesine ait dönüşümlü voltamogram Şekil 5.2a ve b'de görülmektedir.



Şekil 5. 2: a) Al elektrot için 0,25 M pirol+0,1 M $H_2C_2O_4$ içerisinde -0,8V–2,0 V (SCE) arasında dönüşümlü voltamogram (1,10, 20, 30. döngü). b) ardışık çok döngülü voltamogram (30 döngü), tarama hızı 50 mV/s

Şekil 5.2'den elde edilen voltamogramda 0,0 V civarında anodik pik akımı gözlenmektedir. Bu pik hidrojenin oksidasyonu ve adsorpsiyonunu göstermektedir (Eşitlik 5.4). Geri taramada bu anodik pik ile ilişkili bir katodik pikin bulunmaması bu olayın tersinmez olduğunu göstermektedir. Bu durumda okzalat iyonları pozitif alüminyum iyonları ile birleşerek amorf alüminyum okzalat pasif tabakasını oluşturur (Eşitlik 5.5).

Döngü sayısının artmasıyla 0,5 -1,5 V vs. SCE gözlenen diğer anodik pik akımı monomerin oksidasyonu ile ilişkilidir [24]. Elektrokimyasal polimerizasyonun bu aşamasında, polipirolün büyümesi ve çekirdeklenme reaksiyonları gerçekleşir [76]. İlk döngüde -0,5 V civarında gözlenen ve döngü sayısının artmasıyla azalan katodik pik akımı ise oksitlenmiş monomerin redüksiyonunu göstermektedir.

Elektrokimyasal polimerizasyonun birinci döngüsünde;

•Alüminyum, alüminyum iyonlarına yükseltgenir (Eşitlik 5.1)
•Okzalik asit molekülü iyonlarına ayrışır (Eşitlik 5.2)
•Oluşan pozitif yüklü hidrojen iyonları, hidrojen gazı vermek üzere birleşirler (Eşitlik 5.3)
•Oluşan hidrojen gazı çalışma elektroduna adsorplanarak hidrojen iyonlarına oksitlenir (Eşitlik 5.4). Daha önceki yapılan çalışmalarda hidrojenin bu noktada adsorplandığı belirtilmiştir [24, 43].

$$2Al \Leftrightarrow Al^{3+} + 6e^{-} \quad (5.1)$$

$$H_2C_2O_4 \Leftrightarrow 2H^{+} + C_2O_4^{2-} \quad (5.2)$$

$$2H^{+} + 2e^{-} \Rightarrow H_2\uparrow(g) \quad (5.3)$$

$$H_2 \Rightarrow 2H^{+} + 2e^{-} \quad (5.4)$$

$$2Al^{+3} + 3C_2O_4^{-2} \Rightarrow Al_2(C_2O_4)_3 \quad (5.5)$$

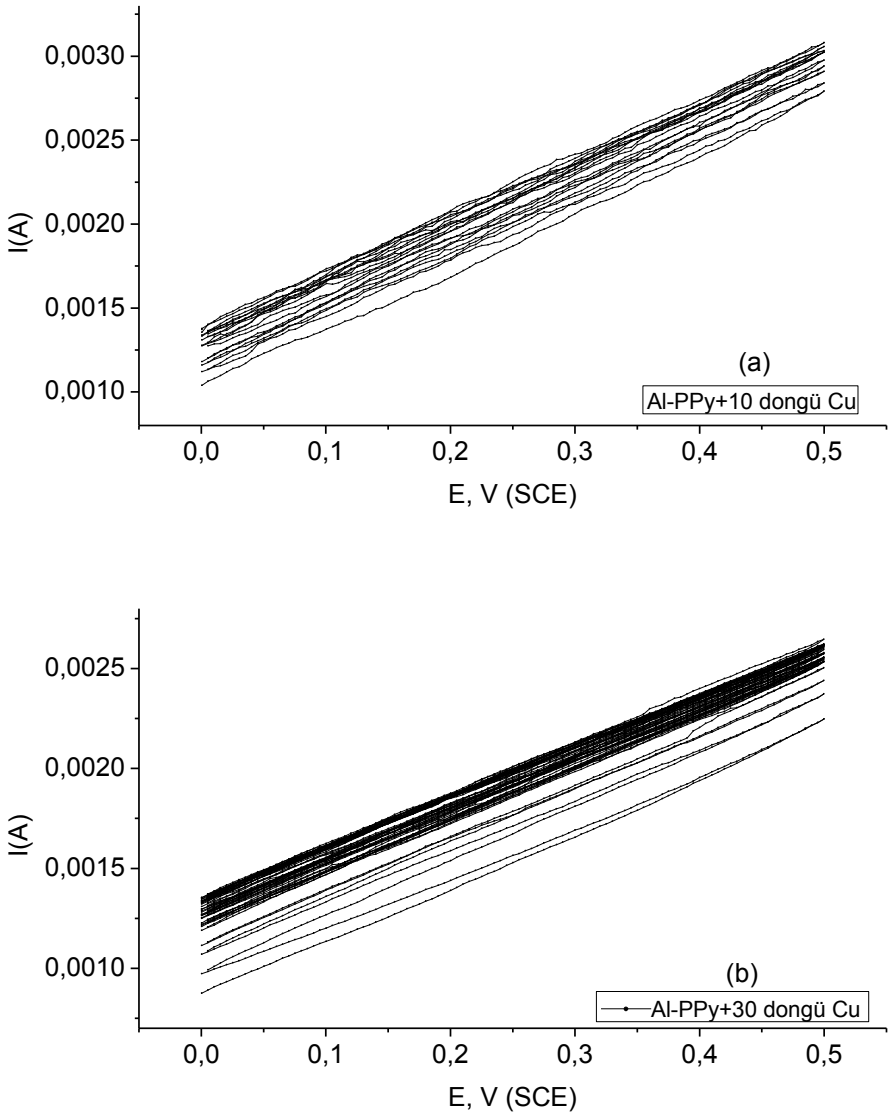
İkinci taramada akımda keskin bir azalma olur ve bu azalma yaklaşık %50 oranındadır. İlk beş tarama sonunda akımdaki azalma daha belirgin olmaktadır. Tarama sayısı arttıkça akım değeri giderek azalmakta ve otuzuncu tarama sonunda akım 2,0 V (SCE) da 0,75 mA'e kadar düşmektedir. Bu da yüzeyde oluşan yarı iletken polipirol filmden kaynaklanmaktadır. Tarama sayısı arttıkça polipirol filmi alüminyum yüzeyini kapatır. Yüzeyin kapandığı hidrojen çıkış bölgesindeki akım azalmasından da anlaşılmaktadır. Otuzuncu tarama sonunda metal yüzeyinde oluşan polipirol miktarının arttığı ve yüzeyde oluşan film tabakasının kalınlaştığı belirlenmiştir.

5.1.1. Alüminyum elektrot yüzeyinde oluşan PPy tabakasına elektrokimyasal yöntemle farklı metal katyonlarının katkılanması

5.1.1.1. Al │ PPy üzerine bakır katkılanması

Daha önce PPy kaplanmış alüminyum yüzeyine dönüşümlü voltametri tekniği ile metal katyonlar çökertilerek polimerik kompozit filmler elde edilmiştir. Buna göre bakır katkılamada, 10^{-2} M $CuCl_2$ çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızında yapılan dönüşümlü voltametri ile 10 ve 30 döngü olarak gerçekleştirildi. Potansiyel aralığı olarak, bakırın indirgenme potansiyelini içine alan 0-0,5 V potansiyel aralığı seçildi. Eşitlik 5.6'da, bakırın yarı indirgenme tepkimesi ve standart elektrot potansiyeli verilmiştir. PPy kaplanmış alüminyum elektrotun 10^{-2} M $CuCl_2$ çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramı Şekil 5.3 a ve b 'de verilmiştir.

$$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(k) \qquad E^{\theta} = +0,34V \qquad (5.6)$$



Şekil 5. 3: PPy kaplanmış alüminyum elektrotun 10^{-2} M $CuCl_2$ çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramı a) 10 döngü, b) 30 döngü.

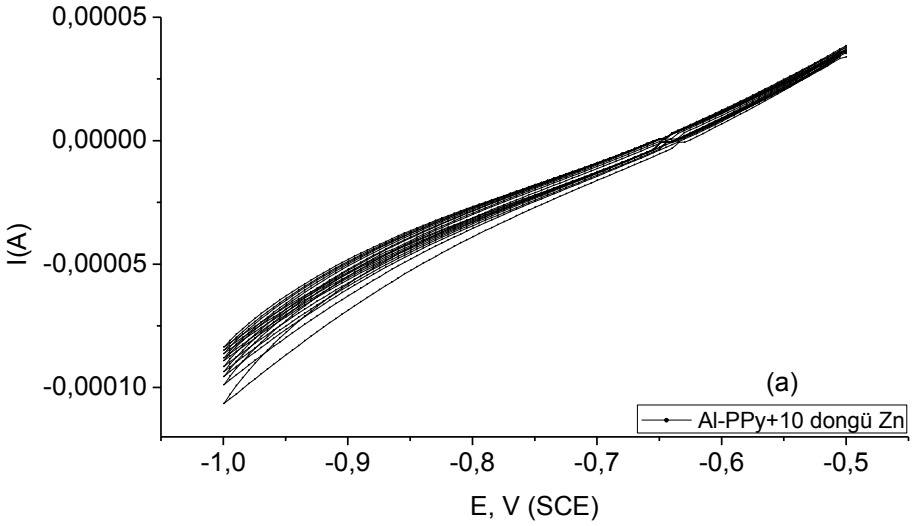
Al|PPy yüzeyine elektrokimyasal yöntemle bakır katkılanması süresince elde edilen dönüşümlü voltamogramda artan döngü sayısına bağlı olarak bakır indirgenmesi artmıştır. Şekil 5.3a' dan görüldüğü üzere, 0,5 V'a karşılık gelen akım değeri onuncu tarama sonunda 3,1 mA'e, otuzuncu tarama sonunda ise 3,5 mA'e kadar yükselmiştir (Şekil 5.3b).

Akımdaki artışa bağlı olarak, alüminyum elektrot üzerindeki PPy filmine katkılanan bakır miktarı artmıştır. Siyah renkteki PPy kaplamanın pembe renge dönüştüğü, fiziksel olarak da gözlenmiştir.

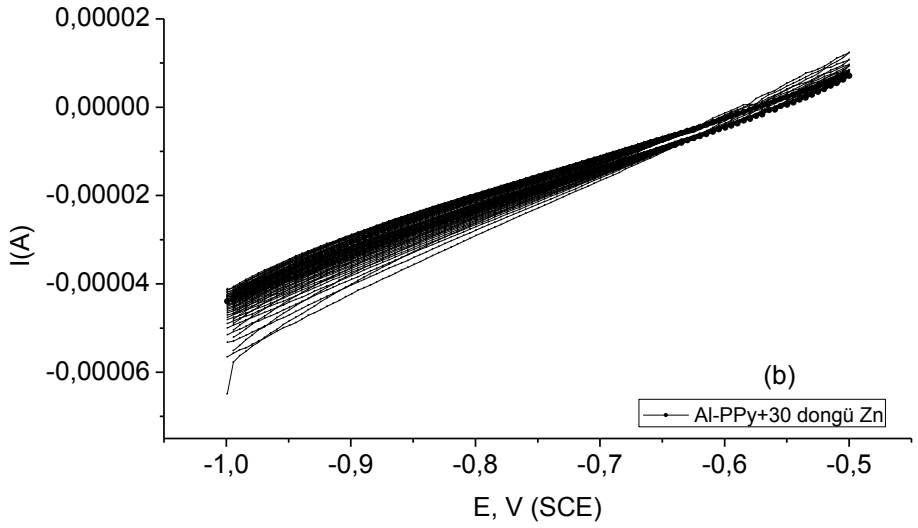
5.1.1.2. Al │ PPy üzerine çinko katkılanması

Alüminyum elektrot üzerindeki PPy filminin çinko ile katkılanması, 10^{-2} M $ZnCl_2$ çözeltisinde, 50 mV/s tarama hızında 10 ve 30 döngü olarak dönüşümlü voltametri ile gerçekleştirildi. Tarama aralığı için çinkonun indirgenme potansiyeline bağlı olarak -0,5 ile -1 V arası seçildi. Çinko'ya ait yarı indirgenme tepkimesi ve standart elektrot potansiyeli Eşitlik 5.7 ile verilmiştir. 10^{-2} M $ZnCl_2$ çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramı ise Şekil 5.4a ve b'de görülmektedir.

$$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Zn(k) \qquad E^{\theta} = -0{,}76\ V \tag{5.7}$$



Şekil 5. 4: PPy kaplanmış alüminyum elektrotun 10^{-2} M $ZnCl_2$ çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramı, a) 10 döngü, b) 30 döngü.



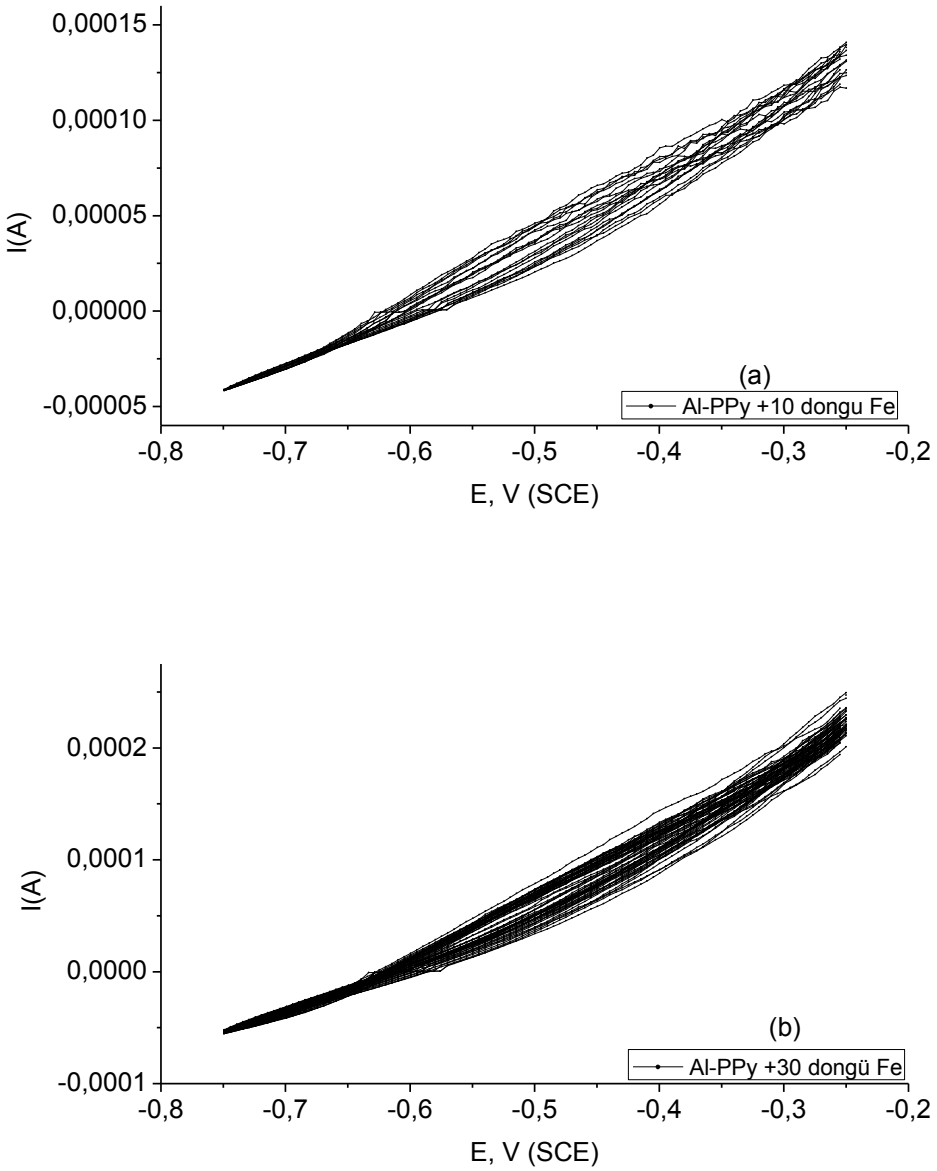
Şekil 5.4 (Devam): PPy kaplanmış alüminyum elektrotun 10^{-2} M $ZnCl_2$ çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramı, a) 10 döngü, b) 30 döngü.

Elde edilen dönüşümlü voltamogramda, tarama sayısının artmasıyla birlikte, -0,5 V için akım değeri otuz döngü sonunda 20 μA'e ulaşmıştır (Şekil 5.4b). Katkılanan çinko miktarının, yüksek akımlar için daha fazla olduğu belirlenmiştir.

5.1.1.3. Al │ PPy üzerine demir katkılanması

Dönüşümlü voltametriyle 30 döngü PPy kaplanmış alüminyum üzerine demir katkılanması 10^{-2} M $FeCl_2$ çözeltisinde 50 mV/s tarama hızında 10 ve 30 döngü olarak dönüşümlü voltametriyle elde edilmiştir. Katkılanan demir için belirlenen -0,25 ile -0,75 V potansiyel aralığında elde edilen dönüşümlü voltamogram Şekil 5.5a ve b' de, yarı indirgenme tepkimesi ve standart elektrot potansiyeli ise Eşitlik 5.8'te verilmiştir.

$$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Fe(k) \qquad E^{\theta} = -0,44V \qquad (5.8)$$



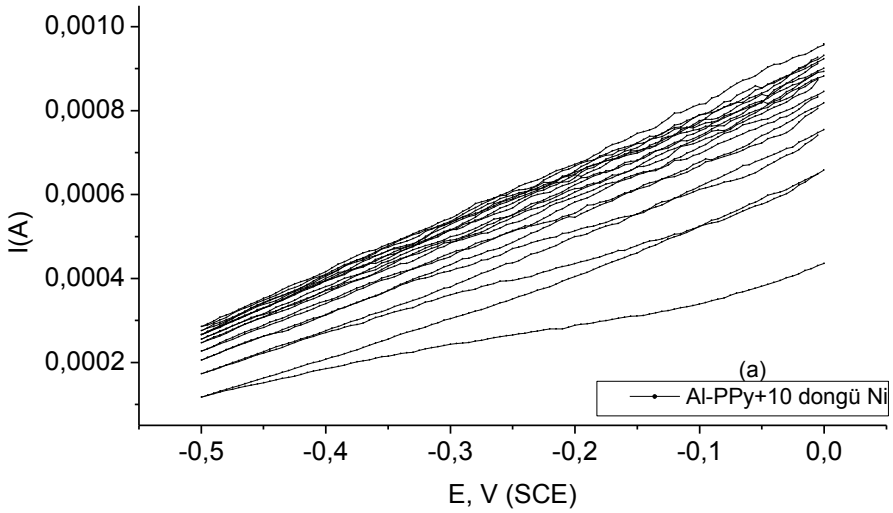
Şekil 5. 5: PPy kaplanmış alüminyum elektrotun 10^{-2} M $FeCl_2$ çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramı, a) 10 döngü b) 30 döngü.

Benzer şekilde, tarama sayısı arttıkça akım değeri -0,25V'da, otuzuncu tarama sonunda 200 μA'e kadar çıkmıştır (Şekil 5.5b). Akımdaki artış ile birlikte PPy filmine demir katkılanması yine belirgin bir artış göstermiştir.

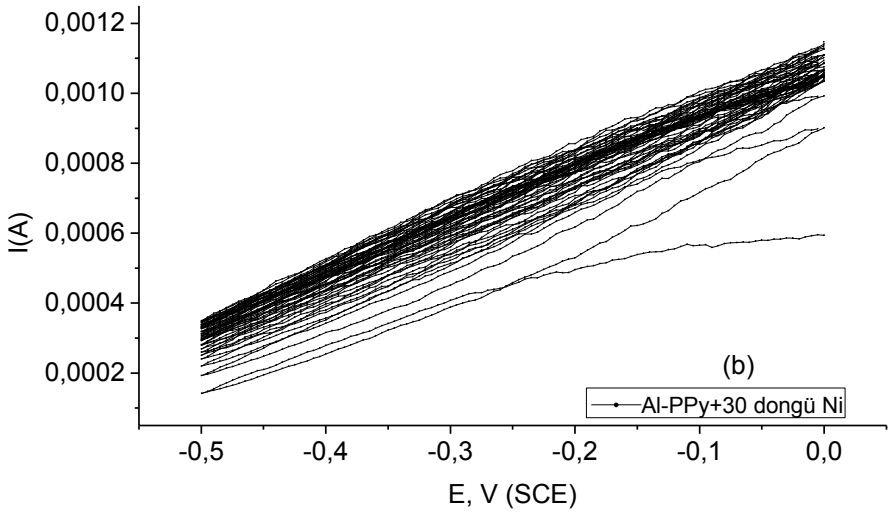
5.1.1.4. Al │ PPy üzerine nikel katkılanması

PPy kaplanmış alüminyum elektrot üzerine, nikel katkılanması 10^{-2} M $NiCl_2$ çözeltisinde, dönüşümlü voltametri yöntemiyle 50 mV/s tarama hızında 0 ile -0,5 V potansiyel aralığında 10 ve 30 döngü olarak gerçekleştirildi (Şekil 5.6a ve b). Nikel'e ait yarı indirgenme tepkimesi ve standart elektrot potansiyeli ise Eşitlik 5.9' da verilmiştir.

$$Ni^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Ni(k) \qquad E^{\theta} = -0{,}25V \qquad (5.9)$$



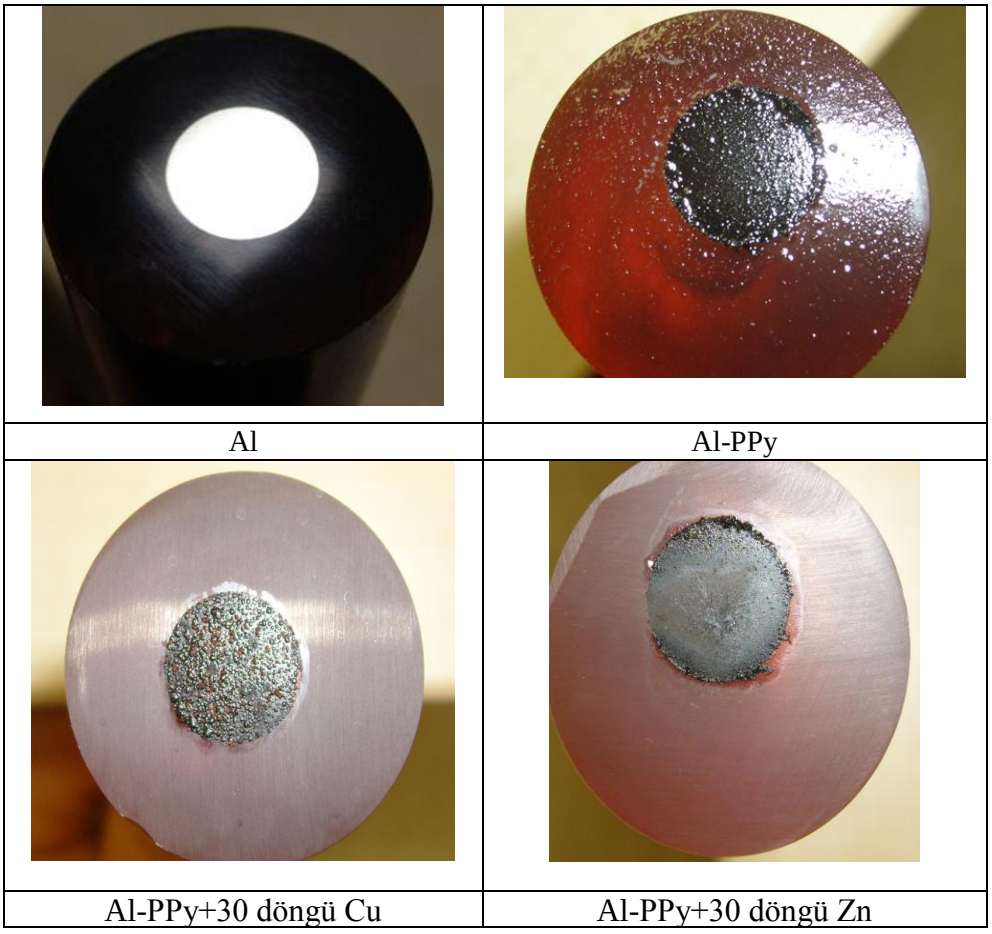
Şekil 5. 6: PPy kaplanmış alüminyum elektrotun 10^{-2} M $NiCl_2$ çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramı, a) 10 döngü b) 30 döngü.



Şekil 5.6 (Devam): PPy kaplanmış alüminyum elektrotun 10^{-2} M $NiCl_2$ çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramı, a) 10 döngü b) 30 döngü.

Şekil 5.6a' da görüldüğü üzere, 0 V'a karşılık gelen akım değeri onuncu tarama sonunda 0,95 mA'e, otuzuncu tarama sonunda ise 1,15 mA'e kadar yükselmiştir (Şekil 5.6b). Akımda artış olması PPy yüzeyinde katkılanan nikel miktarının artmasını göstermektedir.

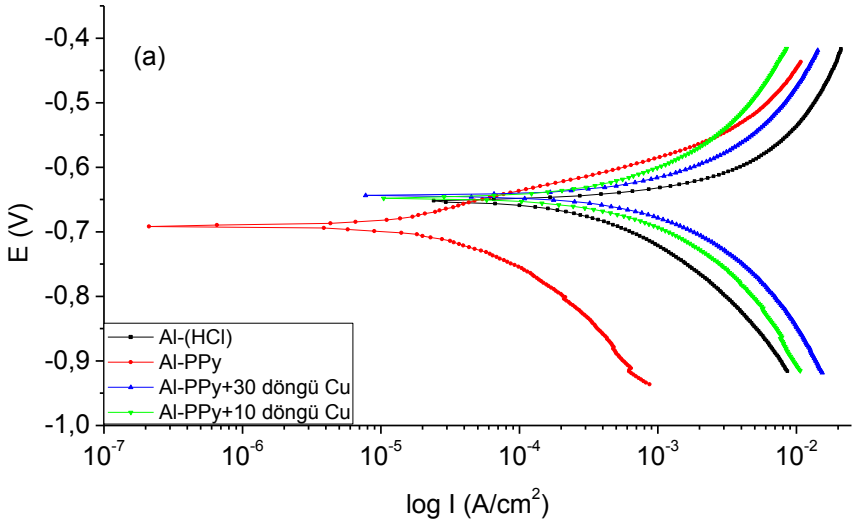
Kaplanmamış alüminyum, PPy ve bazı PPy|metal kompozitleri ile kaplanmış alüminyum için fotoğraf görüntüleri Şekil 5.7' de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, 30 tarama sonunda alüminyum yüzeyinde sıkı ve yapışkan siyah PPy filmi elde edilmiştir.

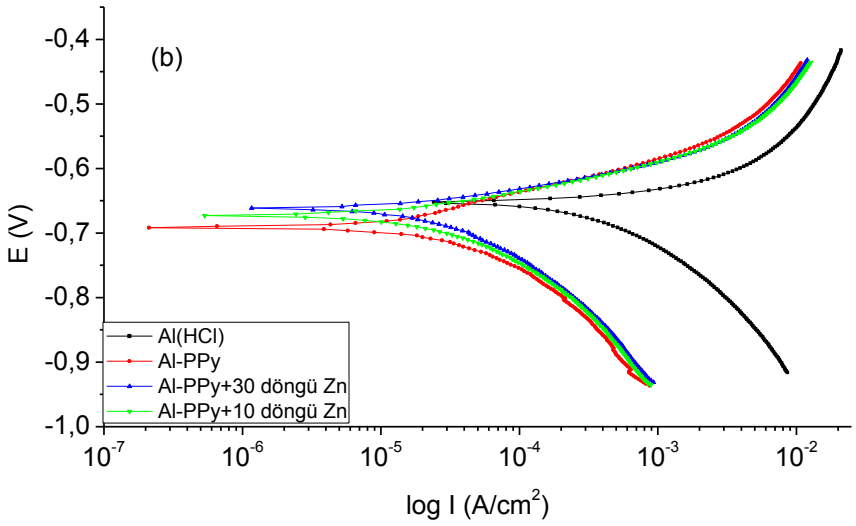


Şekil 5. 7: Kaplanmamış alüminyum, PPy ve bazı PPy|metal kompozitleri ile kaplanmış alüminyum için fotoğraf görüntüleri.

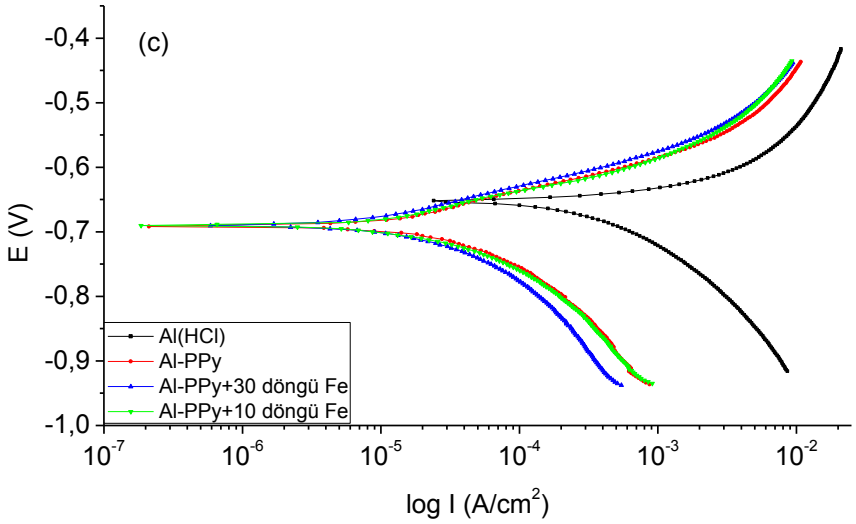
5.1.2. Alüminyum üzerinde oluşturulan PPy ve PPy|metal kompozitlerinin potansiyodinamik polarizasyon ölçüm sonuçları

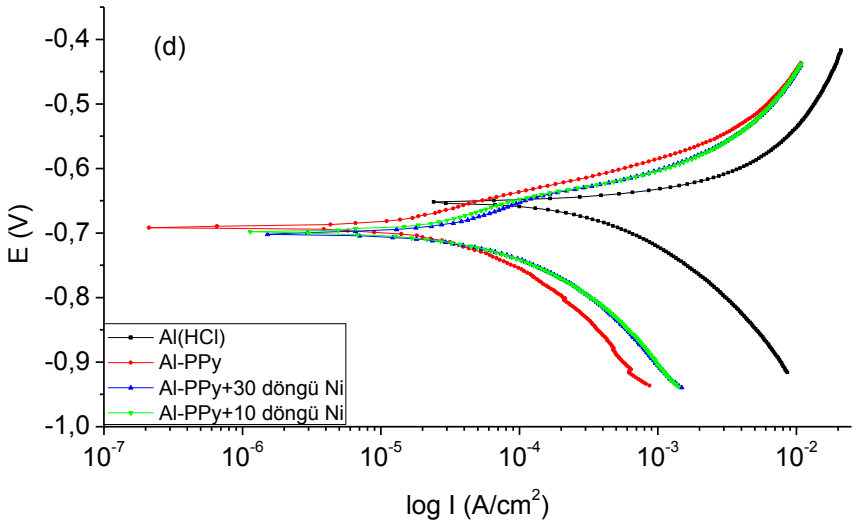
Kaplanmamış alüminyum, PPy kaplanmış alüminyum ile PPy|Cu, PPy|Zn, PPy|Fe ve PPy|Ni (ayrı ayrı 10 ve 30 döngü katkılama yapılarak) kaplanmış alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisi içinde -0,25 ile + 0,25 V arasında 5mV/sn tarama hızı için yarı logaritmik akım potansiyel eğrileri elde edilmiştir (Şekil 5.8a, b, c, d) Bu eğrilere ait elektrokimyasal parametreler (E_{kor}; korozyon potansiyeli, I_{kor}; korozyon akım yoğunluğu, β_a; anodik tafel eğimi, β_c; katodik tafel eğimi, korozyon hızı(mpy), R_p; polarizasyon direnci) ise Tablo 5.1'de verilmiştir.





Şekil 5. 8: Kaplanmamış alüminyum, PPy kaplamış alüminyum ile (a) PPy|Cu, (b) PPy|Zn , (c) PPy|Fe ve (d) PPy|Ni kaplanmış alüminyum için yarı logaritmik akım potansiyel eğrileri.





Şekil 5.8 (Devam): Kaplanmamış alüminyum, PPy kaplamış alüminyum ile (a) PPy|Cu, (b) PPy|Zn, (c) PPy|Fe ve (d) PPy|Ni kaplanmış alüminyum için yarı logaritmik akım potansiyel eğrileri.

Tablo 5. 1: Kaplanmamış alüminyum, PPy kaplamış alüminyum ile (a) PPy|Cu, (b) PPy|Zn, (c) PPy|Fe ve PPy|Ni kaplanmış alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisindeki elektrokimyasal parametreler.

	E_{kor} (mV)	I_{kor} ($\mu A/cm^2$)	βc (mV)	βa (mV)	Kor.Hızı (mpy)	Rp (Ω)
Al	-653	339	215,3	43,7	556	25,07
Al|PPy	-692	8,46	47,9	51,50	13,87	747,6
Al|PPy-Cu (10 döngü)	-648	374	93,8	99,9	614,1	45,51
Al|PPy-Cu (30 döngü)	-644	487	93,3	72	798,4	29,5
Al|PPy-Zn (10 döngü)	-672	11,6	66,7	38,6	18,98	481,4
Al|PPy-Zn (30 döngü)	-662	16,8	92,7	38,1	27,64	337,8
Al|PPy-Fe (10 döngü)	-690	9,61	56,5	54,4	15,77	818,0
Al|PPy-Fe (30 döngü)	-689	13,8	83,10	80	22,64	1043
Al|PPy-Ni (10 döngü)	-698	32,6	78,9	103,4	53,50	499,8
Al|PPy-Ni (30 döngü)	-701	51,7	101,9	140,3	84,82	444,0

Şekil 5.8a, b, c ve d ile verilen polarizasyon eğrilerinden görüldüğü üzere, tüm kaplamalar için akım yoğunluğu katodik bölgeden (-0,95 V'dan) başlayarak korozyon potansiyeline kadar azalmakta, korozyon potansiyelinden itibaren de anodik bölgede (-0,7V –(-0,45 V) arasında) tekrar artmaktadır.

Tüm yarı logaritmik akım potansiyel eğrileri incelendiğinde, alüminyum yüzeyine kaplanan PPy ve PPy|metal kompozitlerinin korozyon potansiyellerinde pozitif veya negatif yönde kayma olup, belirgin bir değişim görülmemektedir. Alüminyum üzerinde oluşturulan kaplamalardan PPy|Cu kaplaması dışında bütün kaplamaların anodik ve katodik bölgelerdeki akım yoğunluklarında azalmalar gözlenmiştir. Bu azalmalar PPy ve PPy|metal kompozit(Zn, Fe, Ni) kaplamaların anodik ve katodik reaksiyon hızlarını yavaşlatarak alüminyumu korozyona karşı koruduğunu göstermektedir.

Alüminyum üzerine kaplanan PPy ve PPy|metal kompozitleri (Cu, Zn, Fe, Ni) kaplamalarda alüminyuma en iyi koruma sağlayan kaplamanın PPy olduğu belirlenmiştir.

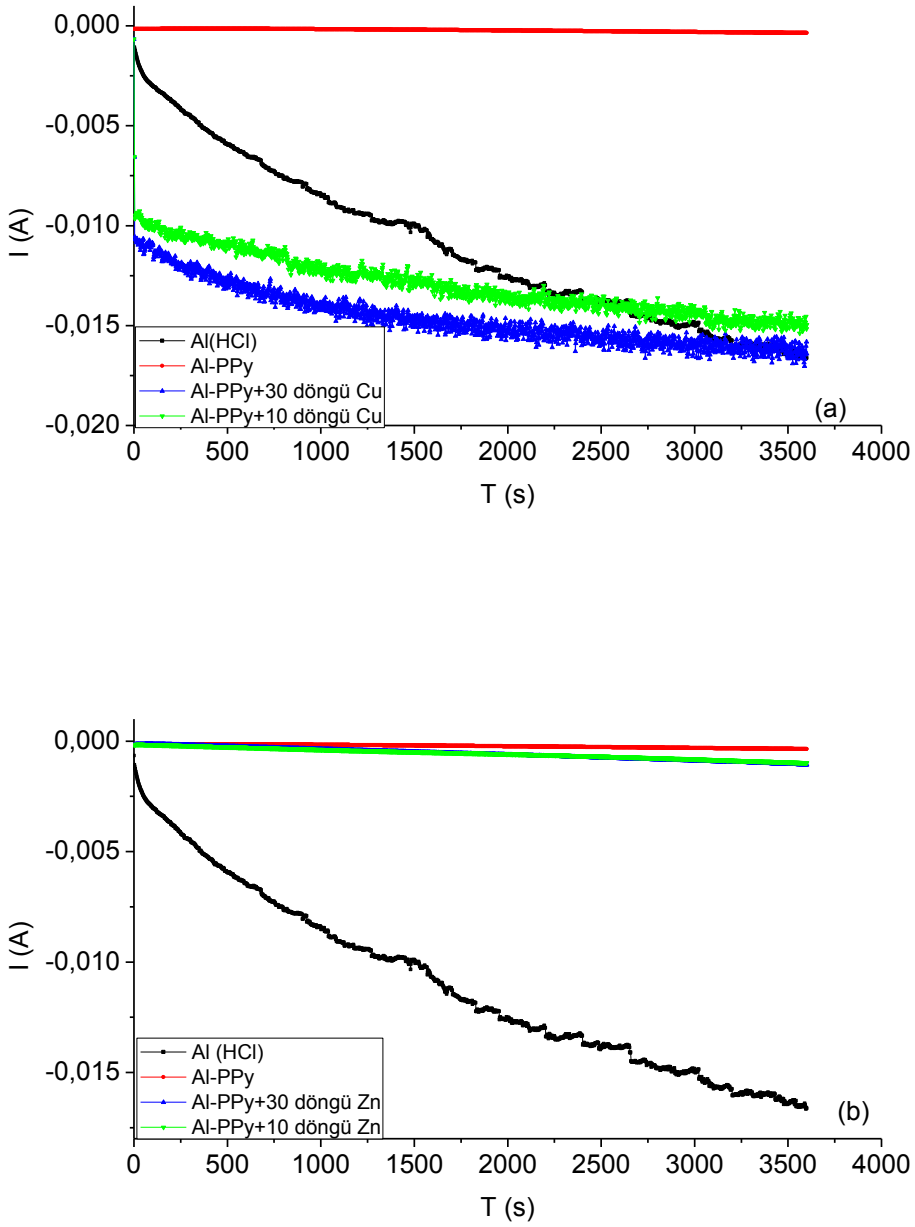
Polipirol filmlerine 10 ve 30 döngü sonunda katkılanan metal katyonlarının korozyon akım yoğunluğu değerleri PPy kaplama ile kıyaslandığında PPy <PPy│Fe< PPy│Zn < PPy│Ni < PPy│Cu olduğu gözlenmiştir (Tablo 5.1). PPy filmlerine metal katkılama yapıldığında bakır katkılamanın korozyon akım yoğunluğunu oldukça arttırdığını ve alüminyumu korozyona karşı korumadığı gibi alüminyumu korozyona uğrattığı gözlenmiştir. PPy|Zn, PPy|Fe, PPy|Ni kompozit filmlerinin korozyon akım yoğunluğu değerleri ise sadece PPy kaplamaya göre artış göstermiştir ve bu artış katkılanan katyon miktarının artmasıyla (yani artan döngü sayısıyla) artmaktadır.

PPy filmlerine metal katkılanması ile korozyon akım yoğunluğunun artması, PPy filmlerinin gözenekli yapıya sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Gözenekli PPy filmleri içine dolan metal katyonları alüminyum ile galvanik bağlanma yapar ve yüzey üzerinde birçok galvanik pil gibi davranan hücreler oluşturarak metalin korozyonuna sebep olur. Bu durumda diğer metal katyonlara göre (soy olan metalden- aktif metale doğru sırasıyla bakır, nikel, demir ve çinko) daha aktif olan alüminyumun anot gibi davranarak korozyona uğramasına sebep olduğu düşünülmektedir.

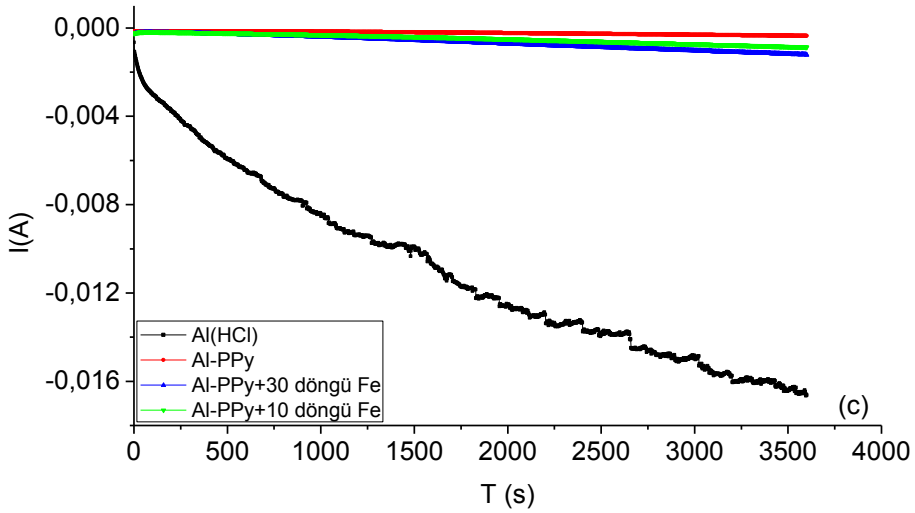
Yukarda verilen sıra göz önüne alındığında, bakır-alüminyum galvanik bağlanması sonucunda korozyon akım yoğunluğunun, demir, çinko ve nikele kıyasla daha büyük olması beklenen bir sonuçtur [39].

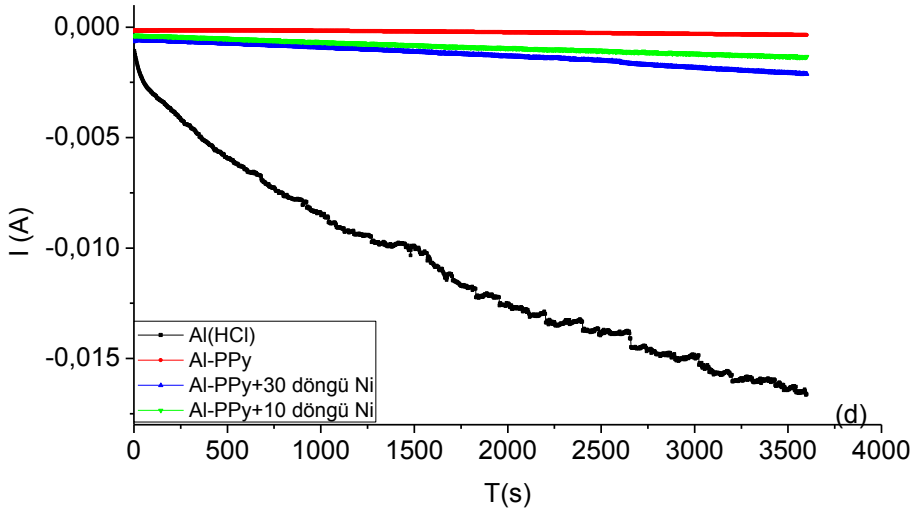
5.1.3. Alüminyum üzerinde oluşturulan PPy ve PPy|metal kompozitlerinin kronoamperometrik ölçüm sonuçları

Kaplanmamış alüminyum, PPy, PPy|Cu, PPy|Zn, PPy|Fe ve PPy|Ni kaplı alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisi içinde -1 V sabit potansiyel uygulanarak 1saat süresince akımın zamanla değişimi incelendi (Şekil 5.9a, b, c, d).



Şekil 5. 9: Kaplanmamış alüminyum, PPy kaplanmış alüminyum ile (a) PPy|Cu, (b) PPy|Zn, (c) PPy|Fe ve (d) PPy|Ni kaplanmış alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisindeki akım-zaman grafiği.





Şekil 5.9 (Devam): Kaplanmamış alüminyum, PPy kaplanmış alüminyum ile (a) PPy|Cu, (b) PPy|Zn , (c) PPy|Fe ve (d) PPy|Ni kaplanmış alüminyuma ait akım-zaman grafiği.

Şekil 5.9' dan görüldüğü üzere, kaplanmamış alüminyum için akım değerleri -1,2 mA'den -16,5 mA'e, PPy kaplı alüminyum için ise -0,16 mA'den -0,35 mA'e negatif yönde bir artış gözlendi. Bu sonuçlara göre, PPy kaplanmış alüminyum için elde edilen akım değerlerinin, kaplanmamış alüminyuma kıyasla daha pozitif değerlere kaydığı gözlenmektedir.

PPy|Cu katkılanmasıyla elde edilen eğriler incelendiğinde (Şekil 5.9a), akım değeri 10 döngü için -9,3 mA'den -14,8 mA'e, 30 döngü için -10,7 mA'den -16,7 mA'e doğru bir kayma göstermiştir. PPy|Cu kaplamalar için akım değerleri, hem kaplanmamış alüminyum hem de PPy kaplanmış alüminyuma göre döngü sayısındaki artışa da bağlı olarak daha negatif değerlere kaymaktadır. Bu da bakır katkılama ile elde edilen polimerik kompozit filmin katodik reaksiyon hızını yavaşlatmada etkili olmadığını göstermektedir.

PPy|Zn, PPy|Fe ve PPy|Ni kaplamaları için söz konusu akım değerleri, 10 döngü katkılama için sırasıyla -0,15 mA'den -0,95 mA'e, -0,2 mA'den -0,86 mA'e ve -0,37 mA'den -1,3 mA değerine kayma göstermiştir. 30 döngü katkılama da çinko, demir ve PPy|Ni kaplamalar için sırasıyla, -0,15 mA'den -1 mA'e, -0,2 mA'den -1,2 mA'e ve -0,6 mA'den -2,1 mA değerine kayma göstermiştir. Elde edilen akım-zaman eğrileri göz önüne alındığında (Şekil 5.9b, c, d), PPy, PPy|Zn, PPy|Fe ve PPy|Ni kaplamaları için akım değerleri kaplanmamış alüminyum'a göre daha pozitif değerlere kaymıştır. PPy kaplamaya çinko, demir ve nikel katkılama miktarının artmasıyla yani döngü sayısındaki artışla, PPy kaplamaya kıyasla negatif yönde akım değerlerinde artış olmuştur.

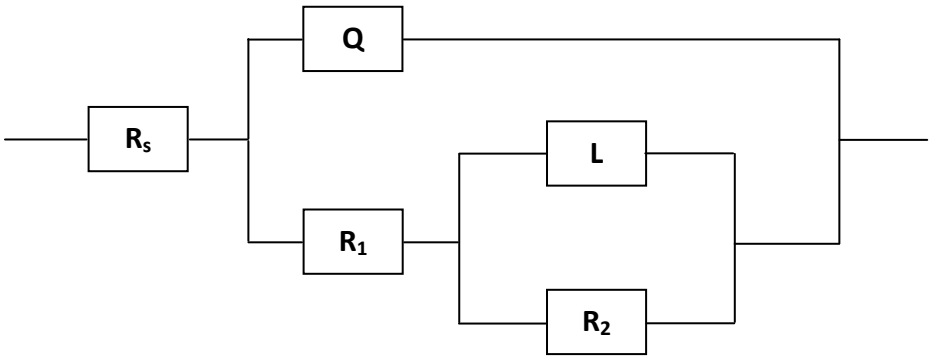
Katkılanan metal katyonlarının hem 10 hem de 30 döngü sonunda elde edilen akım değerleri, PPy kaplamanın akım değeri ile kıyaslandığında (negatif yönde kayma), PPy | Fe <PPy | Zn < PPy | Ni < PPy | Cu olduğu belirlenmiştir.

PPy|Cu dışında tüm akım-zaman eğrilerinde PPy kaplama, PPy|Zn, PPy|Fe ve PPy|Ni kaplamalarda akımın zamanla fazla değişmediği hemen hemen sabit kaldığı görülmektedir. Buda yüzeyde oluşan kaplamaların kararlı bir yapıda olduğunu göstermektedir.

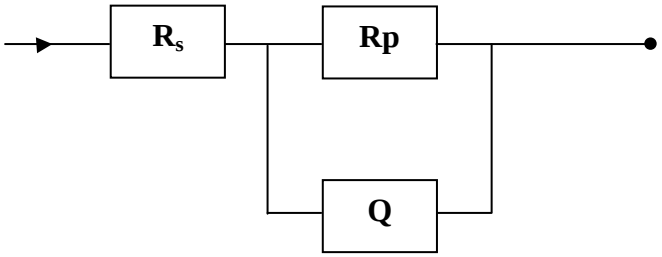
5.1.4. Alüminyum üzerinde oluşturulan PPy ve PPy|metal kompozitlerinin AC empedans ölçümleri sonuçları

Kaplanmamış alüminyum, PPy, PPy|Cu, PPy|Zn, PPy|Fe ve PPy|Ni kaplanmış alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisinde farklı daldırma süreleri (1, 5, 24, 48 ve 72 saat) sonrasında AC empedans ölçümleri alınarak Nyquist diyagramları elde edilmiştir.

Şekil 5.10a ve b'de kaplanmamış alüminyum, PPy ve PPy│metal kompozitleri ile kaplanmış alüminyum için elde edilen Nyquist diyağramlarını fit etmek amacıyla kullanılan eşdeğer devre modelleri verilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 5. 10: Empedans eğrileri için eşdeğer devre modeli.

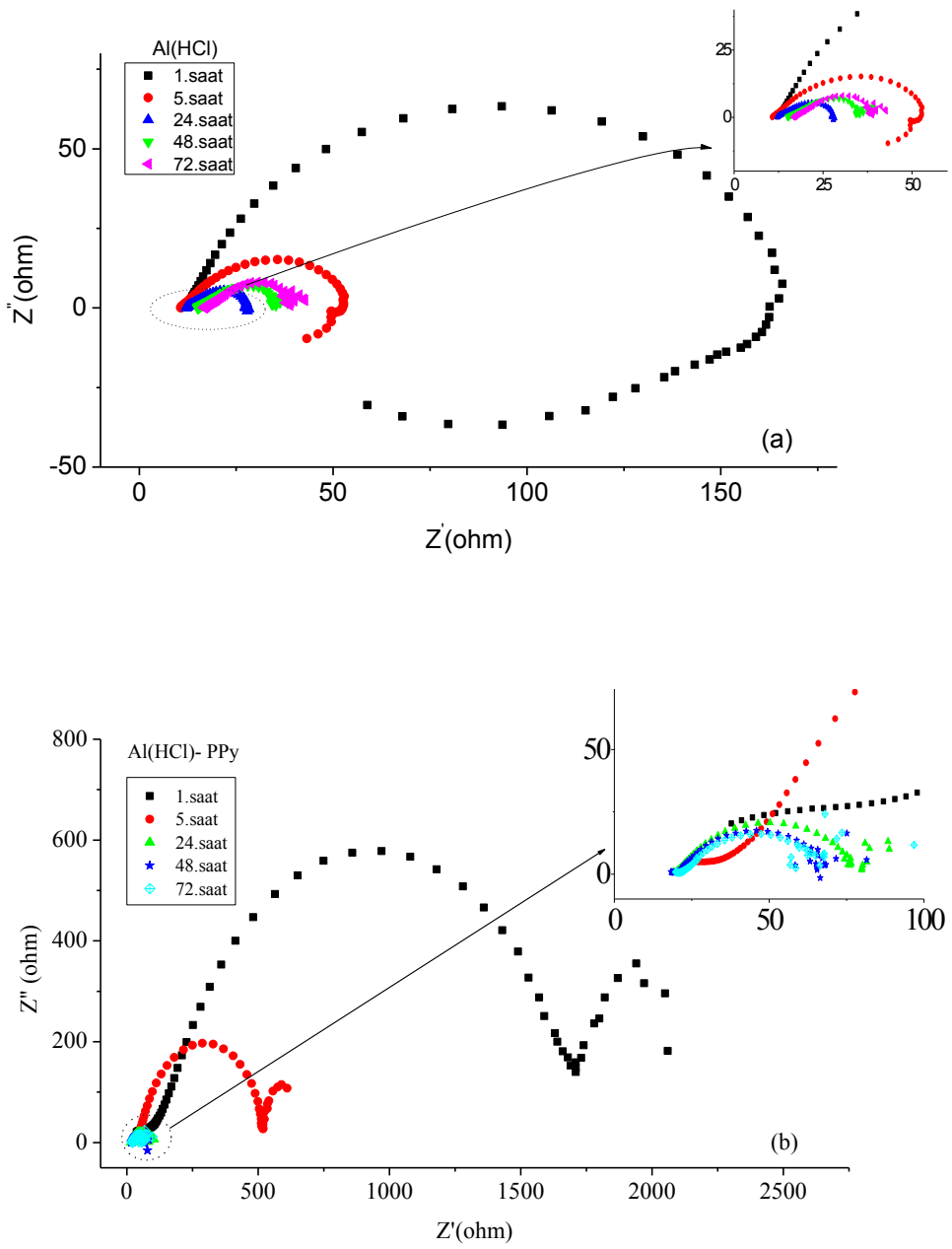
Kaplanmamış alüminyumun 1. saat sonunda elde edilen Nyquist diyagramında (Şekil 5.11a), yüzeyde zayıf olarak tutunmuş çeşitli korozyon ürünlerinin varlığına işaret eden ters (indüktif) lup gözlenmektedir. Bu lup diğer daldırma zamanlarında gözlenmemektedir. Bu durum elektrot yüzeyinde bulunan, koruyucu olmayan korozyon ürünlerinin elektrot yüzeyini terk etmesi olarak açıklanabilir. 1.saatin sonunda elde edilen bu eğri Şekil 5.10a'daki eşdeğer devreye fit edilerek elektrokimyasal empedans parametreleri belirlenmiştir.

Burada R_s; çözelti direncini, n elektrokimyasal tepkimede elektrot/çözelti ara yüzeyinde alınıp verilen elektron sayısını ($0<n<1$), Q; sabit faz elementini, R_1; metalin yük transfer direncini, R_2 ise korozyon süresince yüzeyde oluşan koruyucu alüminyum oksit filminin direncini verir. Sistemin polarizasyon direnci $R_p = R_1 + R_2$'den hesaplanır.

Alüminyum için 1.saat dışında elde edilen Nyquist diyagramları ve alüminyum üzerinde kaplanan PPy ve PPy|metal kompozitleri için elde edilen Nyquist diyagramlarında ise eğriler genellikle bozulmuş (üstten basık) yarım daire şeklindedir. Bu eğrilere ait elektrokimyasal empedans parametreleri ise Şekil 5.10b'deki devreye fit edilerek belirlenmiştir. Burada, R_p polarizasyon direncini, R_s çözelti direncini, Q ise sabit faz elementini (CPE) göstermektedir. n elektrokimyasal tepkimede elektrot/çözelti ara yüzeyinde alınıp verilen elektron sayısıdır. ($n>0$, ideal kapasitans için Z(CPE), $n=1$) [83]. Nyquist eğrilerinin eşdeğer devreye fit edilmesiyle elde edilen elektrokimyasal empedans parametreleri, Tablo 5.2, 5.3, 5.4, 5.5. ve 5.6'da verilmiştir. Bu diyagramlara karşılık gelen eşdeğer devreler, Echem analiz programı kullanılarak belirlenmiştir (Şekil 5.10a ve b).

5.1.4.1. Kaplanmamış ve PPy kaplı alüminyum elektrot için zamana bağlı empedans sonuçları

Alüminyum ve PPy kaplı alüminyumun Nyquist eğrileri incelendiğinde, daldırma süresindeki artışa bağlı olarak R_p değerlerinin azaldığı görülmektedir (Şekil 5.11 ve Tablo 5.2).



Şekil 5. 11: a) Alüminyum ve b) PPy kaplı alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisinde farklı daldırma süreleri için Nyquist eğrileri.

Tablo 5. 2: Alüminyum ve PPy kaplı alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisinde farklı daldırma süreleri için elektrokimyasal empedans parametreleri.

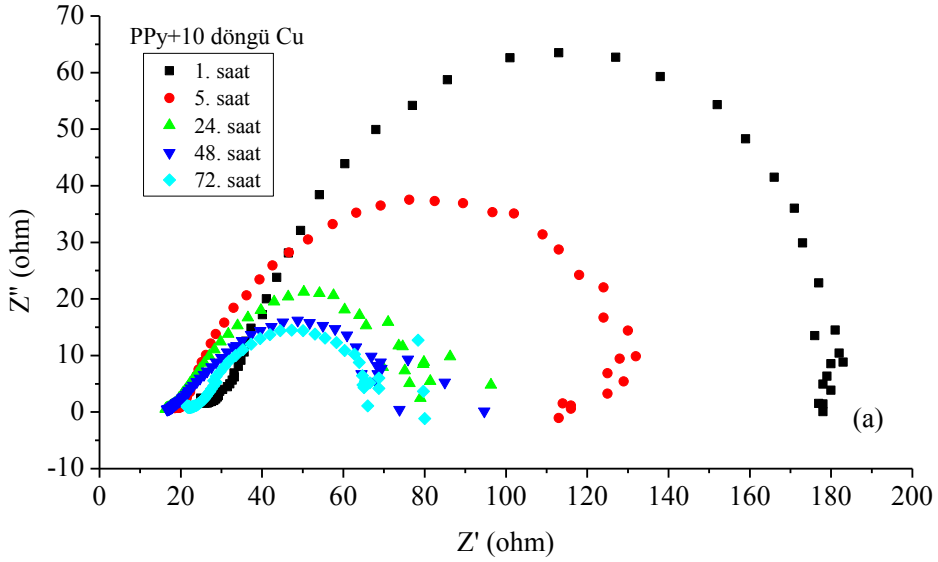
	$Rp(\Omega)$	$Rs(\Omega)$	$Q(Ss^{-n})$	n	$R_1(\Omega)$	$L(\Omega)$	$R_2(\Omega)$
Al							
1h	197,79	13,5	$5{,}42\ 10^{-5}$	0,8836	72,09	568	125,7
5h	32,63	13,26	$88{,}06\ 10^{-5}$	0,7178			
24h	14,61	14,03	$3{,}00\ 10^{-3}$	0,7122			
48h	16,13	17,00	$4{,}95\ 10^{-3}$	0,6551			
72h	22,9	19,46	$4{,}6\ 10^{-3}$	0,7478			
Al|PPy							
1h	1690	80,36	$36{,}1\ 10^{-6}$	0,7516			
5h	500,3	37,88	$6{,}16\ 10^{-5}$	0,8563			
24h	58,3	20,5	$1{,}159\ 10^{-3}$	0,7623			
48h	51,30	19,65	$2{,}257\ 10^{-3}$	0,7169			
72h	48,3	20,89	$2{,}7\ 10^{-3}$	0,7275			

Elde edilen Nyquist eğrileri, yarım daire şeklinde olup bu yarım dairelerin çapları R_p değerlerine eşittir. PPy kaplı alüminyum elektrodun 1. saat için ölçülen R_p değerinin kaplanmamış alüminyum için ölçülen değerden daha büyük olması, alüminyum üzerinde koruyucu PPy filmin oluştuğunu göstermektedir. Daldırma süresinin artmasıyla birlikte, PPy kaplı alüminyumun empedans değerinde gözlenen düşüş, gözenekli PPy filminden elektrolit absorpsiyonunun başlaması ve böylece filmin koruyucu etkisinin azalmasıyla açıklanabilir. Elektrolit çözeltisinin gözeneklerden geçmesiyle birlikte, polimer filmi kabarmaya başlar, adezyonu azalır ve yüzeyden zamanla ayrılır. PPy filmin koruyucu etkisine bakıldığında koruyucu etkinin 72 saat boyunca devam ettiği gözlenmektedir (Tablo 5.2).

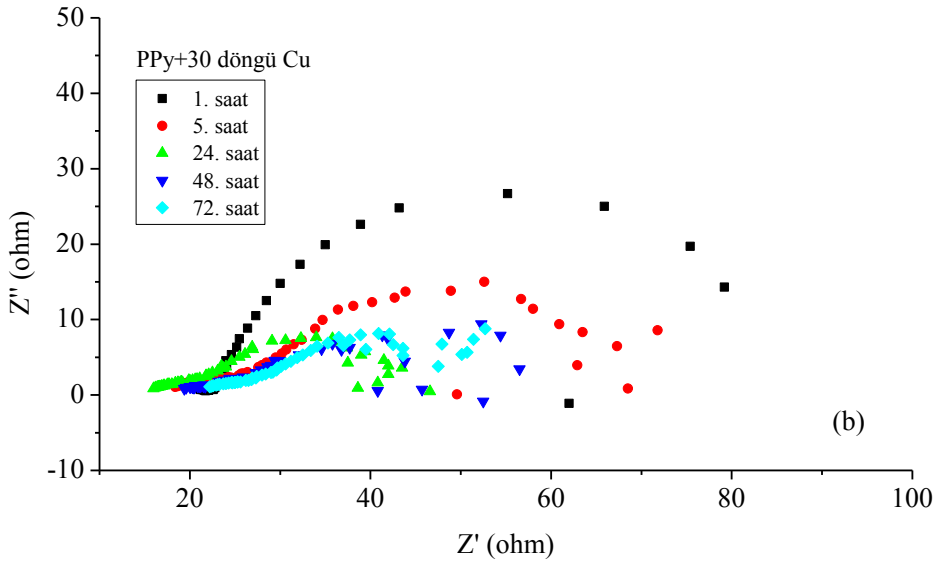
5.1.4.2. Al|PPy|Cu kompozitlerinin empedans ölçüm sonuçları

10 ve 30 döngü ile Al|PPy|Cu kompozit filmiyle kaplanmış alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisinde farklı daldırma sürelerine göre elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 5.12a ve b' de verilmiştir. Nyquist eğrilerine Şekil 5.10b'deki devre modelinin uygulanmasıyla elde edilen empedans parametreleri Tablo 5.3'de listelenmiştir. Nyquist eğrilerinden ve elde edilen polarizasyon direnç değerlerinden PPy filmine bakır katkılanmasıyla elde edilen R_p değerlerinin, kaplanmamış alüminyuma göre daha düşük değerlerde olduğu görülmektedir (Şekil 5.12a, b ve Tablo 5.3).

Alüminyum üzerindeki PPy kaplamalara katkılanan bakır miktarının artmasıyla, elde edilen yarım dairelerin çapları (R_p değerleri) azalmaktadır. Polipirol filmine bakır katkılanmasıyla elde edilen kompozit filmler alüminyumu korozyona karşı koruyamamakta ve alüminyumun korozyonunu arttırmaktadır. Döngü sayısına göre (yani katkılanan bakır miktarına göre) R_p değerleri kıyaslandığında, döngü sayısı arttıkça R_p değerleri kaplanmamış alüminyuma göre azalmıştır. Empedans sonuçlarını, diğer elektrokimyasal deneyler (potansiyodinamik polarizasyon, kronoamperometri) desteklemektedir.



Şekil 5. 12: a) PPy|Cu (10 döngü) ve b) PPy|Cu (30 döngü) kaplı alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisinde farklı daldırma süreleri için Nyquist eğrileri.



Şekil 5.12 (Devam): a) PPy|Cu (10 döngü) ve b) PPy|Cu (30 döngü) kaplı alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisinde farklı daldırma süreleri için Nyquist eğrileri.

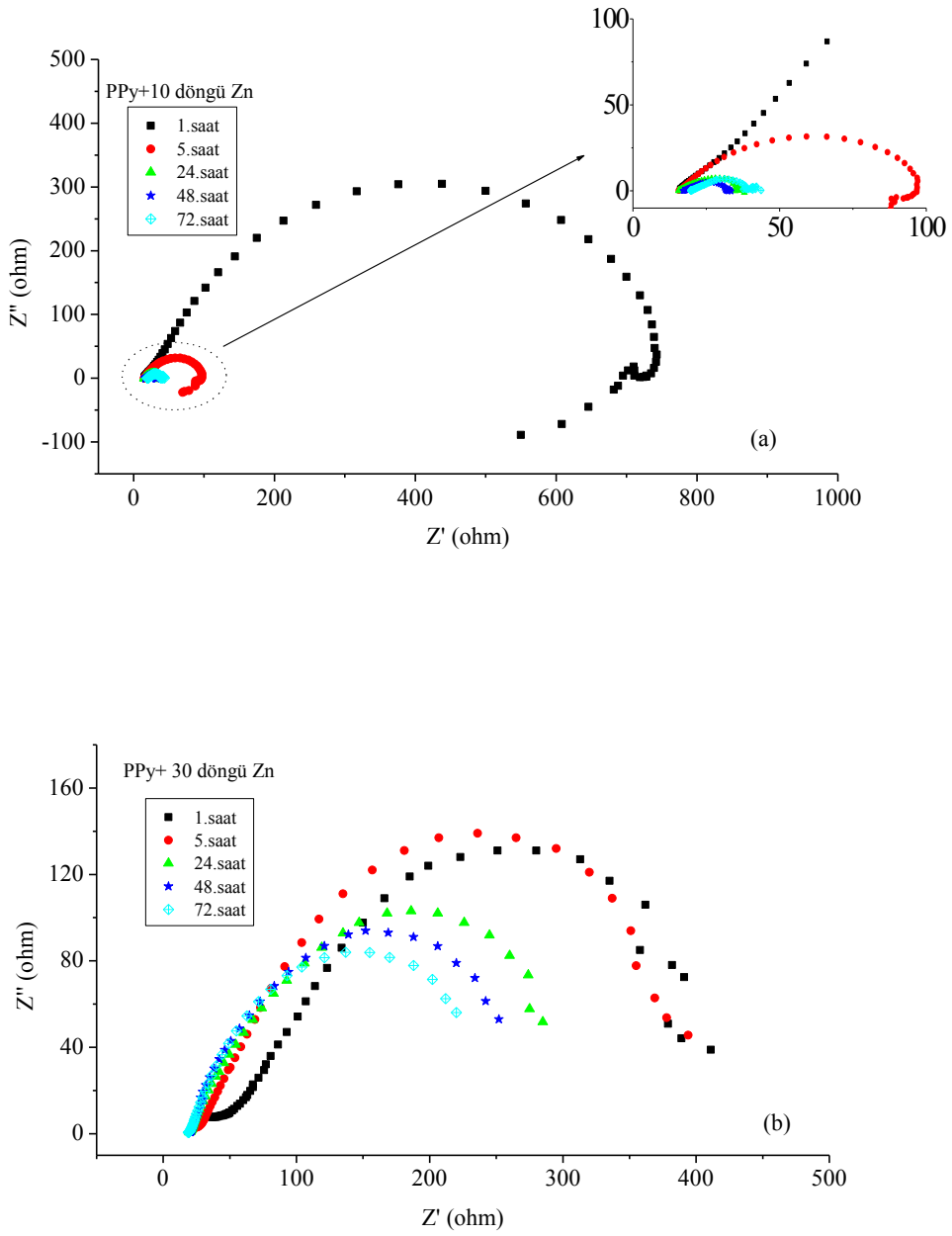
Tablo 5. 3: Alüminyum ve PPy, PPy|Cu (10 ve 30 döngü) kaplı alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisinde farklı daldırma süreleri için elektrokimyasal empedans parametreleri.

	$Rp(\Omega)$	$Rs(\Omega)$	$Q(Ss^{-n})$	n	$R_1(\Omega)$	$L(\Omega)$	$R_2(\Omega)$
Al							
1.saat	197,79	13,5	$5,42\ 10^{-5}$	0,8836	72,09	568	125,7
5.saat	32,63	13,26	$88,06\ 10^{-5}$	0,7178			
24.saat	14,61	14,03	$3,00\ 10^{-3}$	0,7122			
48.saat	16,13	17,00	$4,95\ 10^{-3}$	0,6551			
72.saat	22,9	19,46	$4,6\ 10^{-3}$	0,7478			
Al|PPy							
1.saat	1690	80,36	$36,1\ 10^{-6}$	0,7516			
5.saat	500,3	37,88	$6,16\ 10^{-5}$	0,8563			
24.saat	58,3	20,5	$1,159\ 10^{-3}$	0,7623			
48.saat	51,30	19,65	$2,257\ 10^{-3}$	0,7169			
72.saat	48,3	20,89	$2,7\ 10^{-3}$	0,7275			
Al|PPy-Cu(10 döngü)							
1.saat	158,9	28,19	$270,4\ 10^{-6}$	0,8595			
5.saat	114,7	19,62	$63,27\ 10^{-5}$	0,7464			
24.saat	65,73	17,49	$1,680\ 10^{-3}$	0,7091			
48.saat	58,92	17,77	$2,187\ 10^{-3}$	0,6472			
72.saat	50,09	22,70	$2,564\ 10^{-3}$	0,6415			
Al|PPy-Cu(30 döngü)							
1.saat	65,26	21,29	$3,063\ 10^{-3}$	0,8998			
5.saat	48,76	20,20	$1,310\ 10^{-3}$	0,6756			
24.saat	29,39	16,67	$1,444\ 10^{-3}$	0,6394			
48.saat	29,0	20,92	$4,150\ 10^{-3}$	0,5247			
72.saat	26,69	23,86	$3,305\ 10^{-3}$	0,5492			

5.1.4.3. Al|PPy|Zn kompozitleri için empedans ölçüm sonuçları

Şekil 5.13a ve b'de Al|PPy üzerine 10 ve 30 döngü çinko kaplandıktan sonra 0,1 M HCl ortamında farklı daldırma sürelerinde elde edilen Nyquist eğrileri verilmiştir. PPy|Zn kaplamalar için korozyon direnciyle orantılı olan R_p değerleri incelendiğinde, PPy|Zn kaplamalara ait R_p değerinin kaplanmamış alüminyuma kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir. 10 ve 30 döngü için elde edilen PPy|Zn kaplamalar, PPy kaplamadan daha düşük R_p değerine sahiptir. Bu ise, PPy kaplamalara çinko katkılanması sonucunda, kaplamanın koruyucu özelliğinin azaldığını göstermektedir. Katkılanan çinko miktarının artmasıyla (yani, artan döngü sayısıyla) polarizasyon direnci azalmaktadır (Tablo 5.4). Alüminyum üzerinde oluşturulan PPy|Zn kompozit filmlerinin alüminyumu uzun vadede koruyamadığı gözlenmektedir.

Bunun nedeni ise hem PPy kaplamanın gözenekli yapıya sahip olmasından dolayı elektrolit çözeltisini geçirmesi ve kaplamalarda kabarmalara sebep olması hem de PPy gözeneklerini dolduran çinkonun alüminyum ile galvanik çift oluşturmasıdır.



Şekil 5. 13: PPy|Zn (10 döngü) ve b) PPy|Zn (30 döngü) kaplı alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisinde farklı daldırma süreleri için Nyquist eğrileri.

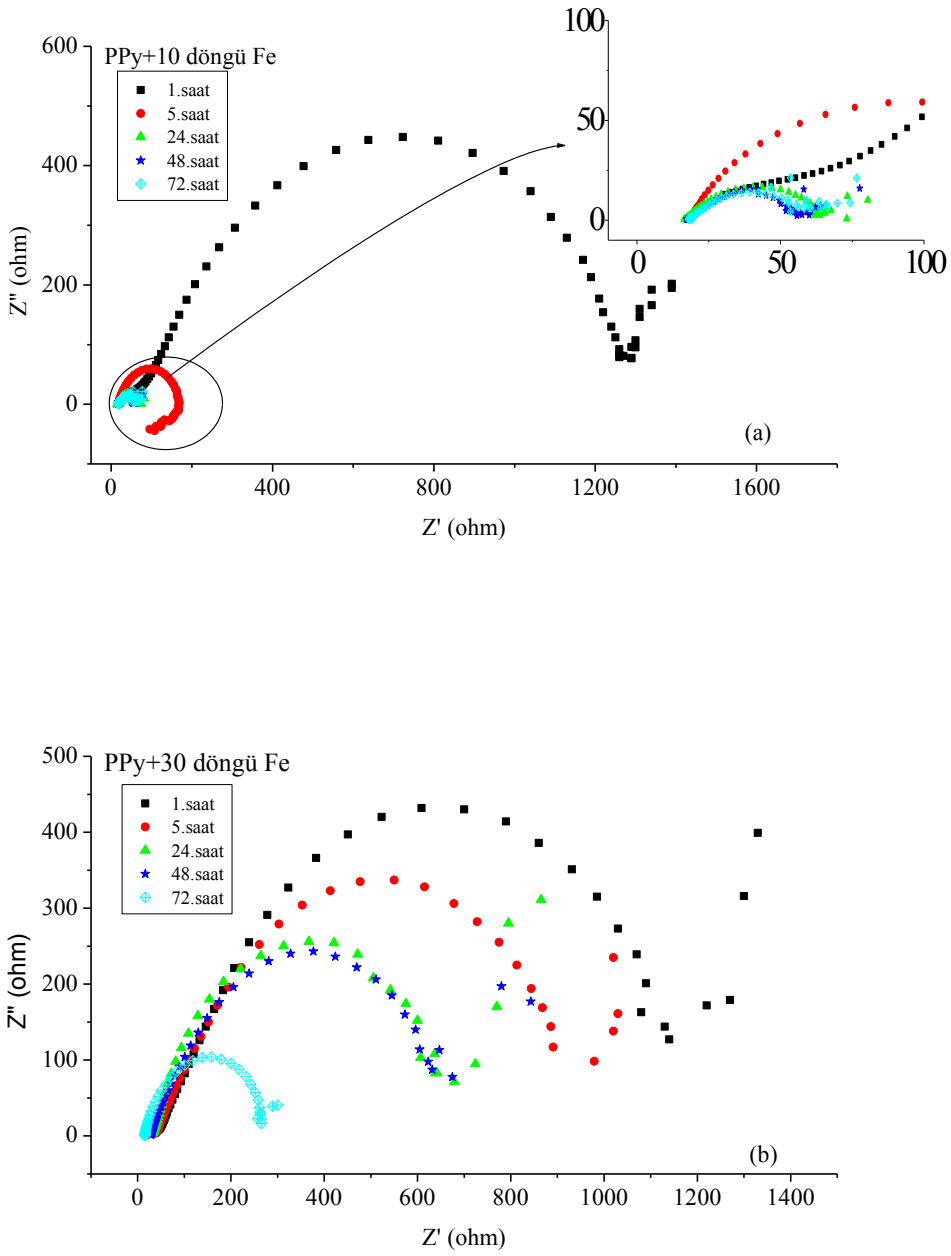
Tablo 5. 4: Alüminyum ve PPy, PPy|Zn (10 ve 30 döngü) kaplı alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisinde farklı daldırma süreleri için elektrokimyasal empedans parametreleri.

	$Rp(\Omega)$	$Rs(\Omega)$	$Q(Ss^{-n})$	n	$R_1(\Omega)$	$L(\Omega)$	$R_2(\Omega)$
Al							
1.saat	197,79	13,5	$5,42\ 10^{-5}$	0,8836	72,09	568	125,7
5.saat	32,63	13,26	$88,06\ 10^{-5}$	0,7178			
24.saat	14,61	14,03	$3,00\ 10^{-3}$	0,7122			
48.saat	16,13	17,00	$4,95\ 10^{-3}$	0,6551			
72.saat	22,9	19,46	$4,6\ 10^{-3}$	0,7478			
Al|PPy							
1.saat	1690	80,36	$36,1\ 10^{-6}$	0,7516			
5.saat	500,3	37,88	$6,16\ 10^{-5}$	0,8563			
24.saat	58,3	20,5	$1,159\ 10^{-3}$	0,7623			
48.saat	51,30	19,65	$2,257\ 10^{-3}$	0,7169			
72.saat	48,3	20,89	$2,7\ 10^{-3}$	0,7275			
Al|PPy-Zn(10 döngü)							
1.saat	728	18,63	$25,02\ 10^{-6}$	0,9002			
5.saat	82,67	16,04	$23,09\ 10^{-5}$	0,8248			
24.saat	21,27	16,0	$2,99\ 10^{-3}$	0,6833			
48.saat	15,19	17,59	$5,7\ 10^{-3}$	0,6842			
72.saat	19,49	20,27	$5,017\ 10^{-3}$	0,7168			
Al|PPy-Zn(30 döngü)							
1.saat	395,6	45,7	$80,7\ 10^{-6}$	0,7880			
5.saat	374,1	27,97	$84,2\ 10^{-6}$	0,8358			
24.saat	300,7	20,82	$2,109\ 10^{-4}$	0,7527			
48.saat	260,5	21,14	$2,752\ 10^{-4}$	0,7696			
72.saat	235,7	19,86	$3,708\ 10^{-4}$	0,7882			

5.1.4.4. Al|PPy|Fe kompozitleri için empedans ölçüm sonuçları

PPy|Fe kaplamalara ait Nyquist eğrileri ise Şekil 5.14a ve b'de verilmiştir. Buradaki davranış, çinko kaplamalar ile son derece benzerlik göstermektedir. 10 ve 30 döngü katkılama ile elde edilen demir kaplamalar için R_p değerlerinin, kaplanmamış alüminyuma göre yüksek, PPy kaplı alüminyuma göre ise daha düşük olduğu gözlenmiştir (Tablo 5.5). Kaplamaların korozif ortamda kalma süreleri arttıkça, polarizasyon direnci azalmaktadır. Bu durum gözenekler içinden geçen elektrolit çözeltisinin metal yüzeyine ulaşarak, kaplamanın yüzey üzerindeki adezyonunu azaltmasıyla açıklanabilir. Böylece, kaplamanın yüzeye tutunması azalır ve korozif ortamda kalma zamanı arttıkça kaplama yüzey üzerinden ayrılabilir.

Tablo 5.5' den görüldüğü üzere, katkılanan demir miktarının artmasıyla R_p değerinin sadece PPy kaplamaya göre azaldığı gözlenmektedir. PPy kaplamada katkılanan demir miktarının artmasıyla polarizasyon direncindeki azalma artmaktadır.



Şekil 5. 14: PPy|Fe (10 döngü) ve b) PPy|Fe (30 döngü) kaplı alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisinde farklı daldırma süreleri için Nyquist eğrileri.

Tablo 5. 5: Alüminyum ve PPy, PPy|Fe (10 ve 30 döngü) kaplı alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisinde farklı daldırma süreleri için elektrokimyasal empedans parametreleri.

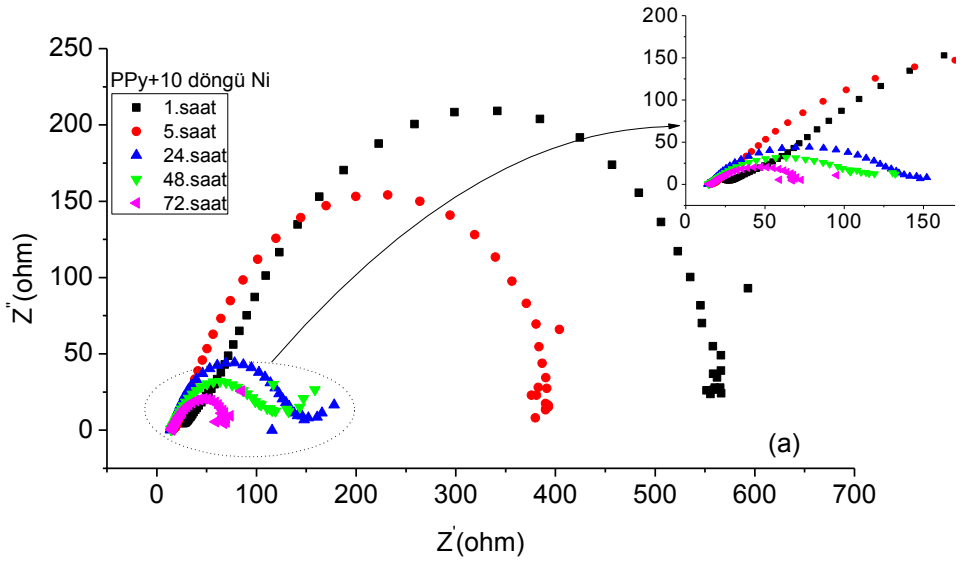
	$Rp(\Omega)$	$Rs(\Omega)$	$Q(Ss^{-n})$	n	$R_1(\Omega)$	$L(\Omega)$	$R_2(\Omega)$
Al							
1.saat	197,79	13,5	$5{,}42\ 10^{-5}$	0,8836	72,09	568	125,7
5.saat	32,63	13,26	$88{,}06\ 10^{-5}$	0,7178			
24.saat	14,61	14,03	$3{,}00\ 10^{-3}$	0,7122			
48.saat	16,13	17,00	$4{,}95\ 10^{-3}$	0,6551			
72.saat	22,9	19,46	$4{,}6\ 10^{-3}$	0,7478			
Al|PPy							
1.saat	1690	80,36	$36{,}1\ 10^{-6}$	0,7516			
5.saat	500,3	37,88	$6{,}16\ 10^{-5}$	0,8563			
24.saat	58,3	20,5	$1{,}159\ 10^{-3}$	0,7623			
48.saat	51,30	19,65	$2{,}257\ 10^{-3}$	0,7169			
72.saat	48,3	20,89	$2{,}7\ 10^{-3}$	0,7275			
Al|PPy-Fe(10 döngü)							
1.saat	1240	45,71	$25{,}00\ 10^{-6}$	0,7856			
5.saat	156,3	17,2	$11{,}07\ 10^{-5}$	0,8198			
24.saat	48,73	17,10	$1{,}341\ 10^{-3}$	0,7495			
48.saat	38,70	18,29	$1{,}800\ 10^{-3}$	0,7713			
72.saat	32,91	23,09	$2{,}611\ 10^{-3}$	0,6972			
Al|PPy-Fe(30 döngü)							
1.saat	1158	43,53	$40{,}03\ 10^{-6}$	0,7942			
5.saat	922.1	40,48	$7{,}080\ 10^{-5}$	0,7751			
24.saat	654.8	30,50	$7{,}091\ 10^{-5}$	0,8201			
48.saat	640,0	29,08	$9{,}540\ 10^{-5}$	0,7990			
72.saat	253.2	15,09	$13{,}55\ 10^{-5}$	0,8538			

5.1.4.5. Al|PPy|Ni kompozitleri için empedans ölçüm sonuçları

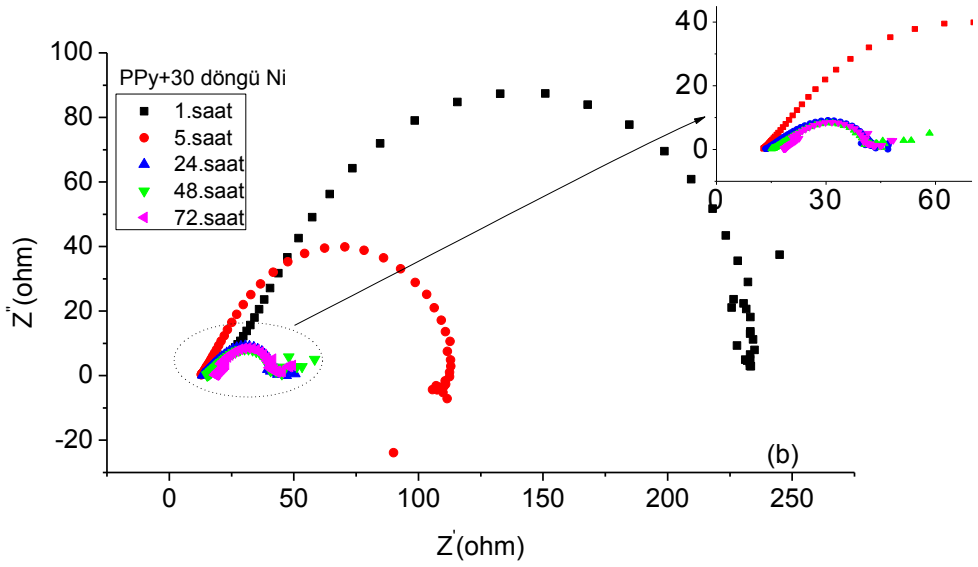
Şekil 5.15a ve b'de PPy |Ni (10 ve 30 döngü) kompozit filmlerinin korozif ortam içerisinde farklı daldırma süreleri için elde edilen Nyquist eğrileri verilmiştir. Bu eğrilere ait elektrokimyasal empedans parametreleri ise Tablo 5.6.'da verilmiştir. Grafikten ve tablodan görüldüğü gibi PPy filmlerine nikel katkılanmasıyla elde edilen kompozit filmlerin polarizasyon dirençlerinin sadece alüminyum için elde edilen polarizasyon dirençlerinden yüksek, PPy kaplamalar için elde edilenden ise düşük olduğu gözlenmektedir. Kompozit kaplamaların korozif ortamda kalma süreleri arttıkça polarizasyon dirençlerindeki azalma eğilimi artmaktadır. Bu azalma eğilimi, kompozit kaplamın korozif ortama karşı dayanımının yani alüminyuma sağladığı koruyucu bariyer etkisinin azaldığını ortaya koymaktadır.

Bu durum korozif çözeltisinin kaplama gözeneklerinden geçerek metal yüzeyini anodik çözünmeye uğratarak metal yüzeyini korozyona uğratmasıyla açıklanabilir. Kaplama gözeneklerinden geçen korozif çözelti, kaplamanın kabarmasına ve kaplamalar üzerinde açılmalara sebep olmaktadır.

PPy yüzeyinde katkılanan ve PPy gözeneklerini dolduran nikel, yüzey üzerinde alüminyum ile galvanik çiftler oluşturmaktadır. Bu durum nikele göre daha aktif olan alüminyumun korozyonunun artmasına sebep olmaktadır.



Şekil 5. 15: PPy|Ni (10 döngü) ve b) PPy|Ni (30 döngü) kaplı alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisinde farklı daldırma süreleri için Nyquist eğrileri.



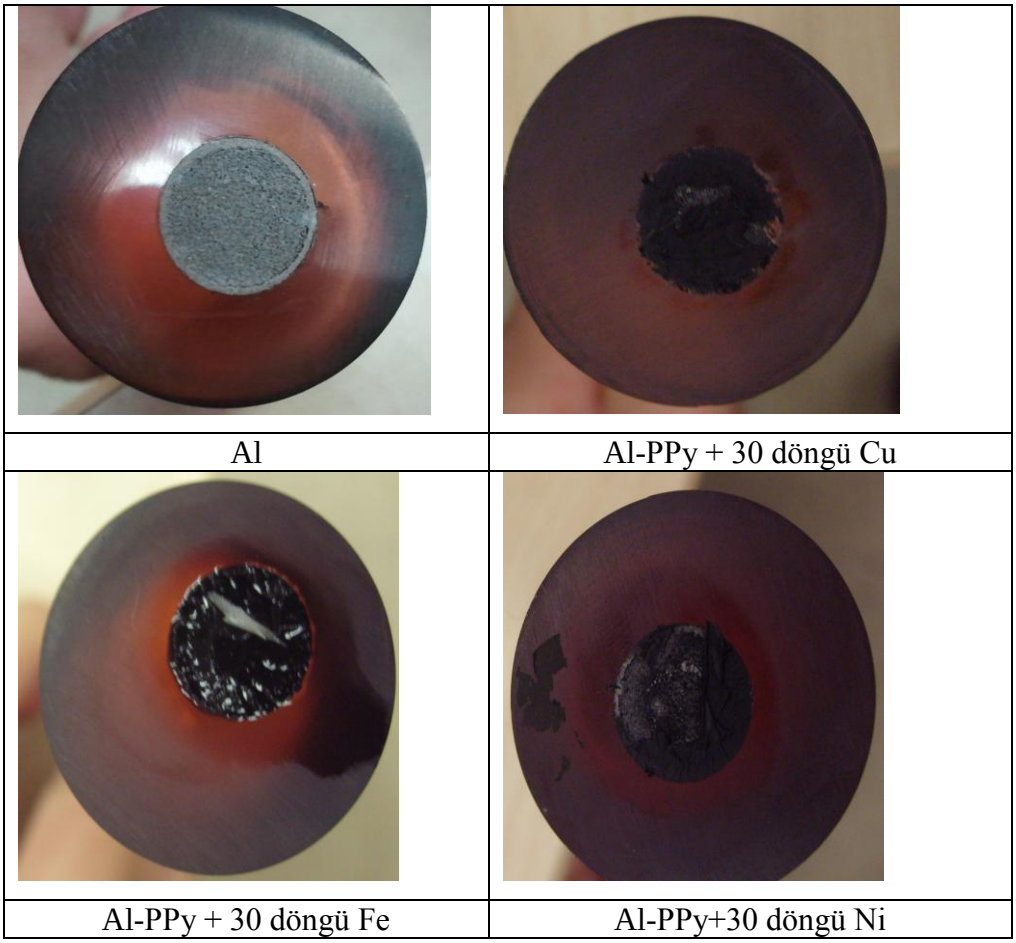
Şekil 5.15 (Devam): PPy|Ni (10 döngü) ve b) PPy|Ni (30 döngü) kaplı alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisinde farklı daldırma süreleri için Nyquist eğrileri.

Tablo 5. 6: Alüminyum ve PPy, PPy|Ni (10 ve 30 döngü) kaplı alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisinde farklı daldırma süreleri için elektrokimyasal empedans parametreleri.

	$Rp(\Omega)$	$Rs(\Omega)$	$Q(Ss^{-n})$	n	$R_1(\Omega)$	$L(\Omega)$	$R_2(\Omega)$
Al							
1.saat	197,79	13,5	$5,42\ 10^{-5}$	0,8836	72,09	568	125,7
5.saat	43,43	11,03	$6,505\ 10^{-5}$	0,7544			
24.saat	15,99	12,52	$2,114\ 10^{-3}$	0,7836			
48.saat	20,32	15,69	$3,093\ 10^{-3}$	0,7637			
72.saat	22,56	17,28	$3,930\ 10^{-3}$	0,7514			
Al|PPy							
1.saat	1690	80,36	$36,1\ 10^{-6}$	0,7516			
5.saat	500,3	37,88	$6,16\ 10^{-5}$	0,8563			
24.saat	58,3	20,5	$1,159\ 10^{-3}$	0,7623			
48.saat	51,30	19,65	$2,257\ 10^{-3}$	0,7169			
72.saat	48,3	20,89	$2,7\ 10^{-3}$	0,7275			
Al|PPy-Ni(10 döngü)							
1.saat	570,8	30,88	$72,4\ 10^{-6}$	0,7886			
5.saat	380,7	19,27	$8,08\ 10^{-5}$	0,8601			
24.saat	128,5	14,55	$5,636\ 10^{-4}$	0,7761			
48.saat	100,6	14,93	$1,066\ 10^{-3}$	0,7268			
72.saat	56,69	15,32	$1,205\ 10^{-3}$	0,8016			
Al|PPy-Ni(30 döngü)							
1.saat	230,0	18,67	$120,6\ 10^{-6}$	0,8243			
5.saat	100,1	14	$20,09\ 10^{-5}$	0,8664			
24.saat	30,76	13,95	$28,55\ 10^{-4}$	0,628			
48.saat	27,55	16,10	$3,926\ 10^{-3}$	0,6677			
72.saat	22,56	19,47	$2,667\ 10^{-3}$	0,8521			

PPy|metal kompozit filmlerinin(10 ve 30 döngü) polarizasyon dirençleri göz önüne alındığında sıralamanın, PPy | Fe > PPy | Zn > PPy | Ni > PPy | Cu olduğu gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar birbiriyle uyum içindedir.

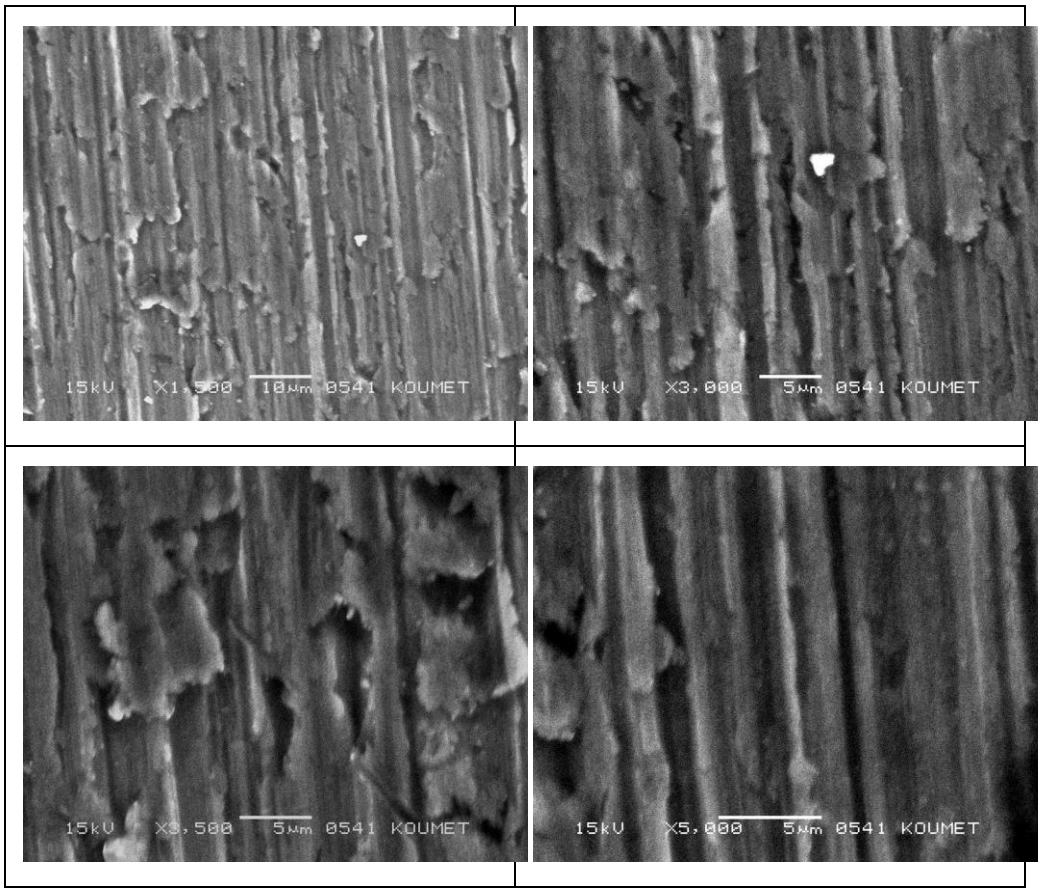
Şekil 5.16' da Alüminyum üzerine bazı PPy|metal kompozit filmleri kaplandıktan sonra elektrotların 0,1 M HCl çözeltisinde 72 saat daldırma süresi sonunda elde edilen fotoğraf görüntüleri yer almaktadır.



Şekil 5. 16: Al| PPy |metal kompozit filmlerinin 0,1 M HCl çözeltisinde 72 saat daldırma süresi sonunda elde edilen fotoğraf görüntüleri.

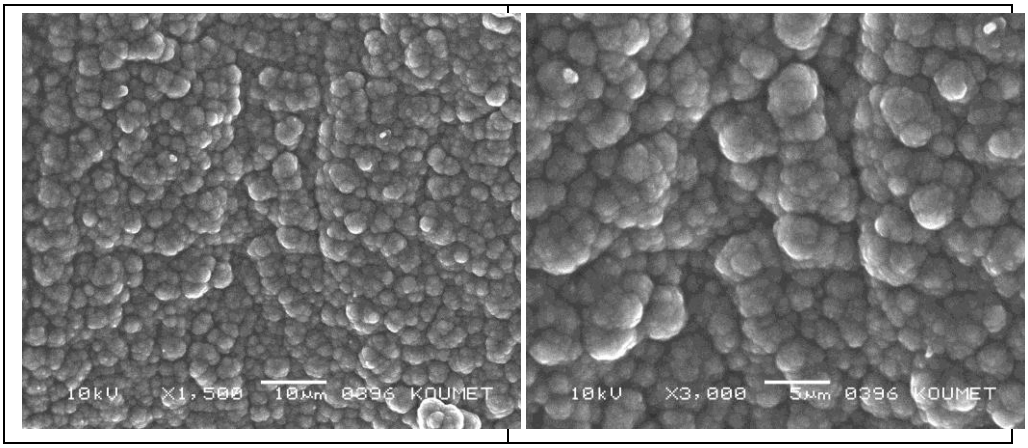
5.1.5.Alüminyum yüzeyinde oluşturulan PPy ve PPy |metal kompozitlerinin SEM çalışmaları

Şekil 5.17'de kaplanmamış alüminyum için farklı büyütmelerde alınan SEM mikrografları verilmiştir. Şekil'den de görüldüğü gibi yüzeyde zımparalama sonucu oluşan çizikler mevcuttur.



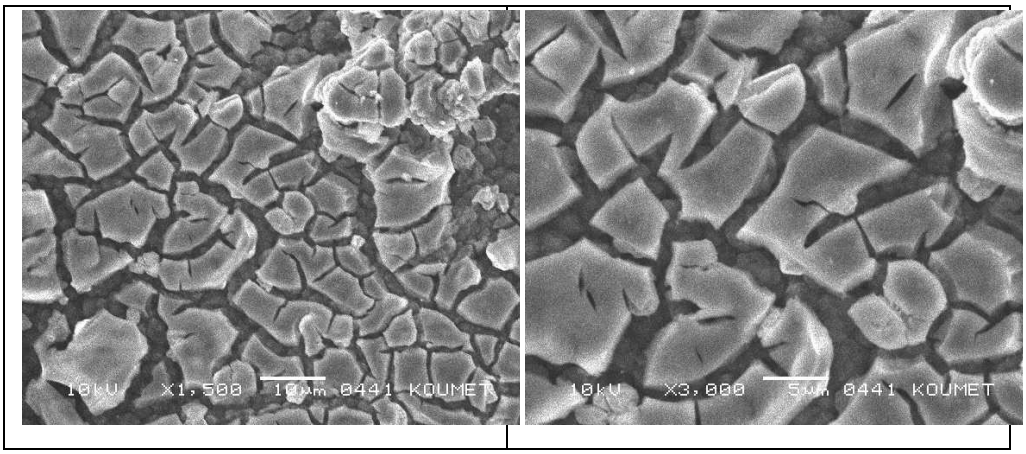
Şekil 5. 17: Kaplanmamış alüminyumun farklı büyütmelerde alınmış SEM mikrografları.

Alüminyum yüzeyinde dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak oluşturulan PPy ve PPy | metal kompozitlerinin (Cu, Zn, Fe, Ni) için elde edilen SEM görüntüleri Şekil 5.18-5.22 arasında verilmiştir.



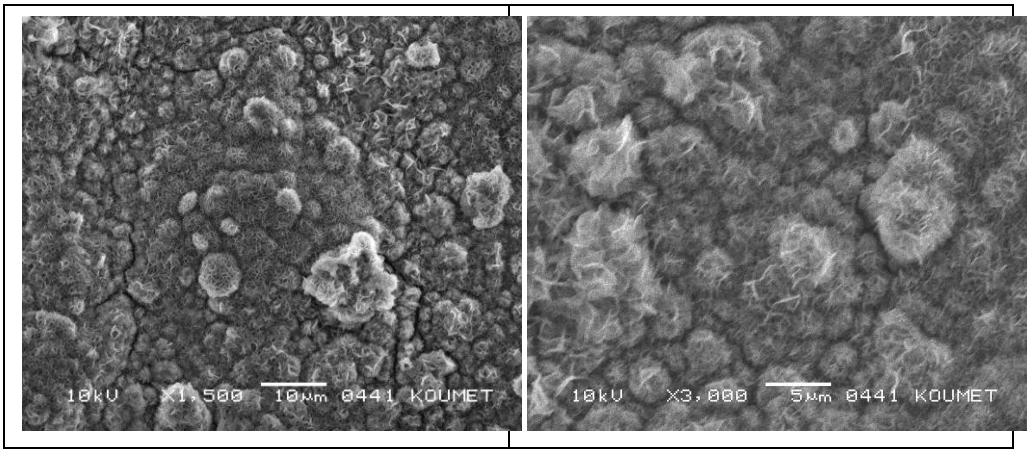
Şekil 5. 18: Alüminyum yüzeyinde kaplanan PPy'nin SEM mikrografları.

Şekil 5.18'de görüldüğü gibi alüminyum üzerindeki polipirol kaplama yüzeyinde topaksı yapılar mevcut olup, bu yapılarda kendi arasında oldukça küçük küresel tanelerden oluşmaktadır. Yüzeydeki topaksı yapılar girinti ve çıkıntıları nedeni ile belirli bir pürüzlülük sergilemektedir [11,26].



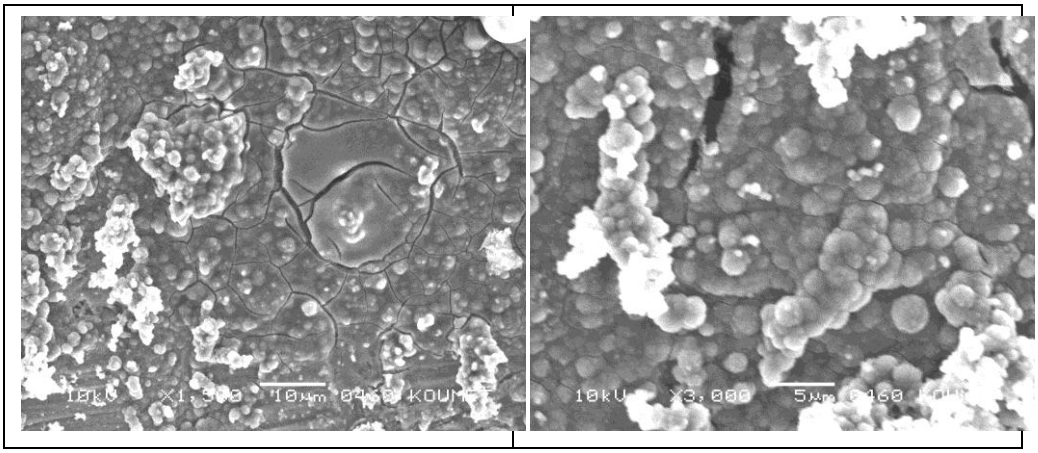
Şekil 5. 19: Alüminyum yüzeyinde kaplanan PPy Cu kompozit filminin SEM mikrografları.

Polipirol yüzeyindeki bakır kaplaması tabakalar halinde yer almıştır. Bu tabakalar, polipirol ile bakır arası genleşme farkından dolayı birbirinden ayrışarak odacıklar oluşturmuştur. Yüzeyde açık kontraslı bakır oksit esaslı taneler gözlenmiştir (Şekil 5.19).



Şekil 5. 20: Alüminyum yüzeyinde kaplanan PPy Zn kompozit filminin SEM mikrografları.

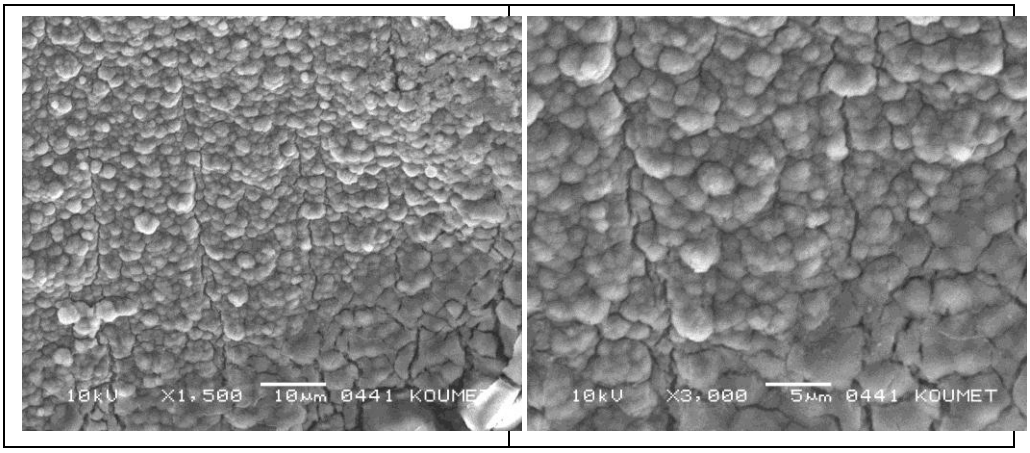
Şekil 5.20'de görüldüğü gibi alüminyum yüzeyinde oluşturulan polipirol kaplama yüzeyinde plaka benzeri ince kesitli ağ yapıları mevcuttur. Polipirol ile kaplanan çinko arasında var olan genleşme farkı yüzeyde kısmen çatlak oluşumuna neden olmuştur. Yüzeyde topaklanan yapılar daha belirgindir. Ayrıca yüzeyde çinko oksit tanecikleri parlak renkte gözlenmektedir.



Şekil 5. 21: Alüminyum yüzeyinde kaplanan PPy|Fe kompozit filminin SEM mikrografları.

Alüminyum üzerinde oluşturulan PPy | Fe kompozit filminin SEM mikrografından, yüzeyde demir esaslı kaplamanın topaksı yapıdan bağımsız olarak film tabakası gibi tüm yüzeyi kapladığı gözlendi. Polipirol ile demir arasındaki genleşme farkı yüzeyde demir kaplamasında çatlak oluşumlarına sebep olmuştur.

Kaplama üzerinde yer yer öbekler halinde demir oksit tanecikleri parlak kontraslarda gözlenmektedir (Şekil 5.21).



Şekil 5. 22: Alüminyum yüzeyinde kaplanan PPy|Ni kompozit filminin SEM mikrografları.

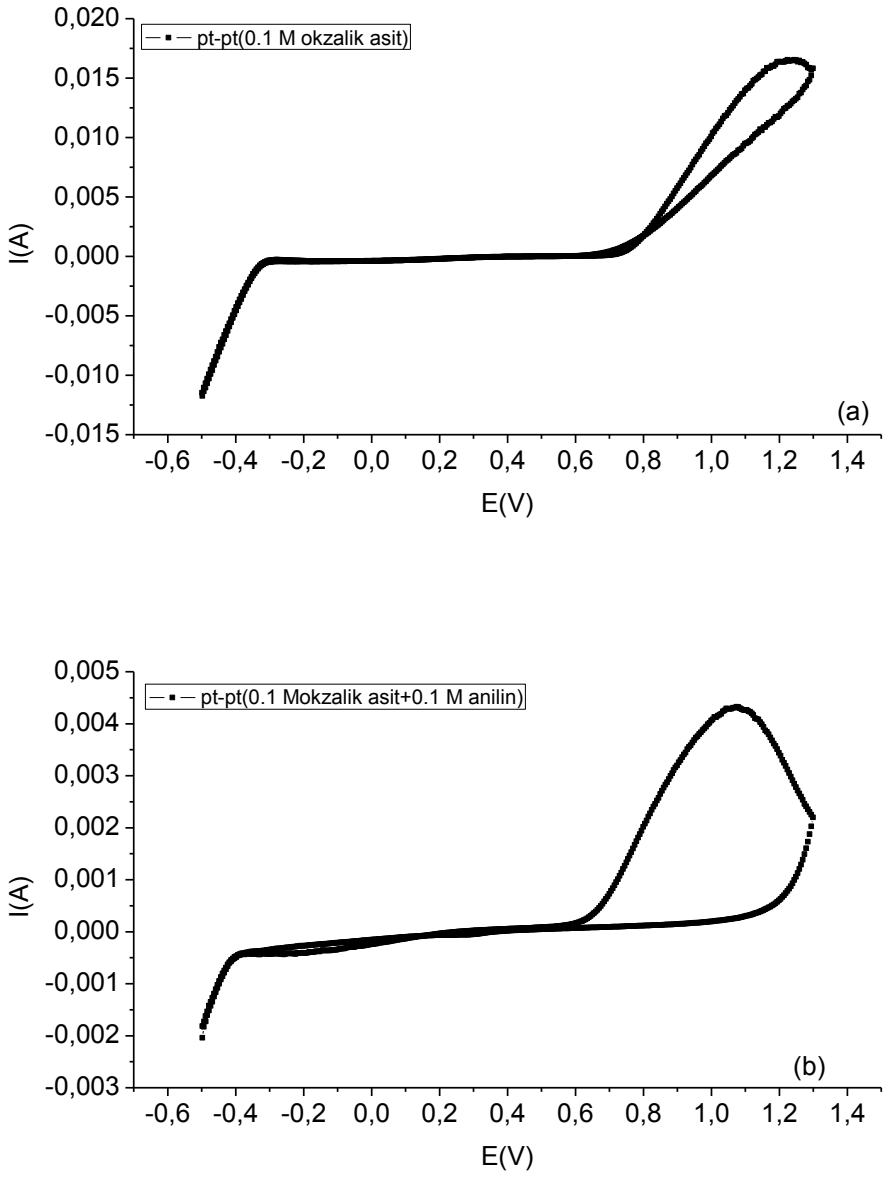
Polipirol üzerine nikel katkılanması ile oluşturulan PPy | Ni kompozit filmlerinin SEM mikrograflarında yüzeyde daha homojen kaplama söz konusu olup, polipirol kaplamanın topaksı yapısı kaybolmaktadır. Kaplama tabakasında, çatlak ve belirgin ayrışma yöreleri de mevcuttur. Kaplamanın yüzeyinin homojen olması ve topaksı yapıların nispeten azalması yüzey pürüzlülüğünün azalmasına neden olmuştur (Şekil 5.22).

5.2. Alüminyum Yüzeyinde Polianilin Kaplama Çalışmaları

Platinin çalışma elektrodu olarak kullanıldığı, 0,1 M okzalik asit+ 0,1 M anilin çözeltisindeki dönüşümlü voltamogram sırasıyla Şekil 5.23a ve b‘ de gösterilmiştir. Okzalik asit ortamında -0,5/1,3 V potansiyel aralığında platin için alınan dönüşümlü voltametri eğrisinde oldukça geniş bir potansiyel aralığında akımın 0 V ‘a yakın olduğu görülmektedir. Devam eden anodik taramada akımın 0,7 V ‘tan başlaması platin elektrodun kendi kendini yükseltgemesiyle ilişkilidir. Akım artışının devam etmesi sistemde oksijen çıkışının olduğunu göstermektedir.

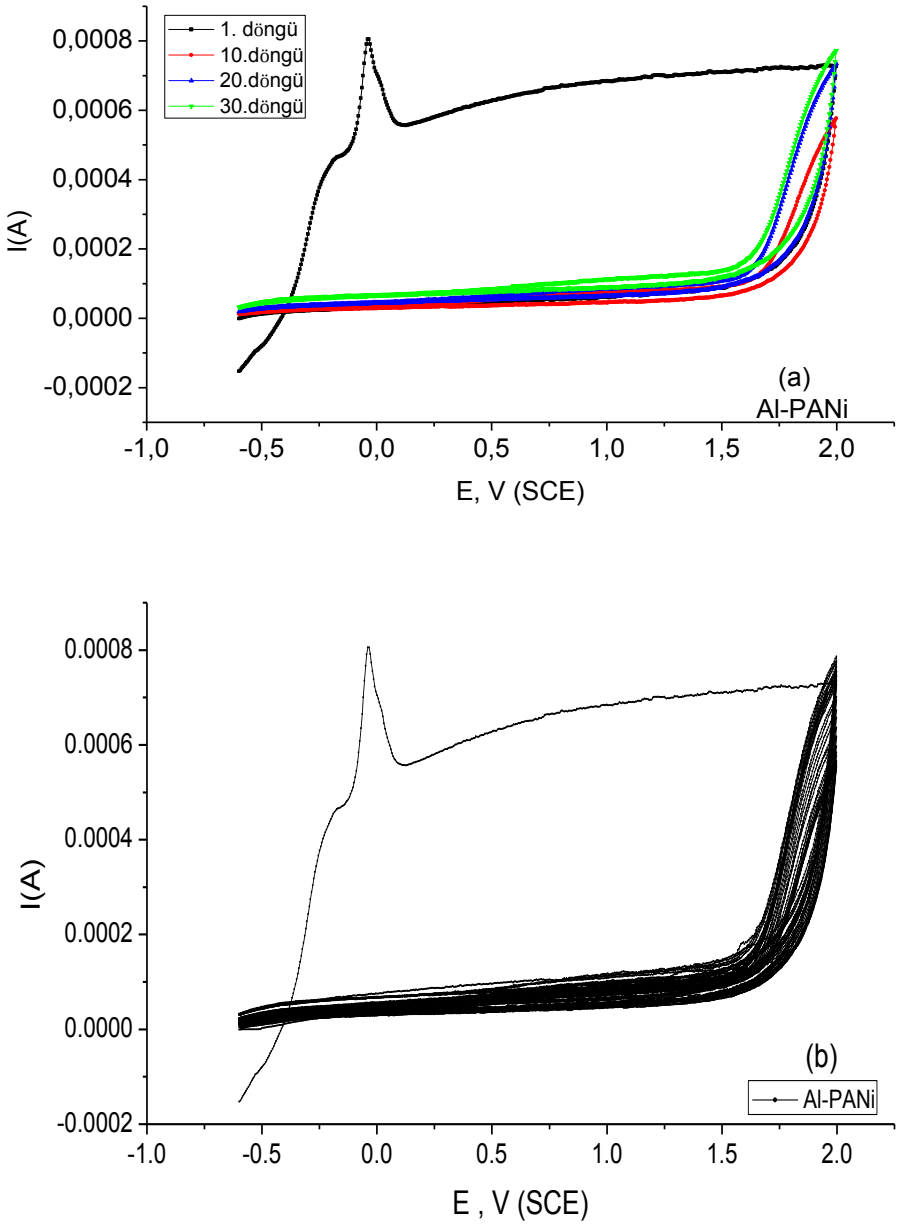
Şekil 5.23b’de ortamda anilin olduğu durumda, Şekil 5.23a’da olduğu gibi geniş bir aralıkta akım sıfıra yakın değerdedir. 0,7 V’tan itibaren akım yoğunluğunun anodik yönde artarak +1,1 V civarında monomerin yükseltgenme piki olan yayvan bir pik oluşturduğu gözlenmektedir. Anilin içeren ortamdaki akım yoğunluğunun anilin içermeyen ortama göre yaklaşık dört kat azaldığı belirlenmiştir.

Anilin içeren ortamda akım yoğunluğunda gözlenen bu azalma, elektrolit çözeltisindeki anilin monomerinin polimerleşerek platin yüzeyini kapatması ile açıklanabilir. Platin yüzeyini kapatan polimer tabakası, oksijen çıkışını engelleyen bir bariyer etkisi sağlamaktadır. Anilin içeren ortamda, 0,1 V civarında başlayan yayvan katodik pik ise, platin yüzeyinde oluşan polimer filminin redoks dönüşümünü göstermektedir [46].



Şekil 5. 23: Platin elektrot için (a) 0,1 M okzalik asit, (b) 0,1 M okzalik asit+0,1 M anilin çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar (Tarama hızı: 20 mV/s).

Dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak alüminyum üzerine polianilin filmini hazırlamak için 0,3 M okzalik asit çözeltisine 0,1 M anilin monomeri eklenerek, -0,6 V ile +2 V (SCE) potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızında 30 döngü tarama yapılmıştır. Bunun sonucunda elektrot yüzeyinde şeffaf, yapışkan bir polianilin film oluşumu gözlenmiştir. Polianilin film büyümesine ait dönüşümlü voltamogramlar Şekil 5.24'de verilmiştir.



Şekil 5. 24: a) Al elektrot için 0,1 M anilin+0,3 M $H_2C_2O_4$ içerisinde -0,6V–2,0 V (SCE) arasında dönüşümlü voltamogram (1,10, 20, 30. döngü). b)ardışık çok döngülü voltamogram (30 döngü), tarama hızı 50 mV/s.

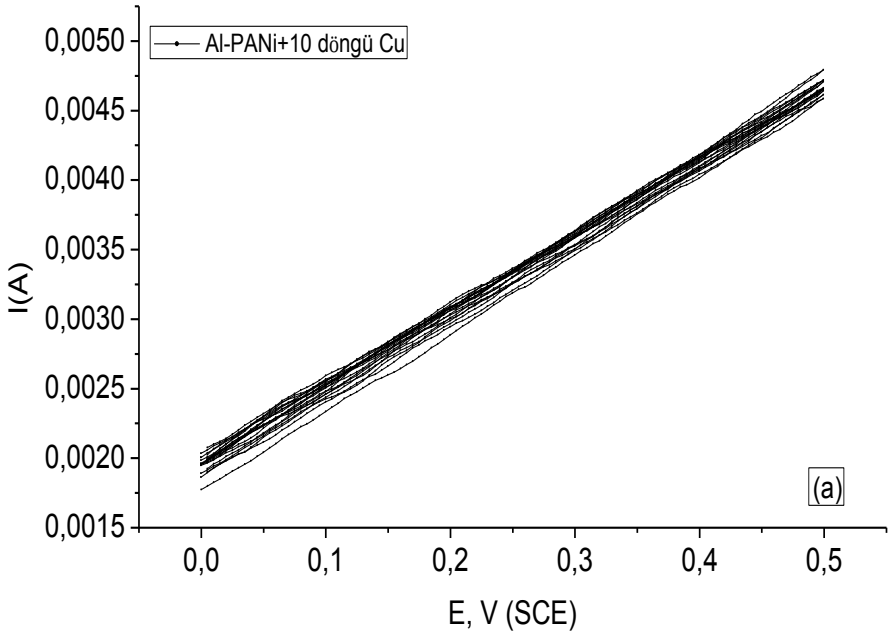
Birinci döngüde geniş bir dalga elde edildi ve -0,1 V' da gözlenen anodik pik daha sonraki taramalarda gözlenmemiştir. Bu pik, hidrojenin oksidasyonu ve adsorpsiyonunu göstermektedir [26]. İlerleyen döngülerde akım, anodik potansiyel büyüklüğünün artmasıyla birlikte artarak 2,0 V potansiyelde yaklaşık 0,8 mA'e kadar çıkmıştır. Ters taramada görülen akımdaki azalma, alüminyum yüzeyinde pasif alüminyum okzalat tabakasının ve polianilin film oluşumunun etkili olduğunu göstermektedir [27].

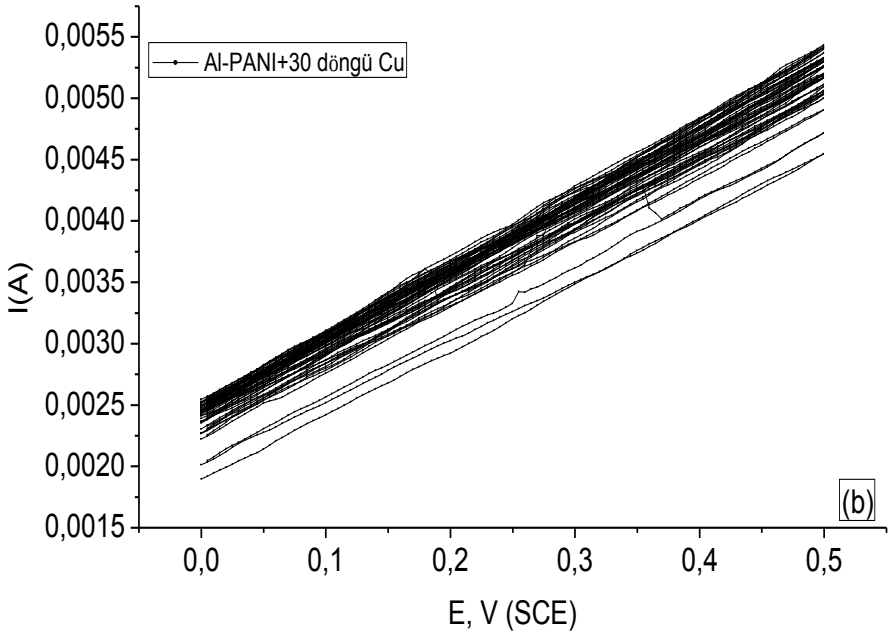
Artan tarama sayısı ile birlikte akım değerleri daha da azalmıştır (Şekil 5.24). Bu azalma, otuzuncu tarama sonunda yaklaşık 0,0 A değerini almıştır. Bu da yüzeyde homojen, şeffaf ve kararlı bir polianilin filminin oluştuğunu göstermektedir [43].

5.2.1. Alüminyum elektrot yüzeyinde oluşan PANi tabakasına elektrokimyasal yöntemle farklı metal katyon katkılanması

5.2.1.1. Al │ PANi üzerine bakır katkılanması

0,1 M anilin + 0,3 M okzalik asit çözeltisinde alüminyum yüzeyi elektrokimyasal olarak PANi filmi ile kaplanmıştır. Elde edilen film üzerine bakır katkılama işlemi, 10^{-2} M $CuCl_2$ çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızında, dönüşümlü voltametri ile 10 ve 30 döngü olarak gerçekleştirildi. Potansiyel aralığı olarak, bakırın indirgenme potansiyelini içine alan 0-0,5 V potansiyel aralığı seçildi (Eşitlik 5.6). PANi kaplanmış alüminyum elektrotun 10^{-2} M $CuCl_2$ çözeltisinde 10 döngü ve 30 döngü tarama sonundaki dönüşümlü voltamogramı sırasıyla Şekil 5.25a ve b'de verilmiştir.



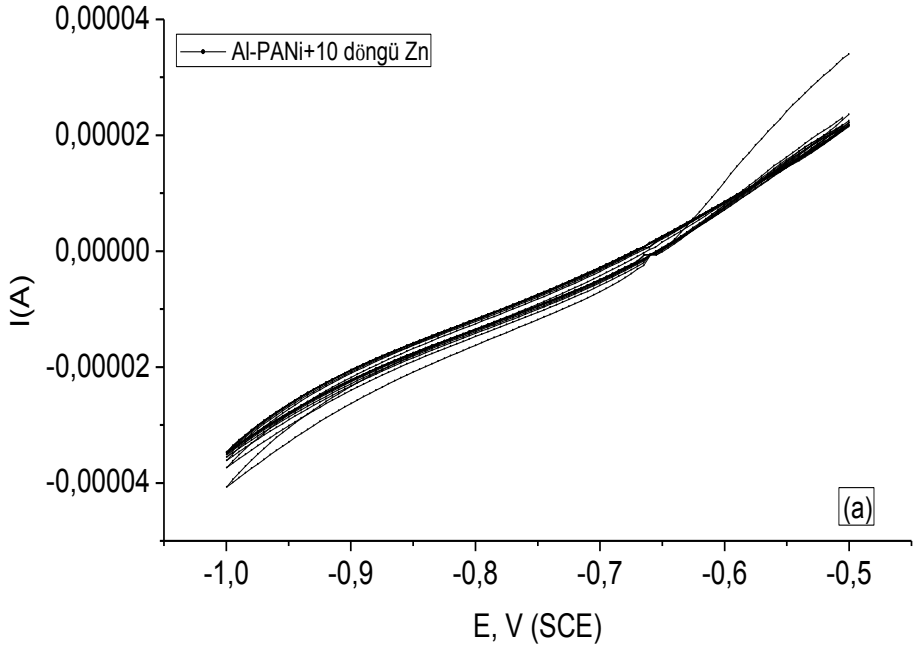


Şekil 5. 25: PANi kaplanmış alüminyum elektrotun 10^{-2} M $CuCl_2$ çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramı a) 10 döngü b) 30 döngü.

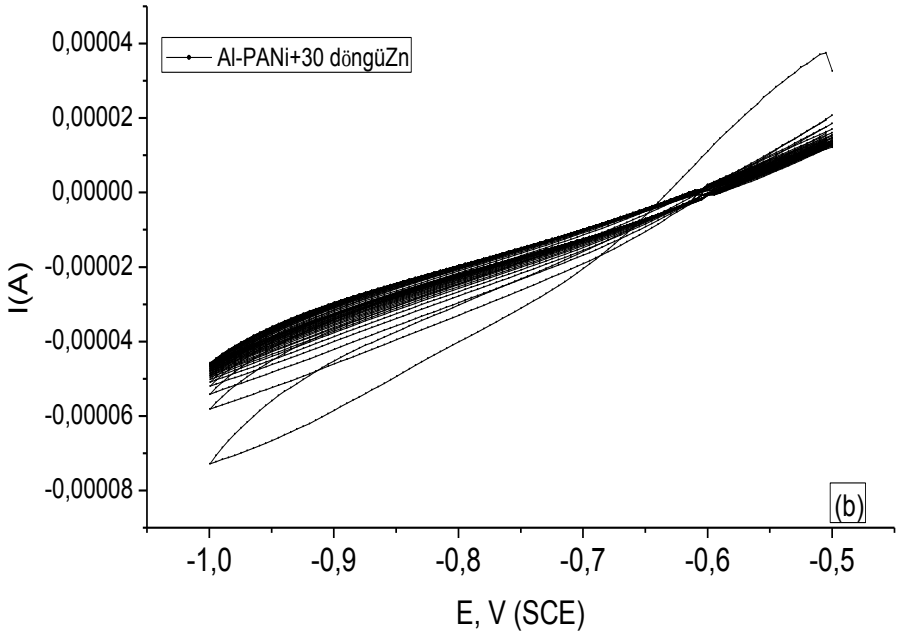
Şekil 5.25a' da görüldüğü üzere, 0,5 V'a karşılık gelen akım değeri onuncu tarama sonunda 4,6 mA'e, otuzuncu tarama sonunda ise 5 mA'e kadar yükselmiştir (5.25b). Akımdaki artışa bağlı olarak, alüminyum elektrot üzerindeki PANi filmine katkılanan bakır miktarı artmıştır. Şeffaf olan alüminyum elektrot yüzeyinde, pembe renkte bir film oluştuğu fiziksel olarak gözlenmiştir.

5.2.1.2. Al │ PANi üzerine çinko katkılanması

PANi kaplanmış alüminyum elektrot üzerine çinko katkılanması, diğer metal katyonlarının katkılanmasında olduğu gibi dönüşümlü voltametri tekniği ile gerçekleştirildi. Ancak, tarama aralığı için çinkonun indirgenme potansiyeline bağlı olarak -0,5 ile -1 V arası seçildi (Eşitlik 5.7). 10^{-2} M $ZnCl_2$ çözeltisinde 10 ve 30 döngü olarak gerçekleştirilen çinko katkılamaya ait dönüşümlü voltamogram sırasıyla Şekil 5.26a ve b' de görülmektedir.



Şekil 5. 26: PANi kaplanmış alüminyum elektrotun 10^{-2} M $ZnCl_2$ çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramı a) 10 döngü b) 30 döngü.

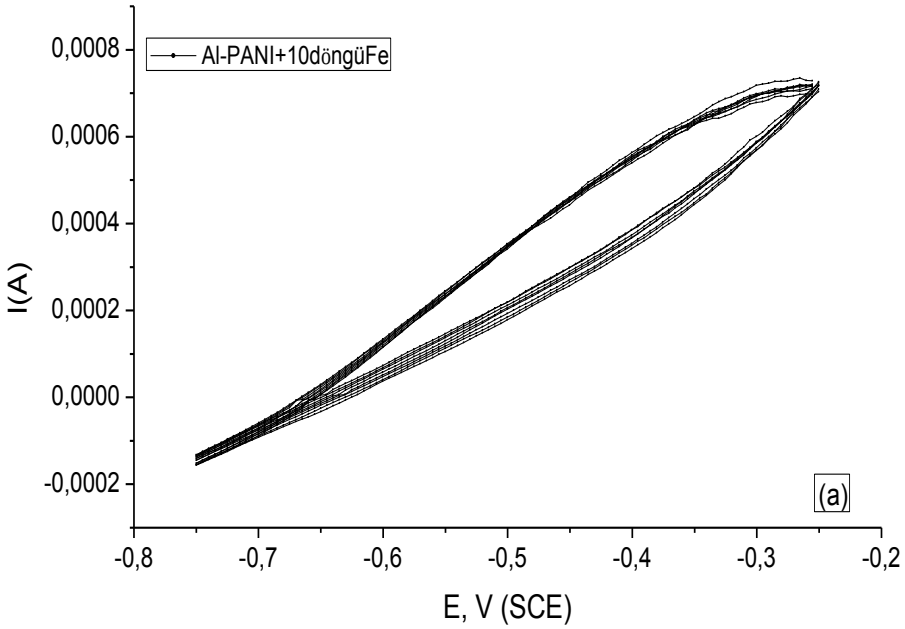


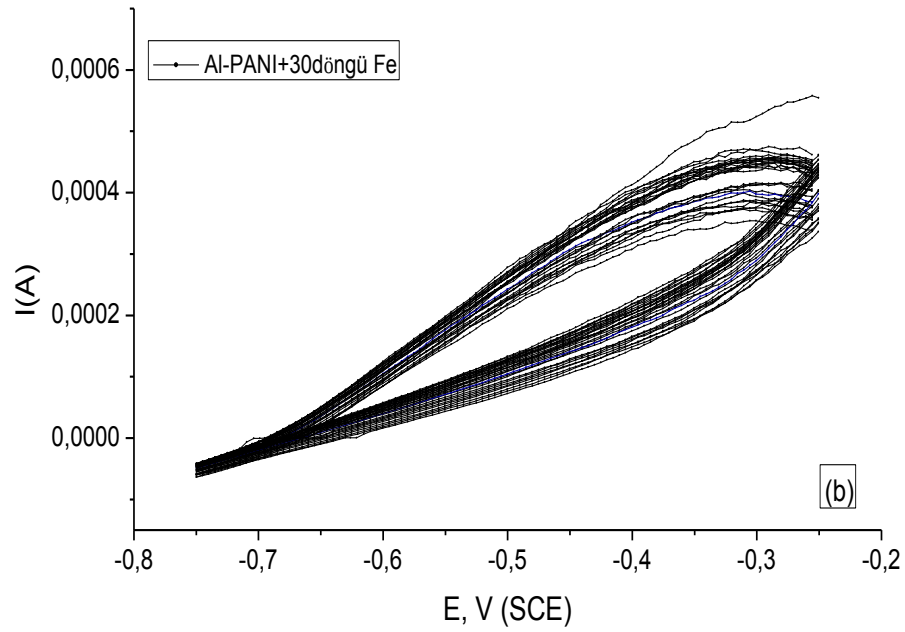
Şekil 5. 26 (Devam): PANi kaplanmış alüminyum elektrotun 10^{-2} M $ZnCl_2$ çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramı a) 10 döngü b) 30 döngü.

Tarama sayısının artmasıyla birlikte, -0,5 V için akım değeri on döngü sonunda -0,023 mA'e doğru, 30 döngü sonunda ise 0,021 mA'e doğru bir değişim gözlenmiştir (Şekil 5.26a ve b). Artan döngü sayısı ile birlikte katkılanan çinko miktarı artmıştır.

5.2.1.3. Al│PANi üzerine demir katkılanması

PANi kaplanmış alüminyum elektrot üzerine demir katkılanması 10^{-2} M $FeCl_2$ çözeltisinde dönüşümlü voltametri tekniği ile 10 ve 30 döngü ile yapılmıştır. Katkılanan demir için belirlenen -0,25 ile -0,75 V potansiyel aralığında elde edilen dönüşümlü voltamogram Şekil 5.27a ve b' de verilmiştir (Eşitlik 5.8).



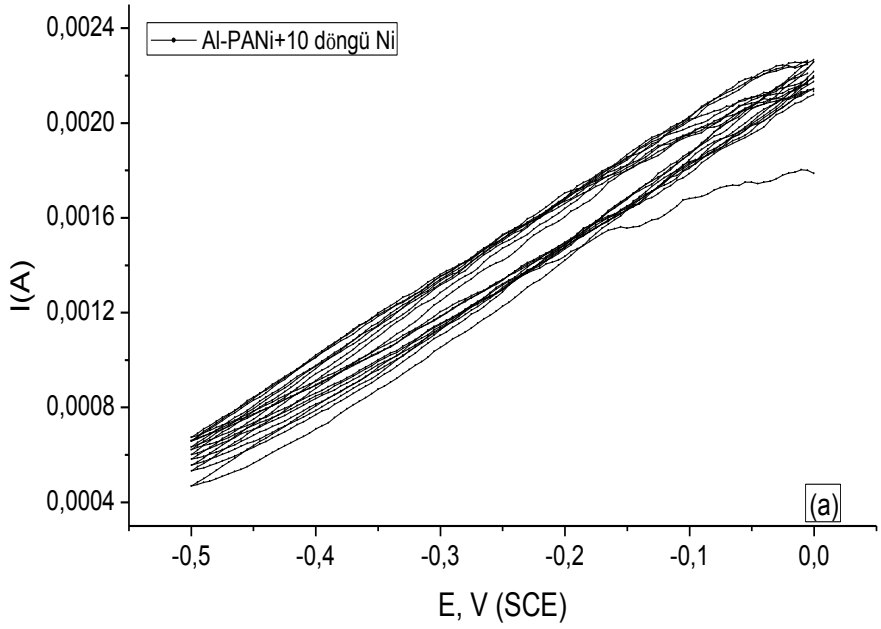


Şekil 5. 27: PANi kaplanmış alüminyum elektrotun 10^{-2} M $FeCl_2$ çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramı a) 10 döngü b) 30 döngü.

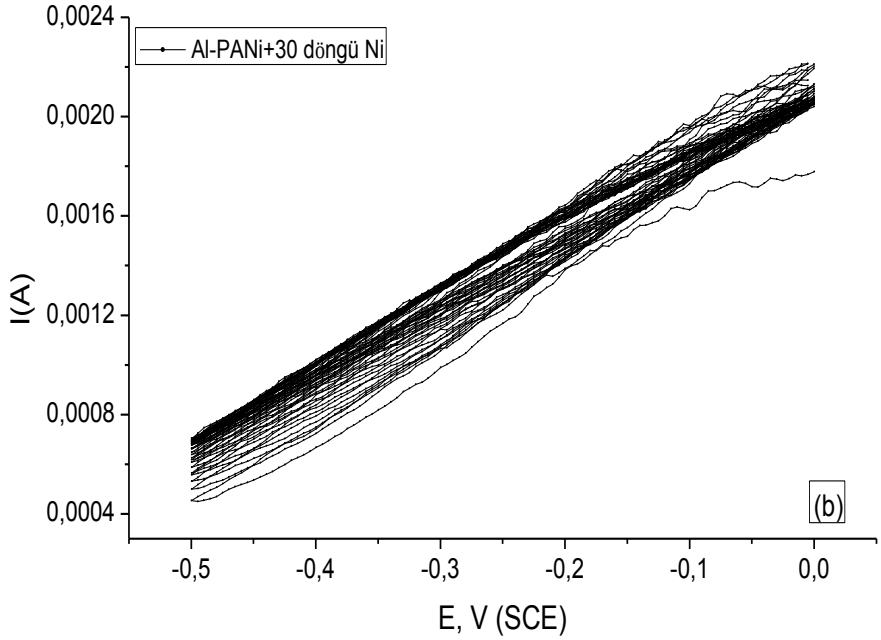
Benzer şekilde, tarama sayısı arttıkça akım değeri -0,25V'da otuzuncu tarama sonunda 0,45 mA'e doğru değişim sergilemiştir (Şekil 5.27b). Bu değişim ile birlikte PANi filmine demir katkılanmasıyla PANi yüzeyinde katkılanan demir miktarı artmıştır.

5.2.1.4.Al │PANi üzerine nikel katkılanması

PANi kaplamasının üzerine nikel katkılama işlemi 10^{-2} M $NiCl_2$ çözeltisinde dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak 0 ile -0,5 V potansiyel aralığında 10 ve 30 döngü olarak gerçekleştirildi (Şekil 5.28a ve b, Eşitlik 5.9).



Şekil 5. 28: PANi kaplanmış alüminyum elektrotun 10^{-2} M $NiCl_2$ çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramı a) 10 döngü b) 30 döngü.

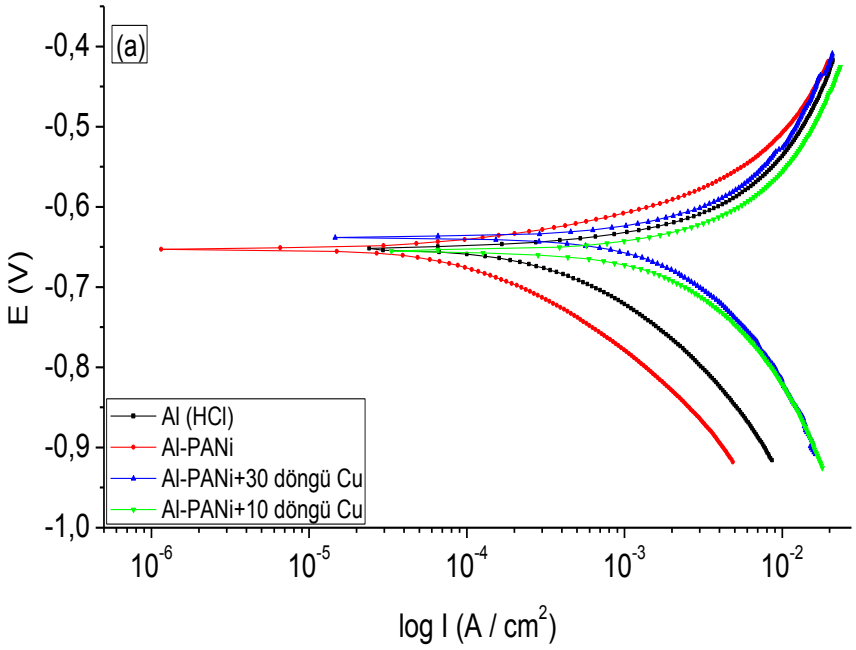


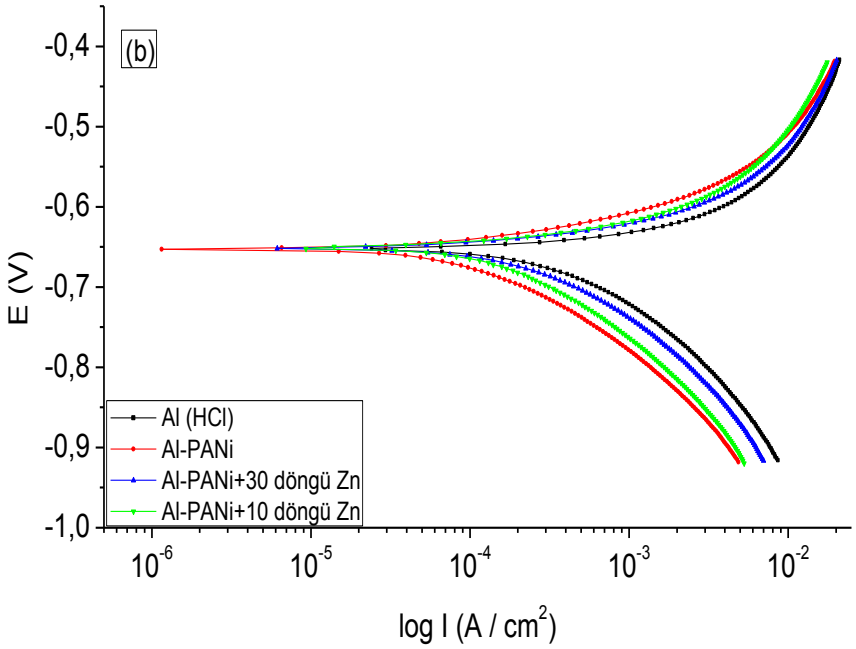
Şekil 5. 28 (Devam): PANi kaplanmış alüminyum elektrotun 10^{-2} M $NiCl_2$ çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramı a) 10 döngü b) 30 döngü.

Nikel için elde edilen dönüşümlü voltamogramlarda, tarama sayısı arttıkça akım değeri 0 V'da otuzuncu tarama sonunda 2,2 mA'e kadar çıkmıştır (5.28a ve b). Artan döngü sayısı ile birlikte katkılanan nikel miktarının arttığı gözlenmiştir.

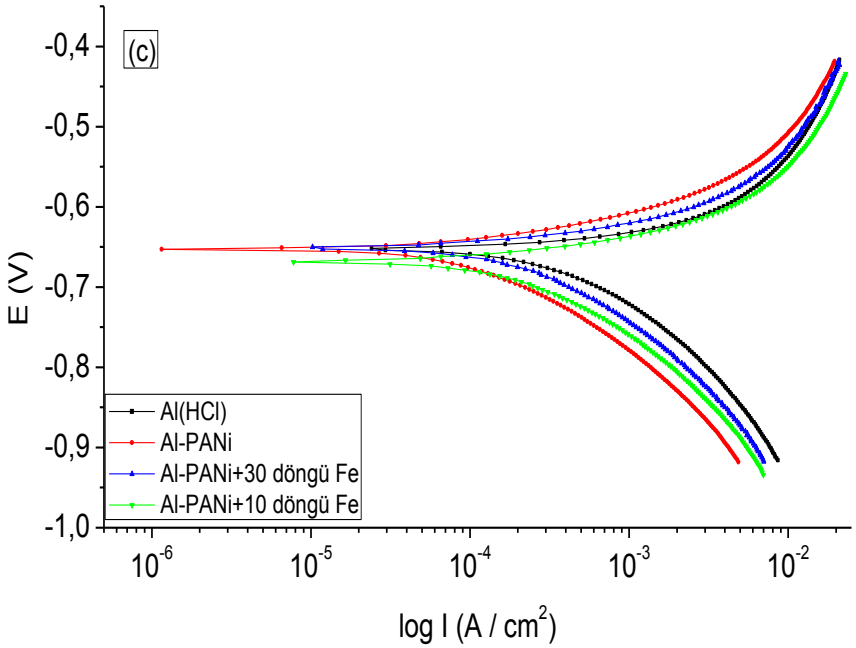
5.2.2. Alüminyum üzerinde oluşturulan PANi ve PANi|metal kompozitlerinin potansiyodinamik polarizasyon ölçüm sonuçları

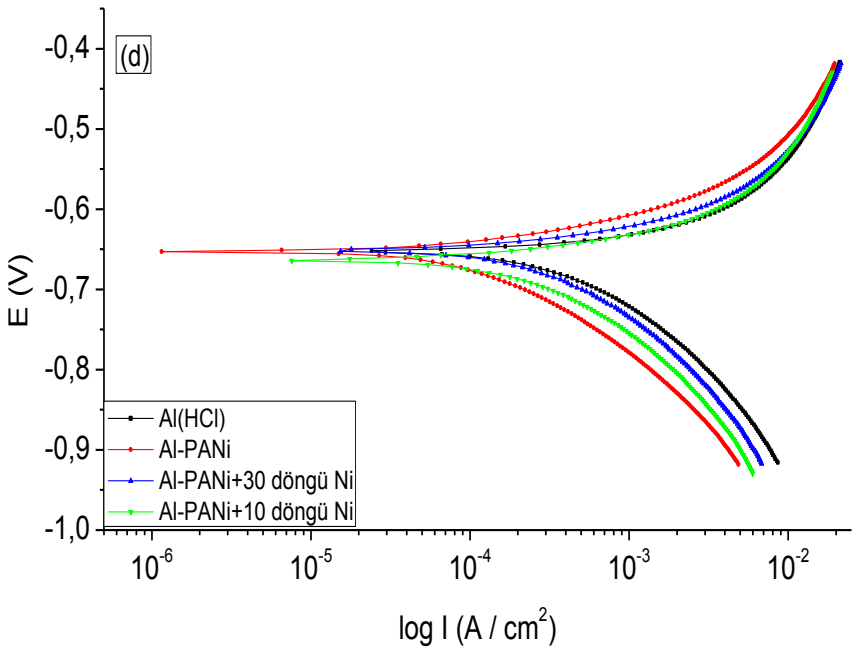
Kaplanmamış, PANi, PANi | Cu, PANi | Zn, PANi | Fe ve PANi | Ni (10 ve 30 döngü) ile kaplanmış alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisi içinde -0,25 ile + 0,25 V arasında 5mV/s tarama hızında elde edilmiş Tafel polarizasyon eğrileri Şekil 5.29a, b, c, d' de verilmiştir. Bu eğrilere ait elektrokimyasal parametreler ((E_{kor}; korozyon potansiyeli, I_{kor}; korozyon akım yoğunluğu, β_a; anodik tafel eğimi, β_c; katodik tafel eğimi, korozyon hızı (mpy), R_p; polarizasyon direnci) ise Tablo 5.7' de listelenmiştir.





Şekil 5. 29: Kaplanmamış alüminyum, PANi ve (a) PANi | Cu, (b)PANi | Zn , (c) PANi | Fe ve (d) PANi | Ni kaplanmış alüminyum için yarı logaritmik akım potansiyel eğrileri.





Şekil 5. 29 (Devam): Kaplanmamış alüminyum, PANi ve (a) PANi | Cu, (b)PANi | Zn, (c) PANi | Fe ve (d) PANi | Ni kaplanmış alüminyum için yarı logaritmik akım potansiyel eğrileri.

Şekil 5.29a, b, c ve d ile verilen polarizasyon eğrilerinden görüldüğü üzere, tüm kaplamalar için akım yoğunluğu katodik bölgeden (-0,95 V) başlayarak korozyon potansiyeline kadar azalmakta, korozyon potansiyelinden itibaren de anodik bölgede (-0,4V) tekrar artmaktadır. Kaplamaların korozyon potansiyelleri, kaplanmamış alüminyumun korozyon potansiyeline göre negatif ya da pozitif yönde değişim göstermekle birlikte bu değişim çok azdır. 0,1 M HCl içinde elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrilerinden, alüminyum üzerine kaplanan PANi ve PANi|metal (Zn, Fe, Ni) kompozitlerinin, kaplanmamış alüminyuma göre anodik ve katodik bölgedeki akım yoğunluklarını azalttığı gözlenmiştir. PANi|Cu kompozit filminde ise anodik ve katodik bölgelerdeki akım yoğunlukları, kaplanmamış alüminyum, PANi kaplanmış alüminyum ve PANi|metal (Zn, Fe, Ni)kaplamalara göre daha yüksektir (Tablo 5.7).

PANi kaplamaların üzerine çinko, demir ve nikel katkılama ile alüminyum yüzeyinde oluşturulan PANi│Zn, PANi│Fe ve PANi│Ni kompozit filmlerinin korozyon akım yoğunluğu değerleri, PANi kaplamaya kıyasla yüksek olmasına rağmen yinede alüminyumu korozyona karşı koruduğu belirlenmiştir (Tablo 5.7). Katkılanan katyon miktarının artmasıyla (artan döngü sayısıyla) korozyon akım yoğunluğu değerleri de yükselmiştir. Alüminyum üzerinde oluşturulan tüm kaplamalar içerisinde, alüminyumu korozyona karşı koruyan en iyi kaplamanın PANi kaplama olduğu gözlenmiştir.

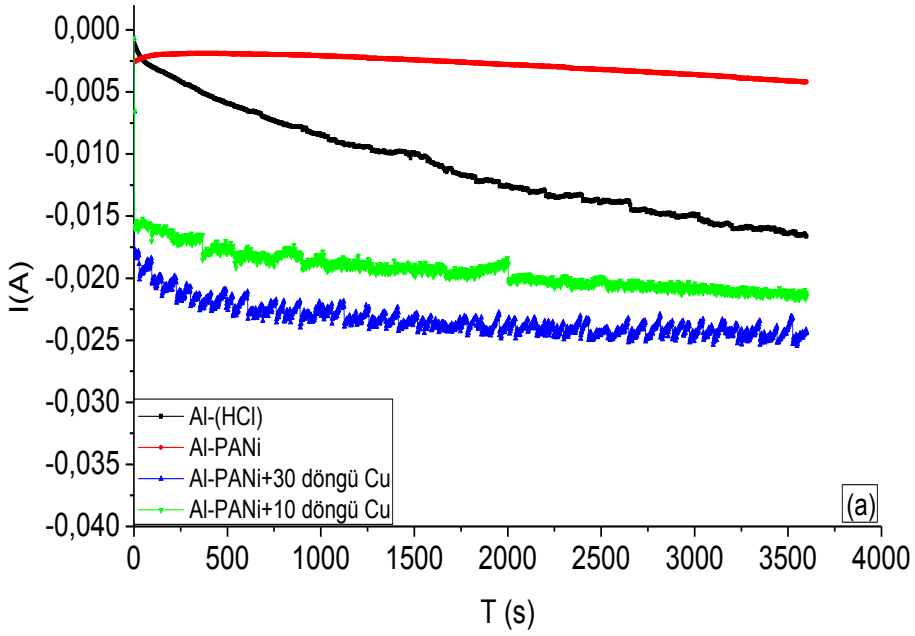
Tablo 5. 7: Kaplanmamış, PANi, PANi | Cu, PANi | Zn, PANi | Fe ve PANi | Ni kaplanmış alüminyuma ait elektrokimyasal parametreler.

	E_{kor} (mV)	I_{kor} ($\mu A/cm^2$)	βc (mV)	βa (mV)	Kor.Hızı (mpy)	Rp (Ω)
Al	-653	339	215,3	43,7	556	25,07
Al | PANi	-653	61,4	85,6	36,1	100,7	86,23
Al | PANi-Cu (10 döngü)	-655	1290	135,6	76,5	2124	13,72
Al | PANi-Cu (30 döngü)	-638	1500	181,4	89,9	2455	15,46
Al | PANi-Zn (10 döngü)	-651	137	142,8	38,8	224,5	51,63
Al | PANi-Zn (30 döngü)	-651	143	98,4	37,5	234	42,09
Al | PANi-Fe (10 döngü)	-668	124	93,1	35,6	202,7	43,54
Al | PANi-Fe (30 döngü)	-651	129	95,7	36,6	212,2	40,38
Al | PANi-Ni (10 döngü)	-664	148	110,3	40,5	243,4	34,85
Al | PANi-Ni (30döngü)	-651	178	110,8	40,3	292,4	39,87

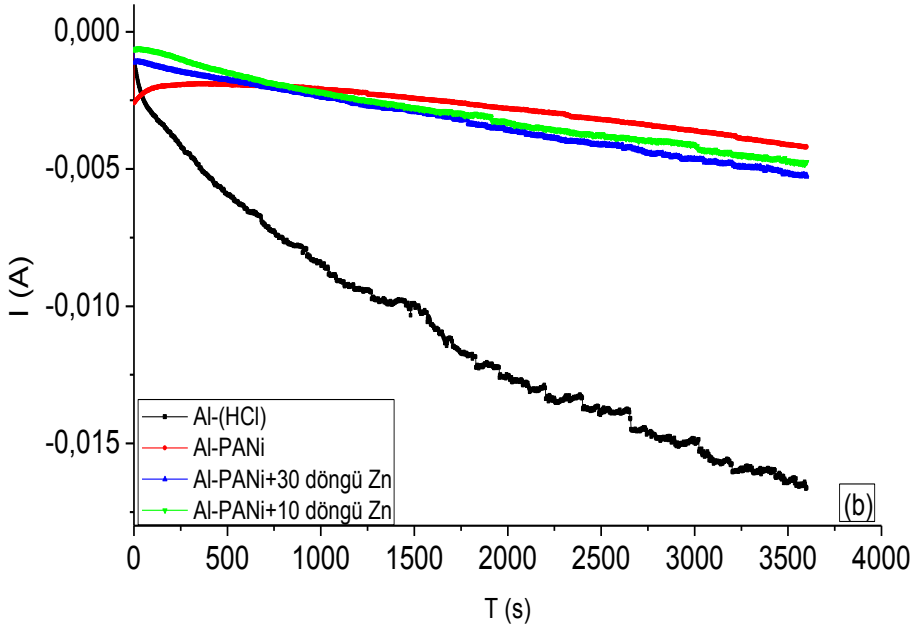
Katkılanan metal katyonlarının hem 10 döngü hem de 30 döngü sonunda elde edilen korozyon akım yoğunluğu değerleri PANi kaplamanın korozyon akım yoğunluğu değeri ile kıyaslandığında, PANi | Fe ≅ PANi | Zn < PANi | Ni < PANi | Cu olduğu gözlenmiştir (Tablo 5.7). PANi üzerine demir ve çinko katkılanmasıyla oluşturulan kompozit filmler benzer korozyon davranışları sergilemiştir. PANi kaplamalara metal katkılanmasıyla korozyon akım yoğunluğunda bir artış gözlenmektedir. Metal katyonları PANi yüzeyinde oluşan gözeneklerden difüzlenerek alüminyumla temas etmekte ve galvanik çift oluşturmaktadır. Böylece alüminyumun akım yoğunluğu sadece PANi kaplamaya göre daha da artmaktadır [39].

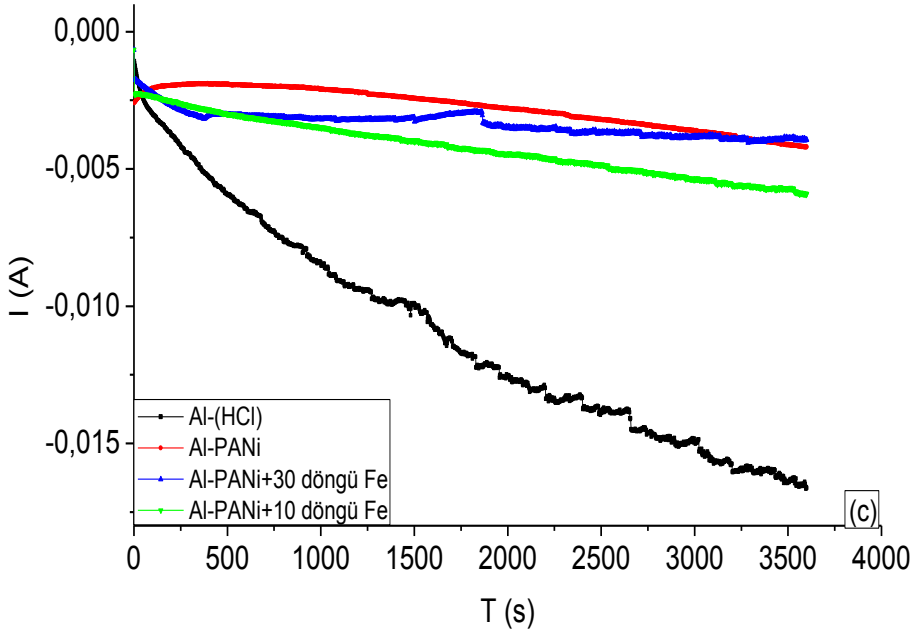
5.2.3. Alüminyum üzerinde oluşturulan PANi ve PANi|metal kompozitlerinin kronoamperometrik ölçüm sonuçları

Kaplanmamış, PANi, PANi│Cu, PANi│Zn, PANi│Fe ve PANi│Ni kaplı alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisinde -1 V'luk sabit potansiyelde 1saat süreyle akımın zamanla değişimi incelendi (Şekil 5.30a, b, c ve d).

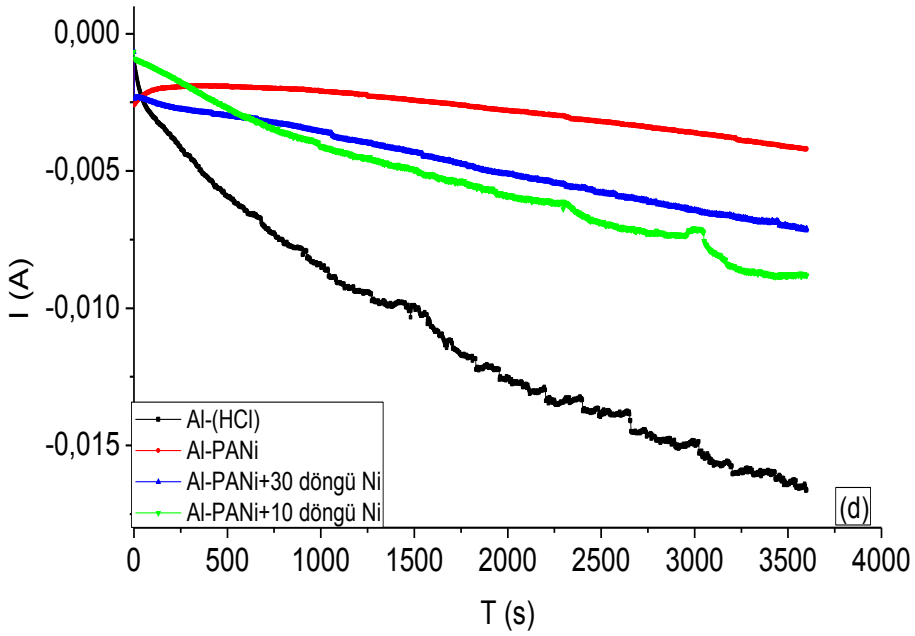


Şekil 5. 30: Kaplanmamış alüminyum, PANi kaplanmış alüminyum ile (a) PANi│Cu, (b) PANi│Zn , (c) PANi│ Fe ve (d) PANi│Ni kaplanmış alüminyuma ait akım-zaman grafiği.





Şekil 5. 30 (Devam): Kaplanmamış alüminyum, PANi kaplanmış alüminyum ile (a) PANi | Cu, (b) PANi | Zn , (c) PANi | Fe ve (d) PANi | Ni kaplanmış alüminyuma ait akım-zaman grafiği.



Şekil 5. 30 (Devam): Kaplanmamış alüminyum, PANi kaplanmış alüminyum ile (a) PANi | Cu, (b) PANi | Zn , (c) PANi | Fe ve (d) PANi | Ni kaplanmış alüminyuma ait akım-zaman grafiği.

Şekil 5.30' dan görüldüğü üzere, kaplanmamış alüminyum için akım değerlerinde -1,2 mA'den -16,5 mA'e, PANi kaplı alüminyum için ise -2,4 mA'den -4,1 mA'e negatif yönde bir artış gözlendi. Bu sonuçlara göre, PANi kaplı alüminyum için elde edilen akım değerleri, kaplanmamış alüminyuma kıyasla daha pozitif değerlere kaymaktadır.

PANi | Cu katkılanmasıyla elde edilen eğriler incelendiğinde (Şekil 5.30a), akım değerinde 10 döngü için -15 mA'den -21 mA'e, 30 döngü için -18 mA'den -24 mA'e negatif yönde bir artış söz konusudur. PANi | Cu kaplamalar için akım değerleri, hem kaplanmamış alüminyum hem de PANi kaplanmış alüminyuma göre döngü sayısındaki artışa da bağlı olarak daha negatif değerlere kaymaktadır.

PANi│Zn, PANi│Fe ve PANi│Ni kaplamaları için söz konusu akım değerleri, 10 döngü katkılama için sırasıyla -0,6 mA'den -4,7 mA'e , -1 mA'den -5,8 mA'e ve -0,94 mA'den -8,7 mA'e katodik yönde artmıştır. 30 döngü katkılama da ise çinko, demir ve nikel kaplamalar için sırasıyla, -1 mA'den -5 mA'e, -1,7 mA'den -3,8 mA'e ve -2,3 mA'den -7,1 mA'e negatif yönde arttığı gözlenmiştir.

Elde edilen akım-zaman eğrileri göz önüne alındığında (Şekil 5.30b, c ve d), PANi, PANi|Zn, PANi│Fe ve PANi│Ni kaplamaları için akım değerleri kaplanmamış alüminyum'a göre daha pozitif değerlere kaymıştır. Ancak, çinko, demir ve nikel kaplamalarda, döngü sayısındaki artışla (katkılanan katyon miktarının artmasıyla) PANi kaplamaya kıyasla daha negatif yönde akım değerleri söz konusudur.

Katkılanan metal katyonlarının hem 10 hem de 30 döngü sonunda elde edilen akım değerleri, PANi kaplamanın akım değeri ile kıyaslandığında, PANi │ Fe ≅ PANi │ Zn > PANi │ Ni > PANi │ Cu olduğu belirlenmiştir.

5.2.4. Alüminyum üzerinde oluşturulan PANi ve PANi|metal kompozitlerinin AC impedans ölçüm sonuçları

Kaplanmamış, elektrokimyasal olarak PANi, PANi│Cu, PANi│Zn, PANi│Fe ve PANi│Ni kaplanmış alüminyumun 0,1 M HCl ortamına maruz bırakıldıkları andan itibaren farklı daldırma sürelerinde (1, 5, 24, 48 ve 72 saat) AC empedans ölçümleri yapılmıştır.

PANi ve PANi|metal kompozitlerinin 1. saatlerinde alınan Nyquist diyagramlarında ters (indüktif) lup gözlenmektedir. Eğride gözlenen ters lup, elektrot yüzeyinde tutunan ve filme ek bir koruma sağlamayan korozyon ürünlerinden kaynaklanmaktadır. PANi ve PANi|metal kompozitlerinin 1. saatlerinde alınan Nyquist eğrileri Şekil 5.10a'daki devreye fit edilerek elektrokimyasal empedans parametreleri belirlenmiştir.

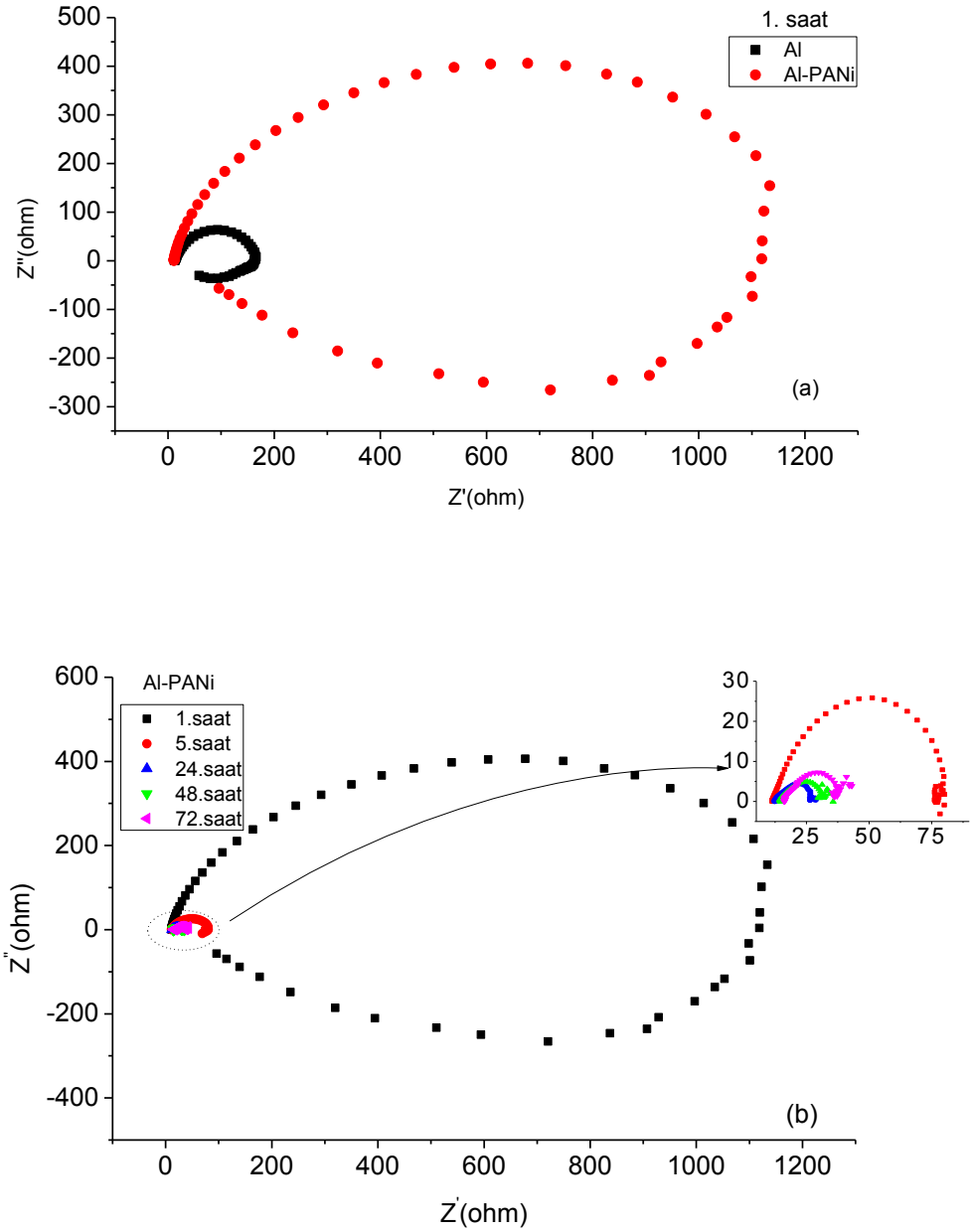
Burada R_s; çözelti direncini, n elektrokimyasal tepkimede elektrot/çözelti ara yüzeyinde alınıp verilen elektron sayısını (0<n<1), Q; PANi (veya PANi|metal kompozitleri)/çözelti ara yüzeyinde sabit faz elementini gösterir. R_1; çözelti/PANi (veya PANi|metal kompozitleri) yük transfer direncini veya kaplamaların gözenek direncini, R_2 metalin yük transfer direncini verir. Sistemin polarizasyon direnci $R_p = R_1 + R_2$'den hesaplandı.

PANi ve PANi|metal kompozitlerinin diğer daldırma zamanlarında elde edilen Nyquist eğrileri ise genellikle bozulmuş (üstten basık) yarım daire şeklindedir. Empedans çizimlerine karşılık gelen eşdeğer devre, Echem analiz programı kullanılarak belirlenmiştir. Söz konusu eğriler Şekil 5.10b'deki verilen devre modeline fit edilmesiyle, söz konusu empedans parametreleri (R_p, R_s ve Q, n) elde edildi.

5.2.4.1. Kaplanmamış ve PANi kaplı alüminyum elektrot için zamana bağlı empedans sonuçları

Şekil 5.31a' da kaplanmamış alüminyum ve PANi kaplı alüminyumun 1.saat sonunda alınan Nyquist eğrilerinin karşılaştırmalı grafiği, Şekil 5.31b'de ise PANi kaplı alüminyumun daldırma süresine bağlı olan Nyquist eğrileri verilmiştir. Elde edilen Nyquist eğrileri, yarım daire şeklinde olup dairelerin çapları R_p değerlerine eşittir. PANi kaplanmış alüminyum elektrotun 1. saatteki R_p değerinin kaplanmamış alüminyum için ölçülen değerden daha büyük olması, alüminyum üzerinde koruyucu PANi filmin oluştuğunu göstermektedir (Şekil 5.31a). Şekil 5.31b'de ise alüminyumun korozif ortam içinde daldırma süresindeki artışa bağlı olarak PANi kaplamanın R_p değerlerinin azaldığı görülmektedir (Tablo 5.8). Bu durum, polimer filmindeki gözeneklerden elektrolit absorpsiyonunun başlaması ve böylece filmin koruyucu etkisinin azalmasıyla açıklanabilir. Yani, çözücü molekülleri gözenekli polimer filminden difüzlenerek metal yüzeyine ulaşmakta ve alüminyumun korozyon direncini azaltmakta, ayrıca polimerik kaplamanın zamanla yüzeyden ayrılmasına sebep olmaktadır.

Tablo 5.8’ de kaplanmamış alüminyum için 24. saatte gözlenen yük transfer direnci, Al-PANi kaplamasının 24.saatteki yük transfer direnci değerine yakındır. Bu durum PANi kaplamasının koruyucu özelliğinin ancak 24 saat sürdüğünü göstermektedir. 72. saatin sonunda ise alüminyum elektrotun korozyona uğramasıyla alüminyum yüzeyinde deliklerin oluştuğu gözlenmiştir.



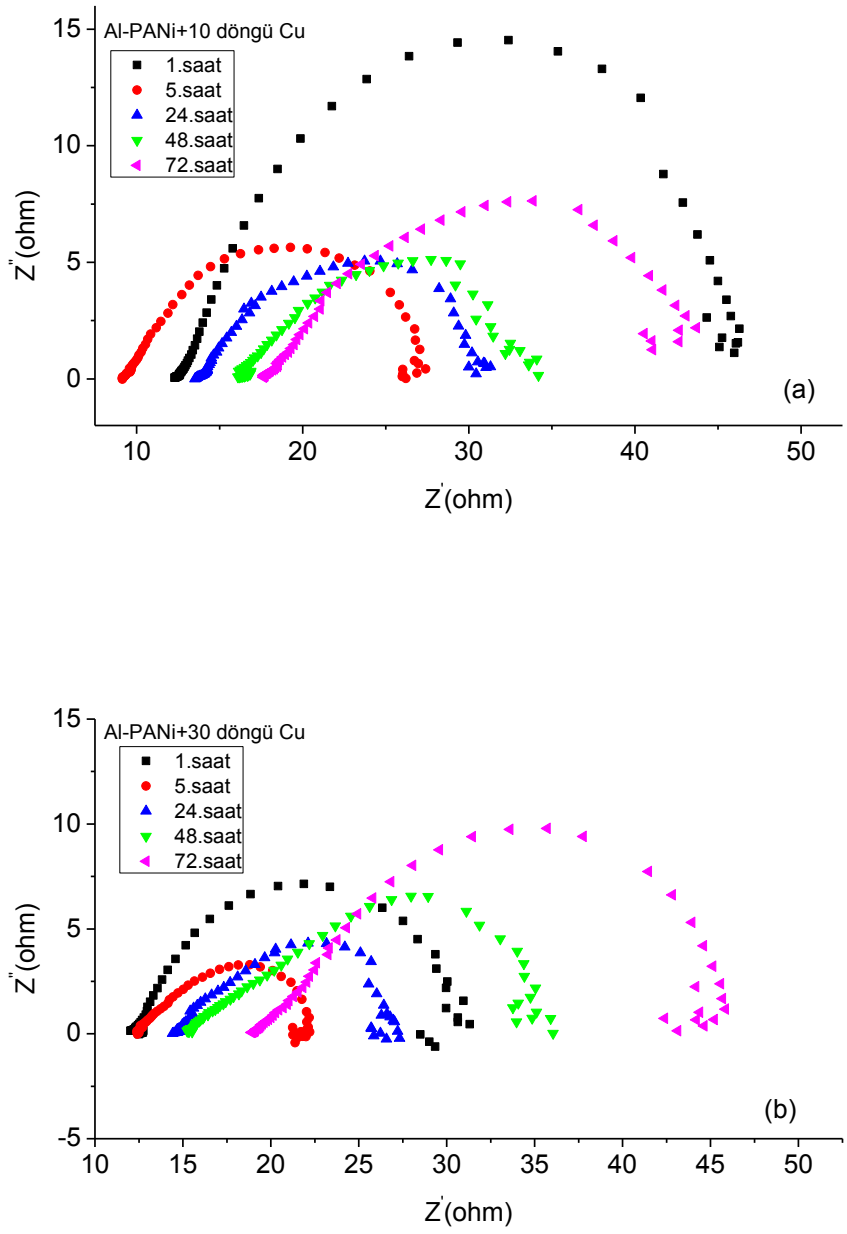
Şekil 5. 31: a) Kaplanmamış alüminyum ve PANi kaplı alüminyumun korozif ortam içinde 1.saat sonunda alınan Nyquist eğrisinin karşılaştırılması, b) PANi kaplı alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisinde farklı daldırma süreleri için Nyquist eğrileri.

Tablo 5. 8: Alüminyum ve PANi kaplı alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisinde farklı daldırma süreleri için elektrokimyasal empedans parametreleri.

	$Rp(\Omega)$	$Rs(\Omega)$	$Q(Ss^{-n})$	n	$R_1(\Omega)$	$L(\Omega)$	$R_2(\Omega)$
Al							
1.saat	197,79	13,5	$5,42\ 10^{-5}$	0,8836	72,09	568	125,7
5.saat	43,43	11,03	$65,05\ 10^{-6}$	0,7544			
24.saat	15,99	12,52	$2,114\ 10^{-3}$	0,7836			
48.saat	20,32	15,69	$3,093\ 10^{-3}$	0,7637			
72.saat	22,56	17,28	$3,930\ 10^{-3}$	0,7514			
	$Rp(\Omega)$	$Rs(\Omega)$	$Q(Ss^{-n})$	n	$R_1(\Omega)$	$L(.\Omega)$	$R_2(\Omega)$
Al|PANi							
1.saat	1083,6	10,44	$2,77\ 10^{-5}$	0,8	183,6	1653	900
5.saat	69,66	11,70	$30,07\ 10^{-5}$	0,8211			
24.saat	14,98	12,54	$3,544\ 10^{-3}$	0,6663			
48.saat	18,34	14,51	$5,697\ 10^{-3}$	0,6012			
72.saat	23,28	16,21	$3,399\ 10^{-3}$	0,7117			

5.2.4.2. Al|PANi|Cu kompozitleri için empedans ölçüm sonuçları

PANi|Cu kaplanmış alüminyum elektrotların Nyquist eğrileri, PANi filmine bakır katkılanmasıyla elde edilen R_p değerlerinin, kaplanmamış alüminyuma göre daha düşük değerlerde olduğunu göstermektedir (Şekil 5.32a ve b). Alüminyum üzerindeki PANi kaplamalara katkılanan bakır miktarının artmasıyla, elde edilen yarım dairelerin çapları (R_p değerleri) azalmaktadır (Şekil 5.32a ve b, Tablo 5.9).



Şekil 5. 32: a) PANi | Cu (10 döngü) ve b) PANi | Cu (30 döngü) kaplı alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisinde farklı daldırma süreleri için Nyquist eğrileri.

PANi | Cu kompozit filmlerinin alüminyumun korozyon davranışını arttırdığı ve korozyona karşı koruma sağlayamadığı görülmektedir (Şekil 5.32a ve b ve Tablo 5.9). Katkılanan bakır miktarının artmasıyla (artan döngü sayısıyla) polarizasyon direnci kaplanmamış alüminyuma göre daha düşük değerler almaktadır (Tablo 5.9).

Katkılanan bakır miktarının artmasıyla PANi gözenekleri dolduran bakır katyonlarından dolayı, alüminyum ile bakır arasında oluşan galvanik çiftlerin sayısı artar. Daha soy olan bakır ile aktif olan alüminyumun potansiyel farkından dolayı, alüminyum anot, bakır ise katot gibi davranır ve bakır alüminyumun korozyon direncinin azalmasına sebep olur.

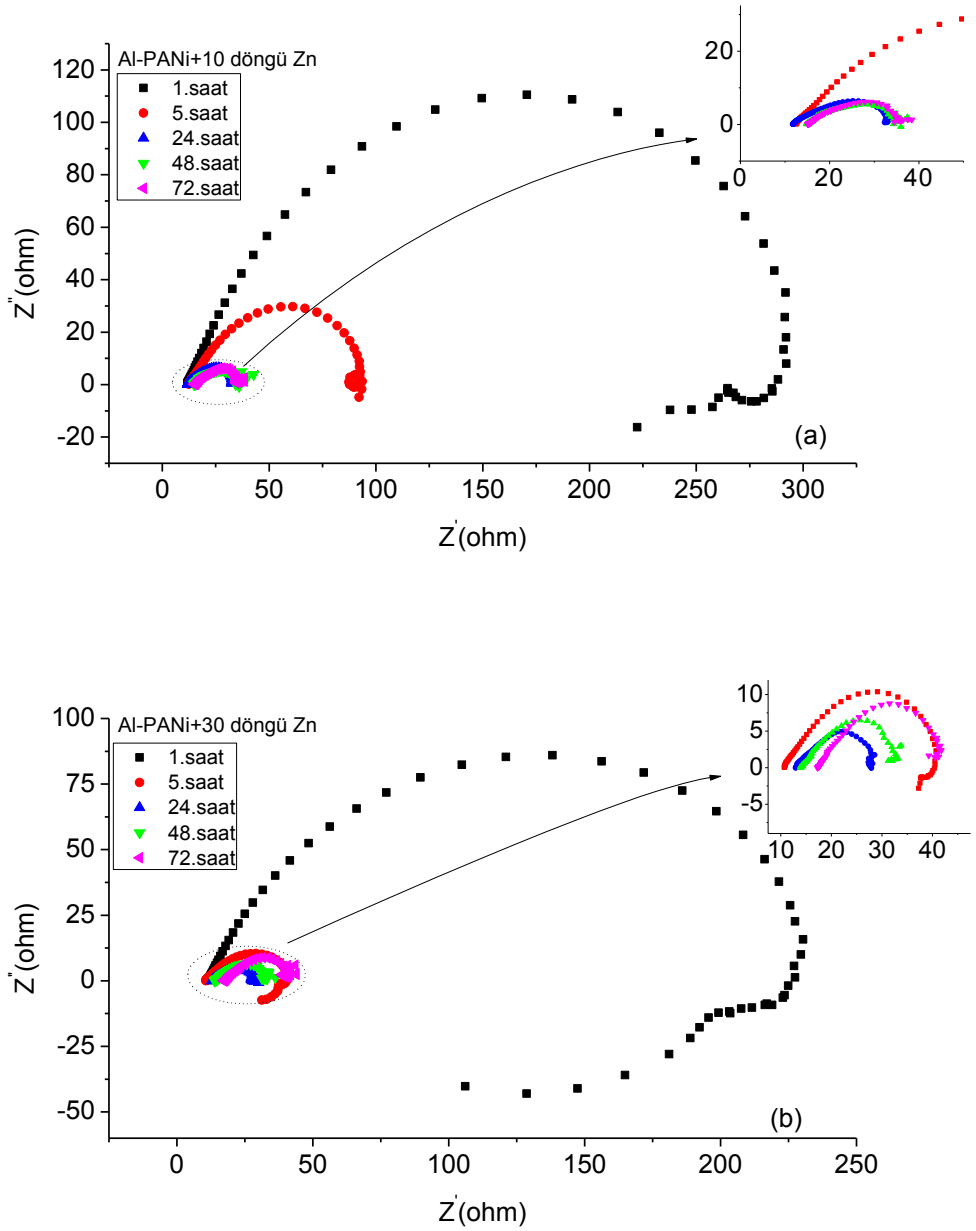
Tablo 5. 9: Alüminyum ve PANi, PANi|Cu (10 ve 30 döngü) kaplı alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisinde farklı daldırma süreleri için elektrokimyasal empedans parametreleri.

	$Rp(\Omega)$	$Rs(\Omega)$	$Q(Ss^{-n})$	n	$R_1(\Omega)$	$L(\Omega)$	$R_2(\Omega)$
Al							
1.saat	197,79	13,5	$5,42\ 10^{-5}$	0,8836	72,09	568	125,7
5.saat	43,43	11,03	$65,05\ 10^{-6}$	0,7544			
24.saat	15,99	12,52	$2,114\ 10^{-3}$	0,7836			
48.saat	20,32	15,69	$3,093\ 10^{-3}$	0,7637			
72.saat	22,56	17,28	$3,930\ 10^{-3}$	0,7514			
	$Rp(\Omega)$	$Rs(\Omega)$	$Q(Ss^{-n})$	n	$R_1(\Omega)$	$L(\Omega)$	$R_2(\Omega)$
Al|PANi							
1.saat	1083,6	10,44	$2,77\ 10^{-5}$	0,8	183,6	1653	900
5.saat	69,66	11,70	$30,07\ 10^{-5}$	0,8211			
24.saat	14,98	12,54	$3,544\ 10^{-3}$	0,6663			
48.saat	18,34	14,51	$5,697\ 10^{-3}$	0,6012			
72.saat	23,28	16,21	$3,399\ 10^{-3}$	0,7117			
Al|PANi-Cu(10 döngü)							
1.saat	50,39	12,59	$23,03\ 10^{-4}$	0,7496	34,55	0,6829	15,84
5.saat	18,48	9,387	$3,248\ 10^{-3}$	0,6887			
24.saat	17,79	13,87	$5,152\ 10^{-3}$	0,6315			
48.saat	17,73	16,39	$5,656\ 10^{-3}$	0,6093			
72.saat	26,75	17,94	$5,218\ 10^{-3}$	0,6191			
Al|PANi-Cu(30 döngü)							
1.saat	17,598	12,54	$39,39\ 10^{-4}$	0,87	11,17	40,53	6,428
5.saat	10,58	12,30	$3,802\ 10^{-3}$	0,6693			
24.saat	13,14	14,59	$4,032\ 10^{-3}$	0,7033			
48.saat	21,89	15,51	$4,322\ 10^{-3}$	0,6541			
72.saat	28,46	19,31	$3,183\ 10^{-3}$	0,7206			

5.2.4.3. Al|PANi|Zn kompozitleri için empedans ölçüm sonuçları

Şekil 5.33a ve b' de PANi üzerine 10 ve 30 döngü çinko kaplanmasıyla elde edilen Nyquist eğrileri görülmektedir. PANi|Zn kaplamalar için korozyon direnciyle orantılı olan R_p değerleri incelendiğinde, PANi|Zn kaplamalara ait R_p değerinin kaplanmamış alüminyuma kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir.

10 ve 30 döngü için elde edilen PANi | Zn kaplamalar, PANi kaplamadan daha düşük R_p değerine sahiptir. Bu ise, PANi kaplamalara çinko katkılandığında, kaplamanın koruyucu özelliğinin azaldığını göstermektedir (Tablo 5.10). Polimer kaplamanın korozif ortama maruz kalma süresi arttıkça polarizasyon direncindeki azalma eğilimin arttığı gözlenmektedir.



Şekil 5. 33: a) PANi | Zn (10 döngü) ve b) PANi | Zn (30 döngü) kaplı alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisinde farklı daldırma süreleri için Nyquist eğrileri.

Katkılanan çinko miktarının artmasıyla, polarizasyon direnci sadece PANi kaplanmış alüminyuma göre azalırken, kaplanmamış alüminyuma göre daha yüksek değere sahiptir (Tablo 5.10). Bu durum PANi gözeneklerini dolduran çinkonun, alüminyum ile galvanik çift yaparak daha aktif olan alüminyumun korozyon direncini azaltmasıyla açıklanabilir. Katkılanan çinko miktarı arttıkça PANi yüzeyinde küçük küçük oluşan alüminyum-çinko birleşimleri de artar.

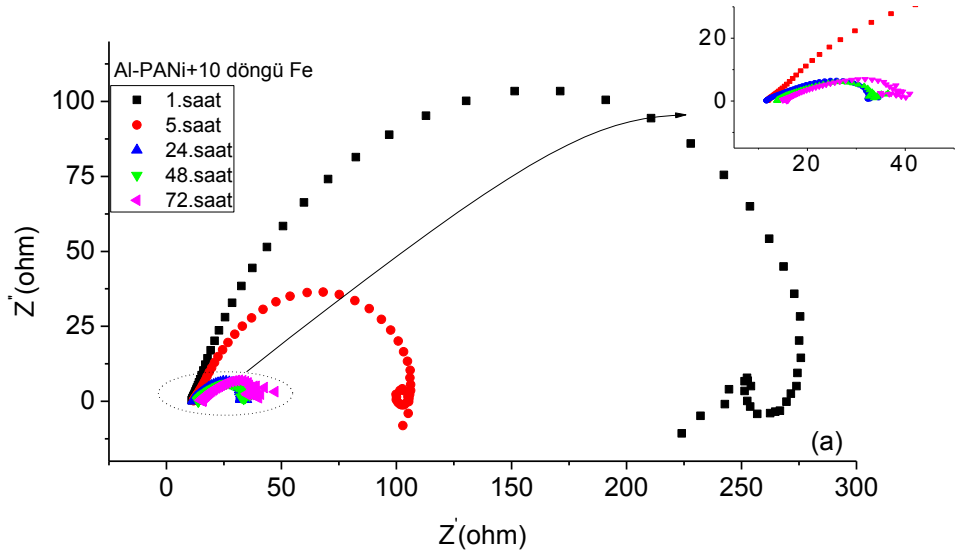
Tablo 5. 10: Alüminyum ve PANi, PANi│Zn (10 ve 30 döngü) kaplı alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisinde farklı daldırma süreleri için elektrokimyasal empedans parametreleri.

	Rp(Ω)	***Rs(Ω)***	***Q(Ss^{-n})***	***n***	***R_1(Ω)***	***L(Ω)***	***R_2(Ω)***
Al							
1.saat	197,79	13,5	5,42 10^{-5}	0,8836	72,09	568	125,7
5.saat	43,43	11,03	65,05 10^{-6}	0,7544			
24.saat	15,99	12,52	2,114 10^{-3}	0,7836			
48.saat	20,32	15,69	3,093 10^{-3}	0,7637			
72.saat	22,56	17,28	3,930 10^{-3}	0,7514			
	Rp(Ω)	***Rs(Ω)***	***Q(Ss^{-n})***	***n***	***R_1(Ω)***	***L(Ω)***	***R_2(Ω)***
Al│PANi							
1.saat	1083,6	10,44	2,77 10^{-5}	0,8	183,6	1653	900
5.saat	69,66	11,70	30,07 10^{-5}	0,8211			
24.saat	14,98	12,54	3,544 10^{-3}	0,6663			
48.saat	18,34	14,51	5,697 10^{-3}	0,6012			
72.saat	23,28	16,21	3,399 10^{-3}	0,7117			
Al│PANi-Zn(10 döngü)							
1.saat	315,36	12,04	14,81 10^{-5}	0,7483	250,5	27,58	64,86
5.saat	80,84	13,15	265,5 10^{-6}	0,8218			
24.saat	22,11	11,99	2,361 10^{-3}	0,6879			
48.saat	22,94	14,89	5,691 10^{-3}	0,5351			
72.saat	22,18	15,34	6,079 10^{-3}	0,5851			
Al│PANi-Zn(30 döngü)							
1.saat	215,5	11,89	94,77 10^{-6}	0,7939	112,5	641,9	103
5.saat	30,78	10,75	750,4 10^{-6}	0,7338			
24.saat	16,40	13,08	3,638 10^{-3}	0,6659			
48.saat	19,84	14,23	4,743 10^{-3}	0,6979			
72.saat	25,30	17,63	3,851 10^{-3}	0,754			

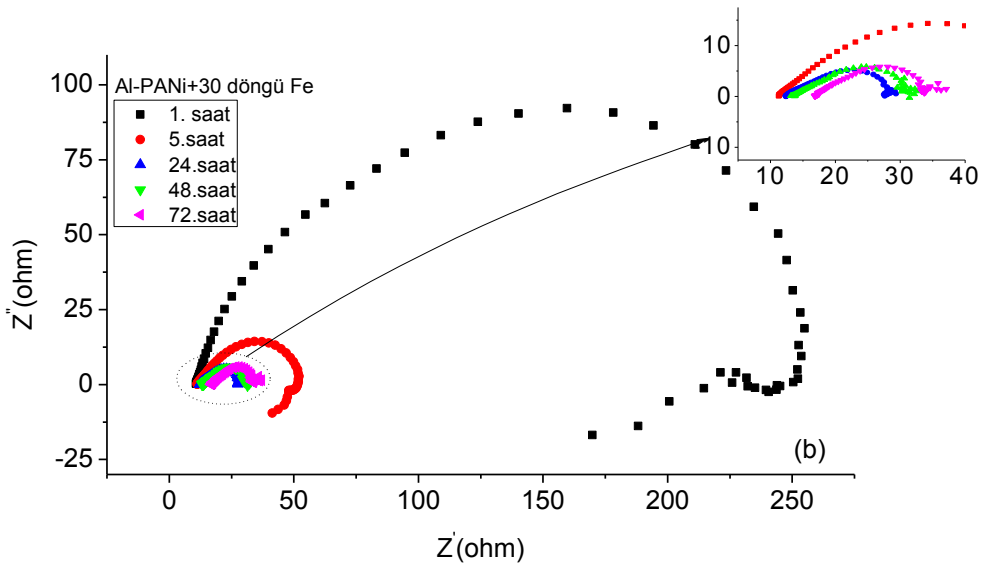
5.2.4.4. Al|PANi|Fe kompozitleri için empedans ölçüm sonuçları

PANi | Fe kaplanmış alüminyumun 0,1 M HCl' deki Nyquist eğrileri ise Şekil 5.34a ve b' de verilmiştir. 10 ve 30 döngü katkılama ile elde edilen demir kaplamalar için R_p değerleri, kaplanmamış alüminyuma göre yüksek, PANi kaplı alüminyuma göre ise daha düşüktür. Kaplamaların korozif ortamda kalma süreleri arttıkça, polarizasyon direncide azalmaktadır (Şekil 5.34a ve b, Tablo 5.11).

Katkılanan demir miktarının artmasıyla birlikte polarizasyon direncinde azalma gözlenmiştir. Bu azalma metal katkılanmış polimer çözeltisinden geçen korozif çözeltinin, kaplamanın alüminyuma sağladığı bariyer etkisini azaltmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 5. 34: PANi | Fe (10 döngü) ve b) PANi | Fe (30 döngü) kaplı alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisinde farklı daldırma süreleri için Nyquist eğrileri.



Şekil 5.34 (Devam): PANi | Fe (10 döngü) ve b) PANi | Fe (30 döngü) kaplı alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisinde farklı daldırma süreleri için Nyquist eğrileri.

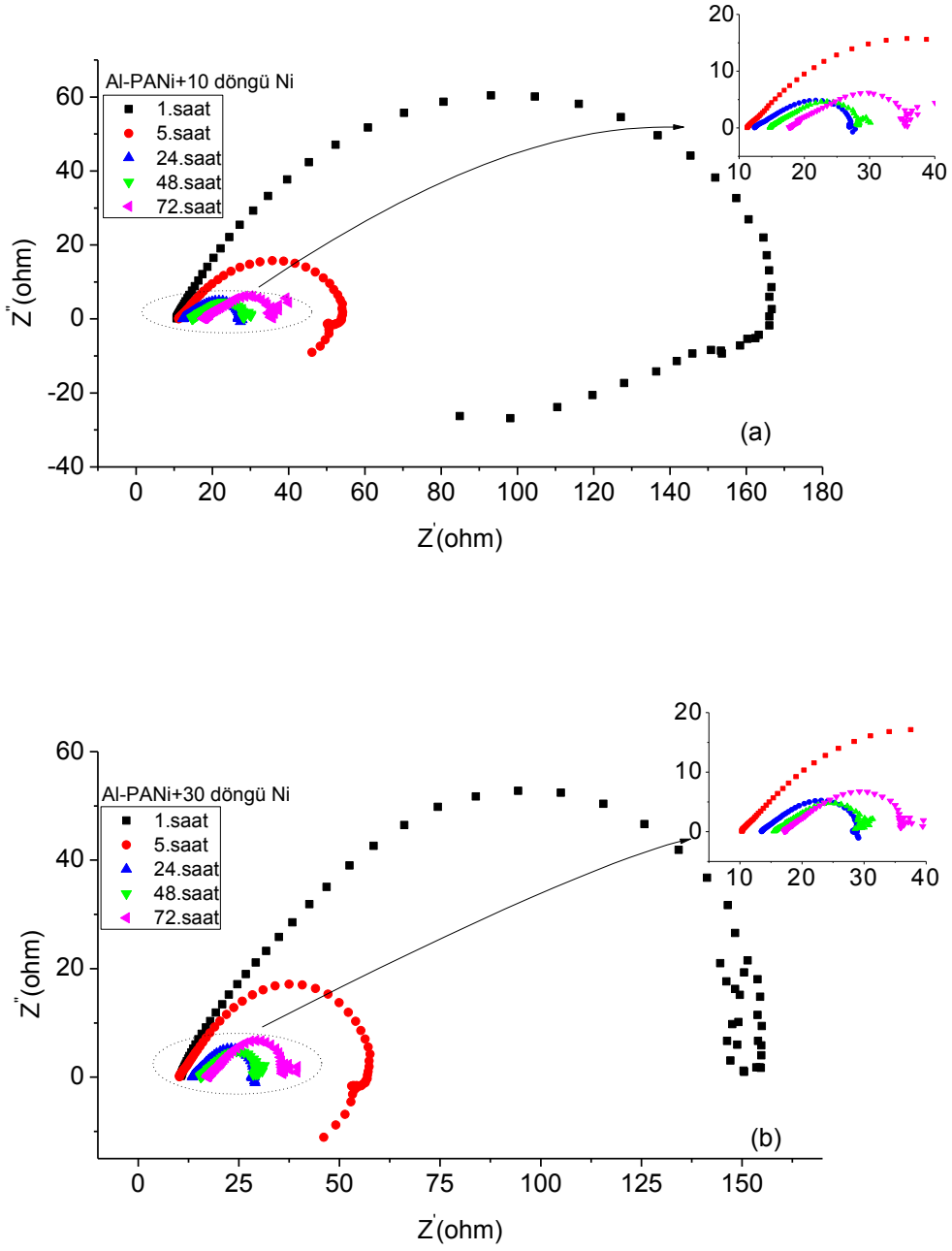
Tablo 5. 11: Alüminyum ve PANi, PANi | Fe (10 ve 30 döngü) kaplı alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisinde farklı daldırma süreleri için elektrokimyasal empedans parametreleri.

	Rp(Ω)	***Rs(Ω)***	***Q(Ss^{-n})***	***n***	***R_1(Ω)***	***L(Ω)***	***R_2(Ω)***
Al							
1.saat	197,79	13,5	5,42 10^{-5}	0,8836	72,09	568	125,7
5.saat	43,43	11,03	65,05 10^{-6}	0,7544			
24.saat	15,99	12,52	2,114 10^{-3}	0,7836			
48.saat	20,32	15,69	3,093 10^{-3}	0,7637			
72.saat	22,56	17,28	3,930 10^{-3}	0,7514			
	Rp(Ω)	***Rs(Ω)***	***Q(Ss^{-n})***	***n***	***R_1(Ω)***	***L(Ω)***	***R_2(Ω)***
Al | PANi							
1.saat	1083,6	10,44	2,77 10^{-5}	0,8	183,6	1653	900
5.saat	69,66	11,70	300,7 10^{-6}	0,8211			
24.saat	14,98	12,54	3,544 10^{-3}	0,6663			
48.saat	18,34	14,51	5,697 10^{-3}	0,6012			
72.saat	23,28	16,21	3,399 10^{-3}	0,7117			
Al | PANi-Fe(10 döngü)							
1.saat	293,9	11,26	13,24 10^{-5}	0,761	241,3	16,75	52,6
5.saat	97,56	12,52	263,2 10^{-6}	0,8119			
24.saat	21,96	11,93	1,957 10^{-3}	0,709			
48.saat	21,58	13,87	4,887 10^{-3}	0,6004			
72.saat	25,41	15,42	5,331 10^{-3}	0,5821			
Al | PANi-Fe(30 döngü)							
1.saat	255,79	10,69	10,43 10^{-5}	0,7689	210,4	31,11	45,39
5.saat	41,48	11,58	520,7 10^{-6}	0,7686			
24.saat	16,71	12,56	2,883 10^{-3}	0,7083			
48.saat	18,62	13,69	3,866 10^{-3}	0,6999			
72.saat	17,57	17,15	4,948 10^{-3}	0,7204			

5.2.4.5. Al|PANi|Ni kompozitleri için empedans ölçüm sonuçları

Şekil 5.35a ve b' de PANi│Ni (10 döngü) ve PANi│Ni (30 döngü) kaplı alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisinde farklı daldırma süreleri için Nyquist eğrileri verilmiştir. PANi kaplamalara nikel katkılanması ile birlikte polarizasyon direncinde kaplanmamış alüminyuma göre çok azda olsa bir artış görülmektedir. Nikel katkılama sonunda elde edilen polarizasyon direnci, hem polianilin hem de polianilin'e çinko ve demir katkılanmasıyla oluşturulan kompozit filmler için elde edilen polarizasyon dirençlerine göre oldukça düşüktür. Elde edilen empedans sonuçlarına göre PANi|Ni kompozit filmlerinin alüminyumu korozyona karşı korumada fazla etkili olmadığı belirlenmiştir (Tablo 5.12). Katkılanan nikel miktarının artmasıyla birlikte polarizasyon direnci değeri, kaplanmamış alüminyumun polarizasyon direnci değerine yaklaşmaktadır.

Katkılanan metal katyonlarının, hem 10 hem de 30 döngü sonunda elde edilen polarizasyon direnci PANi kaplamanın polarizasyon direnci ile kıyaslandığında, PANi │ Fe ≅ PANi │ Zn > PANi │ Ni > PANi │ Cu olduğu gözlenmiştir. Katkılanan metal katyonu arttıkça, PANi yüzeyinde oluşan alüminyum-metal katyon galvanik çiftlerinin miktarı artarak, alüminyumun korozyon direncini azaltmaktadır.



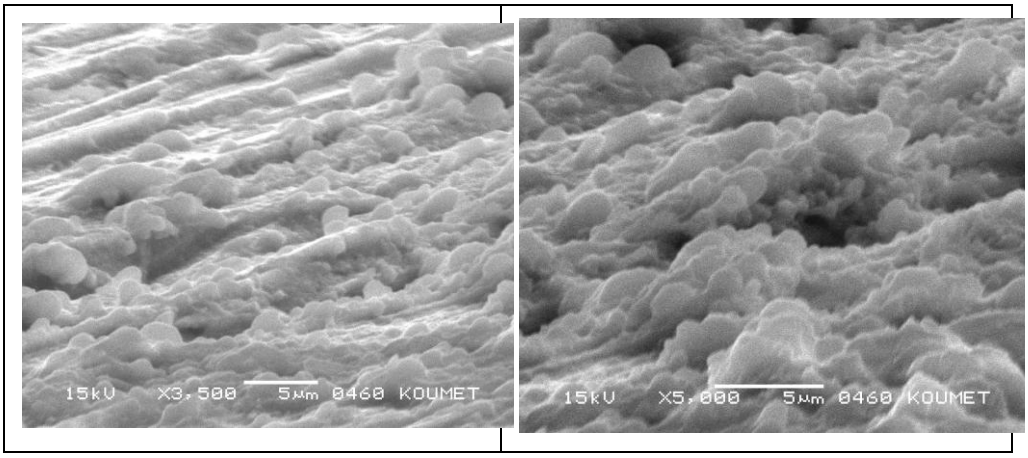
Şekil 5. 35: PANi | Ni (10 döngü) ve b) PANi | Ni (30 döngü) kaplı alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisinde farklı daldırma süreleri için Nyquist eğrileri.

Tablo 5. 12: Alüminyum ve PANi, PANi│Ni (10 ve 30 döngü) kaplı alüminyumun 0,1 M HCl çözeltisinde farklı daldırma süreleri için elektrokimyasal empedans parametreleri.

	Rp(Ω)	***Rs(Ω)***	***Q(Ss^{-n})***	***n***	***R_1(Ω)***	***L(Ω)***	***R_2(Ω)***
Al							
1.saat	197,79	13,5	5,42 10^{-5}	0,8836	72,09	568	125,7
5.saat	43,43	11,03	65,05 10^{-6}	0,7544			
24.saat	15,99	12,52	2,114 10^{-3}	0,7836			
48.saat	20,32	15,69	3,093 10^{-3}	0,7637			
72.saat	22,56	17,28	3,930 10^{-3}	0,7514			
	Rp(Ω)	***Rs(Ω)***	***Q(Ss^{-n})***	***n***	***R_1(Ω)***	***L(Ω)***	***R_2(Ω)***
Al│PANi							
1.saat	1083,6	10,44	2,77 10^{-5}	0,8	183,6	1653	900
5.saat	69,66	11,70	300,7 10^{-6}	0,8211			
24.saat	14,98	12,54	3,544 10^{-3}	0,6663			
48.saat	18,34	14,51	5,697 10^{-3}	0,6012			
72.saat	23,28	16,21	3,399 10^{-3}	0,7117			
Al│PANi-Ni(10 döngü)							
1.saat	205,7	11,1	17,09 10^{-5}	0,8	125,2	367,7	80,5
5.saat	44,30	11,57	64,21 10^{-5}	0,7638			
24.saat	14,72	12,77	3,356 10^{-3}	0,6979			
48.saat	14,39	14,96	4,994 10^{-3}	0,6918			
72.saat	18,79	18,17	5,086 10^{-3}	0,6934			
Al│PANi-Ni(30 döngü)							
1.saat	200,8	10,22	50,71 10^{-5}	0,6227	145,3	5,653	55,5
5.saat	48,20	10,74	50,07 10^{-5}	0,7822			
24.saat	16,02	13,73	2,675 10^{-3}	0,7399			
48.saat	15,11	15,80	5,064 10^{-3}	0,6885			
72.saat	18,91	17,77	3,585 10^{-3}	0,7958			

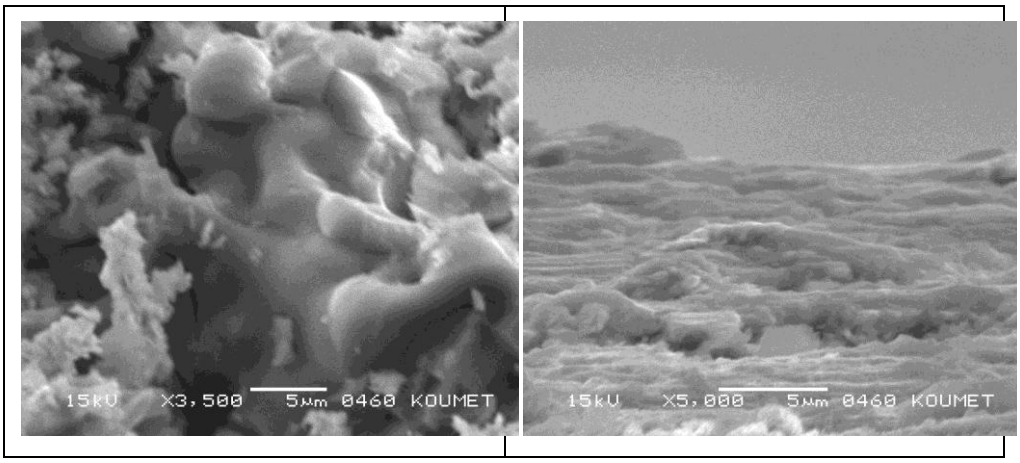
5.2.5. Alüminyum yüzeyinde oluşturulan PANi ve PANi│metal kompozitlerinin SEM çalışmaları

Şekil 5.36'da alüminyum üzerinde dönüşümlü voltametri tekniği ile oluşturulan PANi filmlerinin SEM mikrografları verilmiştir.



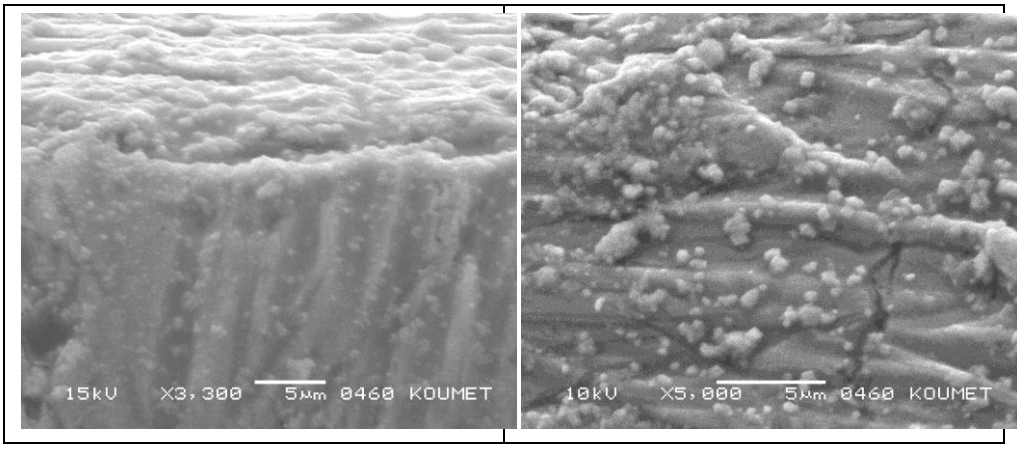
Şekil 5. 36: Alüminyum yüzeyinde kaplanan PANi'nin SEM mikrografları.

Alüminyum üzerinde oluşturulan şeffaf PANi filminde, PANi filminin granüler yapıda olduğu ve bu granül yapının belirli bir düzende olmadığı görülmektedir. Yüzeydeki granüler yapılar dağılım olarak farklı dönüşümler göstermektedir.



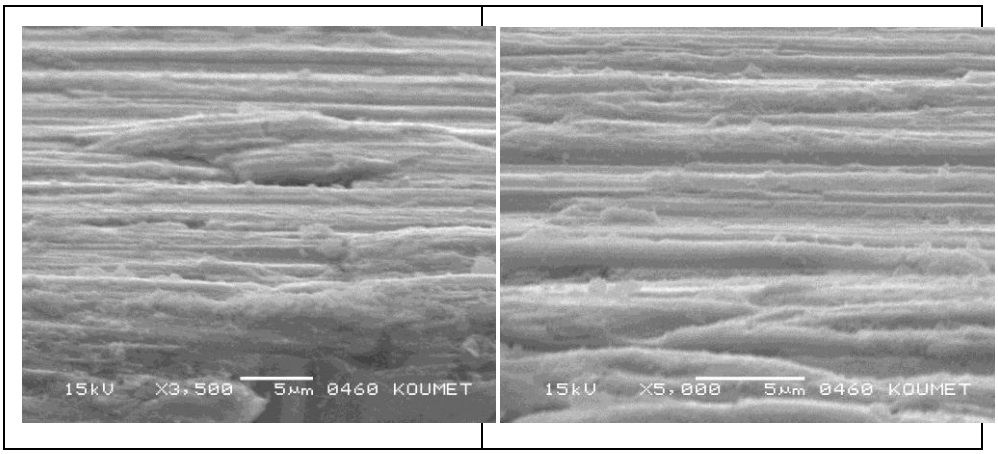
Şekil 5. 37: Alüminyum yüzeyinde kaplanan PANi|Cu kompozit filminin SEM mikrografları.

Alüminyum yüzeyinde oluşturulan PANi|Cu kompozit filmlerinin SEM görüntülerinden granüler yapıların ince film geçişleri ile birbirine bağlanarak tüm yüzeyi kapladığı gözlenmiştir. Yüzeyde açık kontraslı bakır oksit esaslı taneler gözlenmiştir (Şekil 5.37).



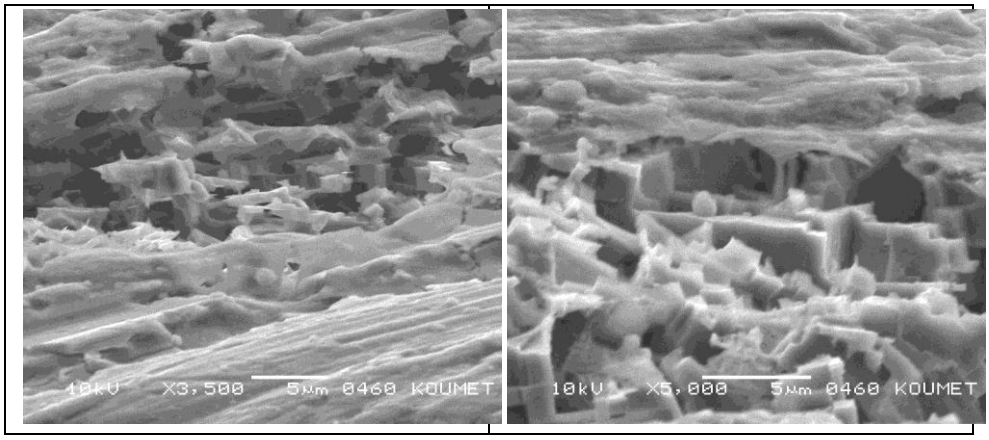
Şekil 5. 38: Alüminyum yüzeyinde kaplanan PANi |Zn kompozit filminin SEM mikrografları.

Şekil 5.38'de alüminyum yüzeyinde oluşturulan PANi tabakanın yüzeyde çinko esaslı kaplama yapısı var olup, tabakanın üst kısmında belirli boyutlarda dağılım gösteren çinko taneleri gözlenmektedir.



Şekil 5. 39: Alüminyum yüzeyinde kaplanan PANi | Fe kompozit filminin SEM mikrografları.

PANi | Fe kompozit filminin SEM mikrograflarından demir tabakasının PANi yüzeyini tamamen kapladığı ve yüzeyde herhangi bir granüler yapının mevcut olmadığı belirlenmiştir (Şekil 5.39).

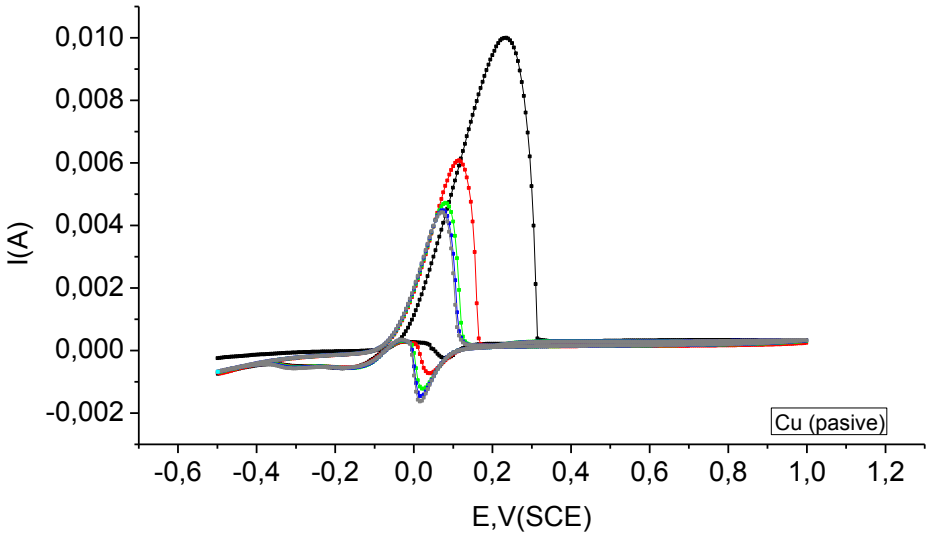


Şekil 5. 40: Alüminyum yüzeyinde kaplanan PANi|Ni kompozit filminin SEM mikrografları.

Şekil 5.40'da gösterilen PANi| Ni kaplamasında, nikel kaplamasının polihedral kristallenme göstermiş olduğu ve tüm yüzeyi kapladığı belirlenmiştir. Yüzeyde ayrışmış tabakalar da gözlenmiştir.

5.3. Bakır Yüzeyinde Polipirol Kaplama Çalışmaları

Asidik ortamda bakırın elektropolimerizasyonu ile ilgili yapılan çalışmalarda temel problem monomerin yükseltgenmesinden önce bakırın yükseltgenmesidir. Bu konuda yapılan çalışmalarda, polimerizasyon işleminden önce bakır yüzeyinin pasive edilmesi ileri sürülmektedir [29, 84]. Bu nedenle bu çalışmada işlem görmemiş bakır yerine pasive edilmiş bakırın sonuçları dikkate alınarak değerlendirme yapılmıştır. Bakır elektrodun ön pasivasyon işlemini gerçekleştirmek amacıyla, 0,1 M okzalik asit çözeltisinde -0,5 ile 1 V potansiyel aralığında ve 20 mV/s tarama hızında 5 döngü olarak elde edilen dönüşümlü voltamogram Şekil 5.41'de verilmiştir.



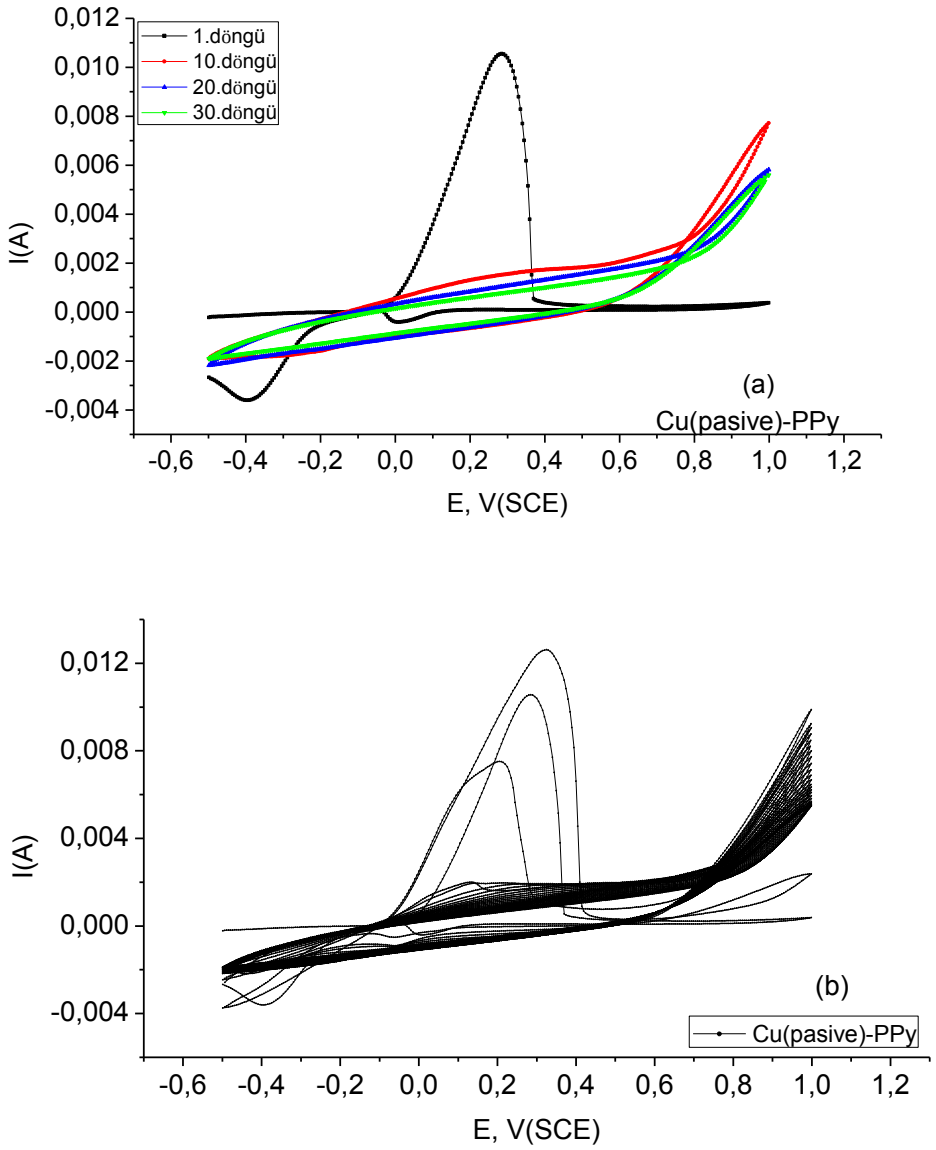
Şekil 5. 41: 0,1 M $H_2C_2O_4$ çözeltisinde Cu elektrot üzerinde yapılan -0,5 ile 1,0V (SCE) arasında 20 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltamogram (5 döngü).

Monomerden bağımsız olarak okzalik asit ortamında bakır elektrot için pasivasyon süresince elde edilen bu voltamogramın, diğer araştırmacılar tarafından elde edilen voltamogram ile aynı olduğu gözlenmiştir. Bu pasivasyon mekanizması, yüzey üzerinde çözünmemiş türlerin oluşumuna dayandırılmaktadır. Bu çözünmemiş türler, bakır oksit, $Cu(O_x)$ ve $Cu(O_x)_2^{2-}$ gibi bakır okzalat türlerini içermektedir [38]. Bu türler, elektrokimyasal polimerizasyon prosesini engellemeksizin metal çözünmesini önleyen ince bir bakır okzalat tabakasının oluşumu ile elektrodun pasivasyonuna sebep olur [29]. Martin dos Santos ve arkadaşları: okzalik asit ortamında yüzeyi değişik potansiyellerde (-1 V'un üzerinde üç farklı potansiyelde) polarize ederek IRRAS (İnfrared Yansımalı Absorpsiyon Spektroskopisi) ile yüzey analizini gerçekleştirmişlerdir. 0,5 ve 0,9 V arasında yüzey polarize edildiğinde spektrumda 1650 cm^{-1} merkezli geniş ve şiddetli bir pik ve ardından 1388, 1321 ve 832 cm^{-1}'de keskin pikler gözlemişlerdir. Cu(I) okzalat($Cu(C_2HO_4)$'ın varlığını gösteren bu pikler sırasıyla νC=O, νC-O, CO salınım titreşim ve δO-C=O eğilme titreşimini göstermiştir. Diğer potansiyellerde polarize edilen yüzeylerin IRRAS analizinden elde edilen spektrumların gürültülü olmasından dolayı, diğer oksit tabakaların varlığını net olarak belirleyememişlerdir [31].

Bakır üzerinde elektrokimyasal yöntemle PPy katkılanmadan önce okzalik asit ortamında bakıra ön pasivasyon işlemi uygulanması, yapışkan ve homojen polipirol filmlerinin oluşumunu sağlamıştır.

Şekil 5.41'den görüldüğü gibi 0,1 M okzalik asit çözeltisi içinde ilk tarama sırasında yaklaşık 0,25 V'ta 10 mA'e kadar artan bir pik akımı gözlenmiştir. -0,1 V ile 0,4 V arasındaki yükseltgenme piki bakırın çözündüğünü göstermektedir. Bir sonraki döngüde 6 mA civarında gözlenen pik akımı ise, yüzeyde çözünmeden kalan bakırın çözündüğünü ortaya koymaktadır. Birinci döngüde gözlenen bakır yükseltgenme pikinin üçüncü döngüden itibaren giderek azalması, bu koruyucu tabakanın daha da kararlı hale geldiğini göstermektedir [31]. Pasivasyon işleminden sonra, oldukça parlak olan bakır yüzeyinin mat bir renk aldığı gözlendi.

Dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak pasive edilmiş bakır üzerinde polipirol filmini hazırlamak için, 0,1 M okzalik asit +0,1 M pirol monomeri çözeltisinde, -0,5 ile 1 V (SCE) potansiyel aralığında ve 20 mV/s tarama hızında 30 döngü tarama yapılmıştır. Bunun sonucunda elektrot yüzeyinde, yapışkan siyah ince polipirol film oluşumu gözlenmiştir (Şekil 5.42).



Şekil 5. 42: a) Cu(pasive) elektrot için 0,1M $H_2C_2O_4$ +0,1M Pirol çözeltisi içerisinde -0,5 ile 1.0V(SCE) arasında dönüşümlü voltamogram (1, 10, 20,30 döngü), b)ardışık çok döngülü voltamogram (30 döngü) tarama hızı 20 mV/s.

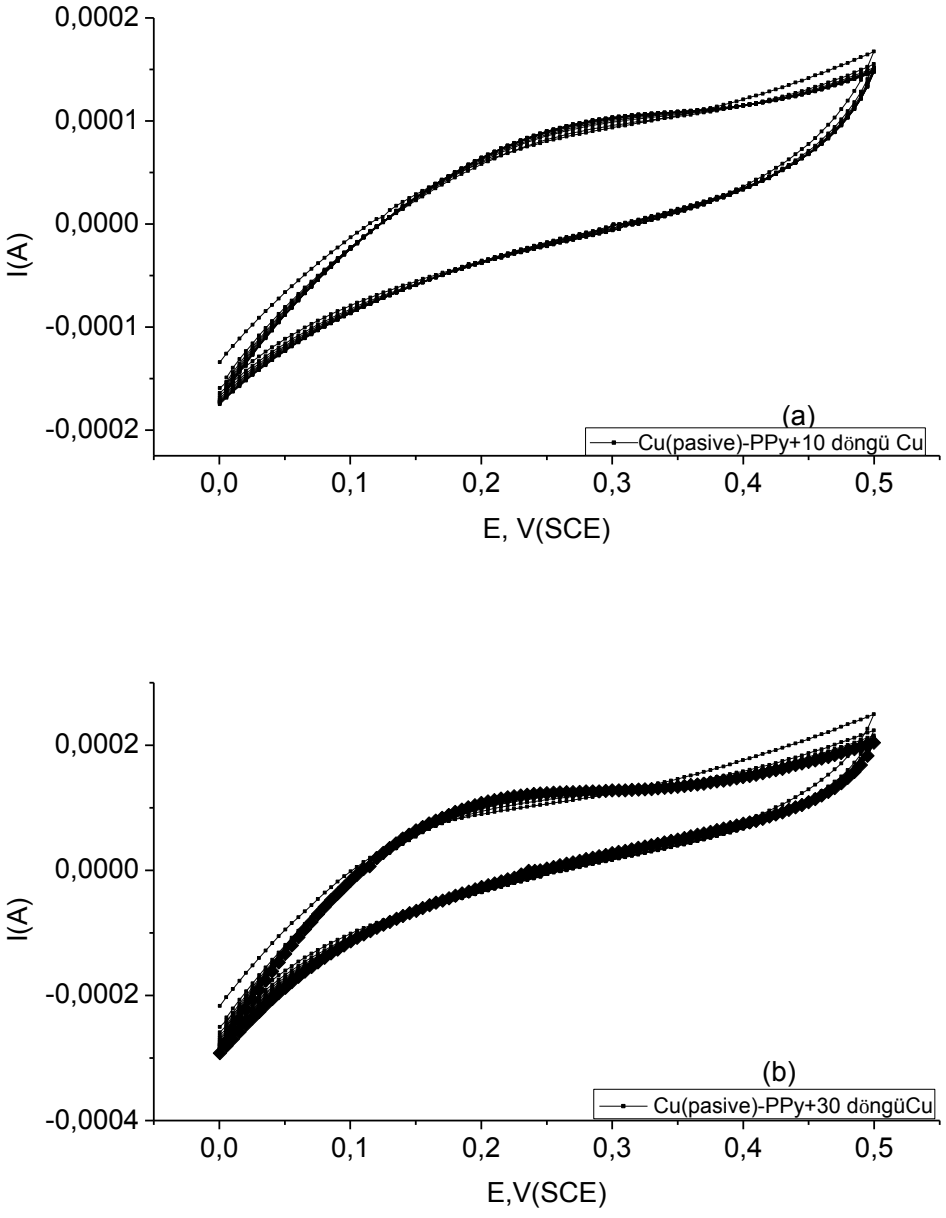
Polipirol'ün yükseltgenme-indirgenmesi sırasında pirol'ün yükseltgenmesinden dolayı, 0,6 V civarındaki I-V eğrilerinde yeni bir tersinmez pik gözlenir. Okzalik asit çözeltisinde, pirol'ün olduğu durumda birinci döngünün şekli, pirol'ün varlığı ile çok az değişmekte, 0,25 V'da bir yükseltgenme piki gözlenmektedir.

Daha sonraki taramalarda, korozyon pikinden sonraki akımın yaklaşık 2 mA'e düşmesi ve 0,6 V'un ilerisinde yavaşça artması, pirol'ün polimerizasyon prosesi ile ilgilidir. İzleyen döngülerde, -0,4 ile 0,5 V arasında pirol'ün yükseltgenme–indirgenme piki görülmektedir. Tarama sayısı arttıkça alüminyum yüzeyinin PPy ile kaplanması sonucu akım değeri 30.tarama sonunda azalmıştır [31].

5.3.1. Bakır elektrot yüzeyinde oluşan PPy tabakasına elektrokimyasal yöntemle farklı metal katyonlarının katkılanması

5.3.1.1. Cu(pasive) │ PPy üzerine bakır katkılanması

Okzalik asit ortamında pasive edilen bakır elektrot, 0,1 M pirol ve 0,1 M okzalik asit ortamında PPy filmi ile kaplandı. Elde edilen film üzerine bakır katkılama işlemi ise, 10^{-2} M $CuCl_2$ çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızında yapılan dönüşümlü voltametri ile 10 ve 30 döngü olarak gerçekleştirildi. Potansiyel aralığı olarak, bakırın indirgenme potansiyelini içine alan 0-0,5 V potansiyel aralığı seçildi (Eşitlik 5.6). PPy kaplı bakır elektrotun 10^{-2} M $CuCl_2$ çözeltisindeki 10 döngü tarama ve 30 döngü tarama sonundaki dönüşümlü voltamogramı Şekil 5.43a ve b'de verilmiştir.

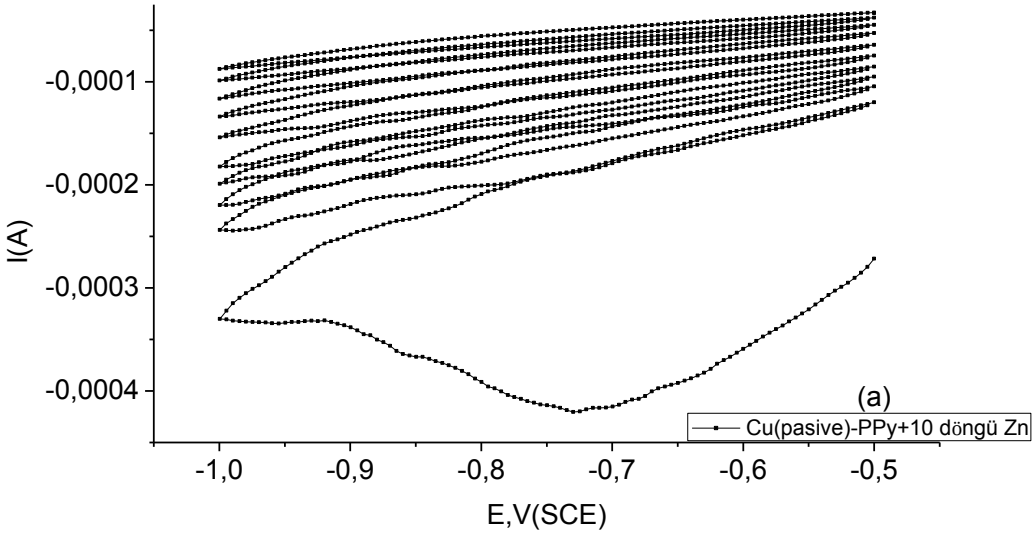


Şekil 5. 43: Cu(pasive) | PPy kaplı elektrodun 10^{-2} M $CuCl_2$ çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramı a) 10 döngü ve b) 30 döngü (tarama hızı 50 mV/s).

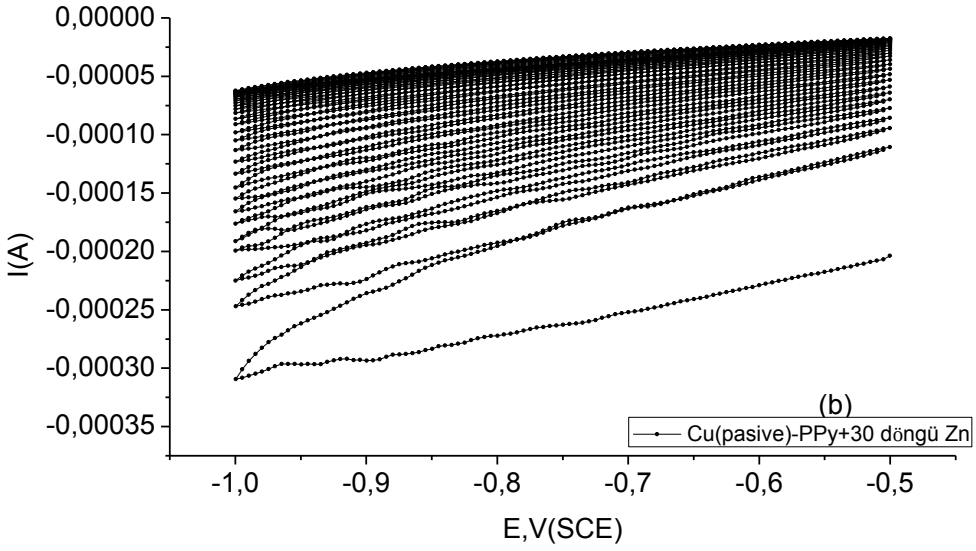
Şekil 5.43a'dan görüldüğü üzere, 0,5 V'a karşılık gelen akım değeri onuncu tarama sonunda 0,16 mA'e, otuzuncu tarama sonunda ise 0,21 mA'e kadar yükselmiştir (Şekil 5.43b). Akımdaki artışa bağlı olarak, bakır elektrot üzerindeki PPy filmine katkılanan bakır miktarı artmıştır.

5.3.1.2. Cu(pasive) │ PPy üzerine çinko katkılanması

Pasive edilen bakır elektrot üzerindeki PPy filminin çinko ile katkılanması, 10^{-2} M $ZnCl_2$ çözeltisinde dönüşümlü voltametri tekniği ile gerçekleştirildi. Ancak, tarama aralığı için çinkonun indirgenme potansiyeline bağlı olarak -0,5 ile -1 V arası seçildi (Eşitlik 5.7). 10^{-2} M $ZnCl_2$ çözeltisinde 10 ve 30 döngü olarak gerçekleştirilen çinko katkılanmasına ait dönüşümlü voltamogram Şekil 5.44a ve b' de görülmektedir.



Şekil 5. 44: Cu(pasive) │ PPy kaplı elektrodun 10^{-2} M $ZnCl_2$ çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramı a) 10 döngü ve b) 30 döngü (tarama hızı 50 mV/s).

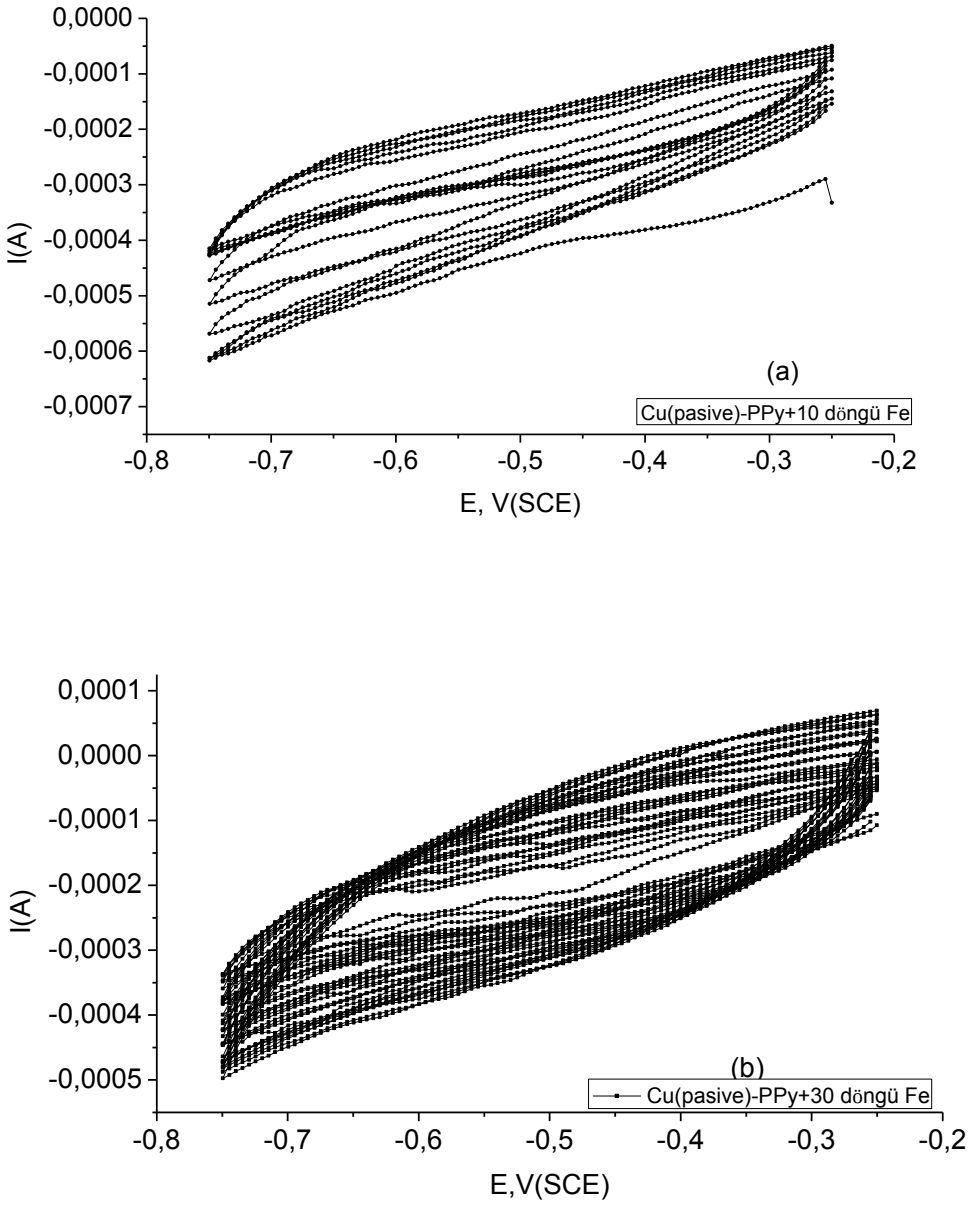


Şekil 5. 44 (Devam): Cu(pasive) │ PPy kaplı elektrodun 10^{-2} M $ZnCl_2$ çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramı a) 10 döngü ve b) 30 döngü (tarama hızı 50 mV/s).

PPy │Zn metal kompozit filmlerini oluşturmak amacıyla, PPy yüzeyine dönüşümlü voltametri yöntemiyle çinko katkılanmasında onuncu döngü sonunda -0,5 V'daki akım değerinin -0,033 mA, otuzuncu döngü sonundaki akım değeri ise -0,015 mA olarak belirlendi. Akım artışı ile birlikte yüzey üzerinde katkılan çinko miktarı artmaktadır (Şekil 5.44a ve b).

5.3.1.3. Cu(pasive) │ PPy üzerine demir katkılanması

10^{-2} M $FeCl_2$ çözeltisinde, PPy kaplanmış bakır yüzeyinde -0,25 ile -0,75 V potansiyel aralığında (Eşitlik 5.8) elde edilen dönüşümlü voltamogram Şekil 5.45a ve b' de verilmiştir.

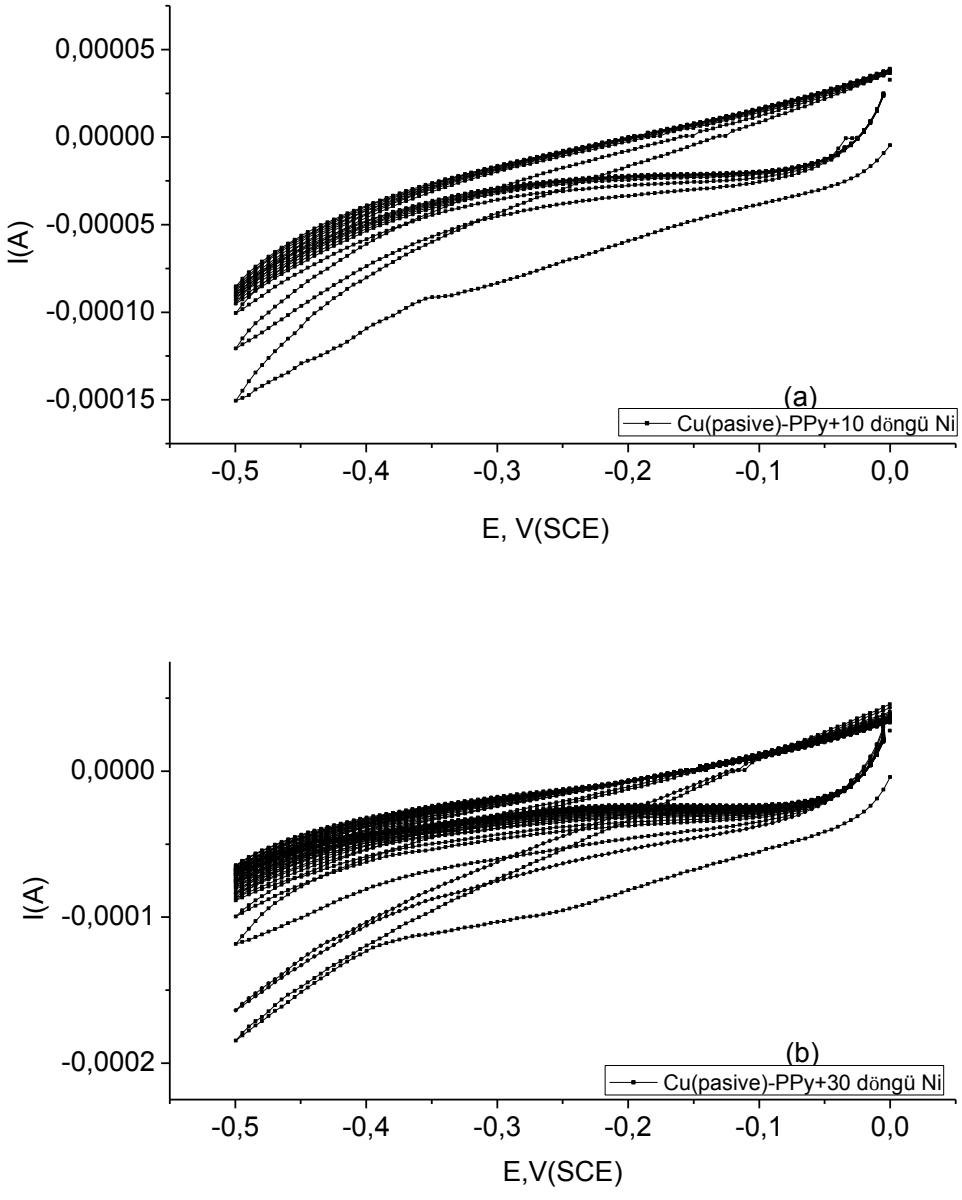


Şekil 5. 45: Cu(pasive) | PPy kaplı elektrodun 10^{-2} M $FeCl_2$ çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramı a) 10 döngü ve b) 30 döngü (tarama hızı 50 mV/s).

PPy kaplamaya demir katkılanması ile dönüşümlü voltamogramda (-0,25 V'ta) onuncu döngü sonunda -0,046 mA olan akım değeri, otuzuncu döngü sonunda -0,071 mA değerine değişim göstermiştir (Şekil 5.45a, b). Artan döngü sayısıyla birlikte PPy yüzeyine katkılanan demir miktarı da artmıştır.

5.3.1.4. Cu(pasive) │ PPy üzerine nikel katkılanması

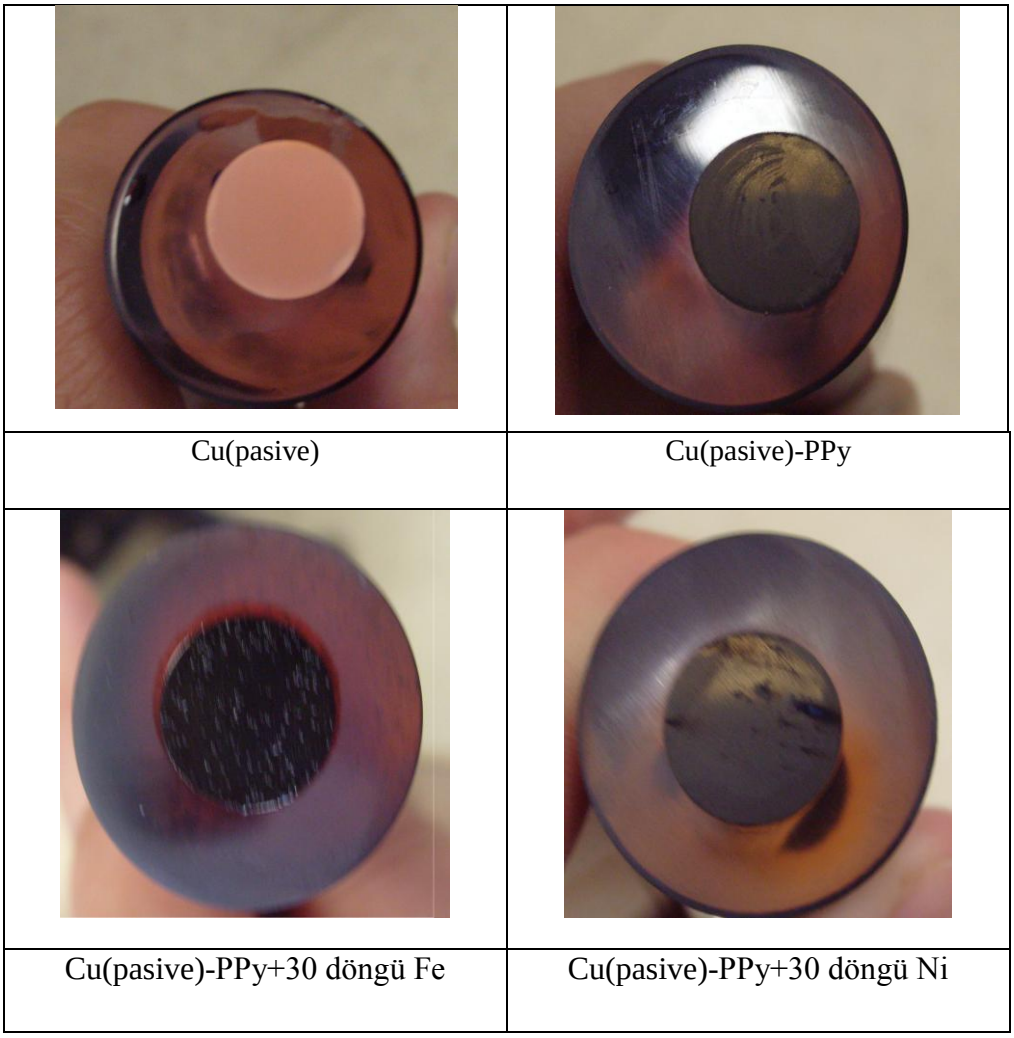
PPy kaplamasının üzerine nikel katkılama işlemi dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak 0 ile -0,5 V potansiyel aralığında 10 ve 30 döngü olarak gerçekleştirildi (Şekil 5.46a ve b, Eşitlik 5.9).



Şekil 5. 46: Cu(pasive) │ PPy kaplı elektrodun 10^{-2} M $NiCl_2$ çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramı a) 10 döngü ve b) 30 döngü (tarama hızı 50 mV/s).

Nikel için elde edilen dönüşümlü voltamogramlarda, tarama sayısı arttıkça akım değeri 0 V'da otuzuncu tarama sonunda -0,047 mA'e kadar çıkmıştır. Artan döngü sayısı ile birlikte katkılanan nikel miktarının arttığı gözlenmiştir.

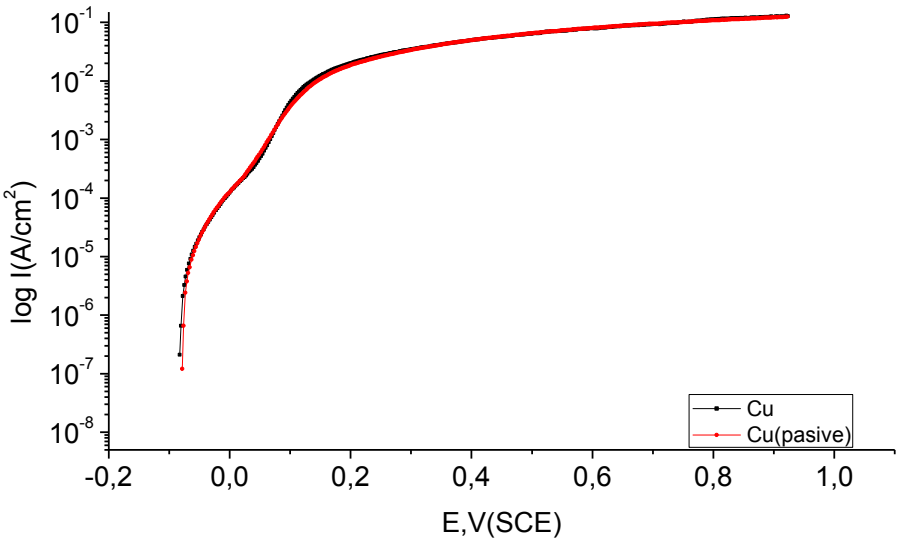
Pasive edilen bakır, PPy ve bazı metal katyonları ile katkılanarak elde edilen PPy-metal kompozit filmlerinin fotoğraf görüntüleri, Şekil 5.47'de gösterilmiştir. Bakır üzerinde oluşturulan PPy ve PPy |metal kompozitlerinin, bakır üzerinde homojen ve oldukça sıkı oldukları görülmektedir.



Şekil 5. 47: Pasive edilmiş bakır ve PPy, PPy |metal kompozit filmleri ile kaplanmış bakır elektrotların görüntüleri.

5.3.2. Pasive edilen bakır üzerinde oluşturulan PPy ve PPy|metal kompozitlerinin anodik polarizasyon ölçüm sonuçları

Okzalik asit ortamında pasivasyon işlemi yapılmayan ve pasivasyon işlemi yapılan bakır için, 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde -0,25 ile 1V arasında elde edilen anodik akım potansiyel eğrileri Şekil 5.48'de verilmiştir. Korozyon potansiyelinden itibaren potansiyel anodik yönde arttırıldıkça, her iki durumdaki bakır elektrot için çözünme hızı artmakta ve birbirine çok yakın davranışlar sergilemektedir. Sırasıyla, pasive edilmeyen ve edilen bakır için korozyon potansiyelleri -78 mV ve -81 mV'tur. Bu durum, pasive edilen bakır üzerindeki bakır okzalat pasif tabakasının düşük koruma sağladığını göstermektedir [29].



Şekil 5. 48: Pasive edilmeyen ve pasive edilen bakır elektrotlar için 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde 1 saat sonunda elde edilen anodik akım potansiyel eğrileri, tarama hızı: 5 mV/s.

Pasivasyon işlemi yapıldıktan sonra PPy ile kaplanan bakır için elde edilen anodik polarizasyon eğrisi Şekil 5.49'da gösterilmiştir. Buradan, korozyon potansiyelinin anodik yönde kayma gösterdiği (-59 mV) ve daha düşük anodik akım yoğunluğuna sahip olduğu net olarak görülmektedir. Bu durum, PPy filminin bakır yüzeyinde bariyer etkisi yaparak, metalin çözünmesini engellediğini göstermektedir.

İletken polimerlerin korozyon koruma mekanizmasının tam olarak açıklanamamasına rağmen, elektroaktif iletken polimerlerin metal'e anodik koruma ve polimer kaplamalara da kararlılık sağladığını öne sürmektedir. Anodik koruma, ilgili elektrolit içerisindeki metalin korozyon potansiyelinin pasif bölgelere taşınmasıyla gerçekleşir [20].

Sülfürik asit çözeltisinde bakırın korozyonu iki anodik reaksiyonla ilerler. Birinci anodik reaksiyonda, Cu_2O filminin oluşumu ve hidrojen iyonlarının difüzyonu gerçekleşir (Eşitlik 5.10). Korozyon prosesindeki ikinci anodik reaksiyon ise Cu_2O çözülerek Cu^{+2} formuna dönüşmesidir (Eşitlik 5.11). Katodik reaksiyon, eşitlik 5.12'de verildiği gibi oksijenin indirgenmesidir (verilen mekanizmada y, polimer filminin katkılama derecesidir) [29].

Anodik reaksiyonlar:

$$2\,Cu + H_2O \rightarrow Cu_2O + 2H^+ + 2\,e^- \quad (5.10)$$

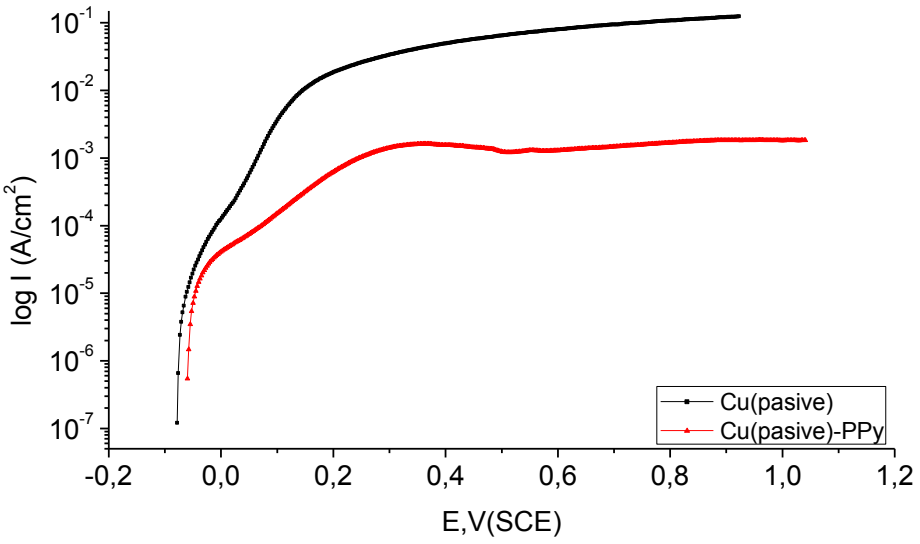
$$Cu_2O + 2H^+ \rightarrow 2Cu^{+2} + H_2O + 2\,e^- \quad (5.11)$$

Katodik reaksiyonlar:

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2\,H_2O \quad (5.12)$$

$$(PPy^{y+}\ yC_2O_4^{2-})_n + 2nye^- \rightarrow (PPy)_n + nyC_2O_4^{2-} \quad (5.13)$$

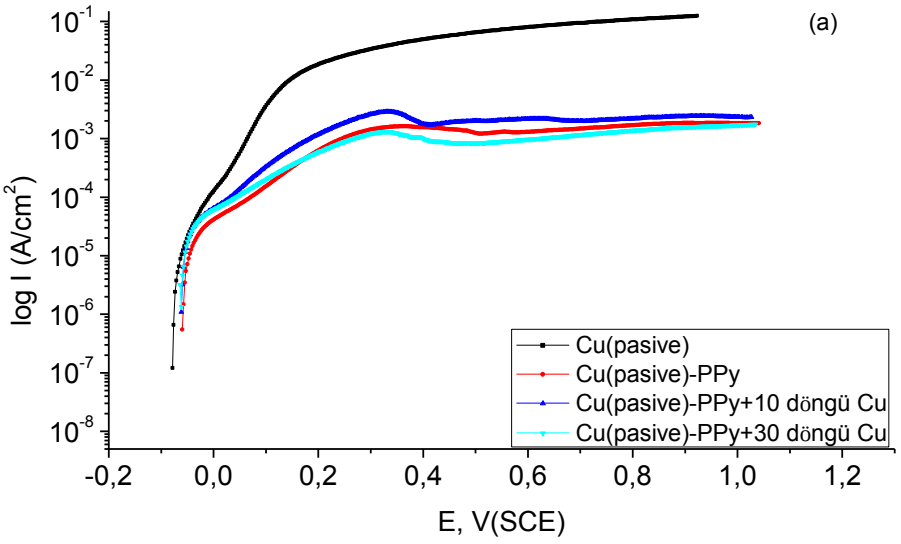
PPy kaplı bakır elektrot korozif çözeltiye daldırıldığında, çözelti ile kaplama arasındaki redoks reaksiyonu sonucunda polimere katkılanan okzalat anyonları oluşur. Oluşan okzalat anyonları ile Cu^{+2} iyonlarının, çözünmeyen bakır okzalat oluşturması sonucunda metal pasivasyona uğrar [85].



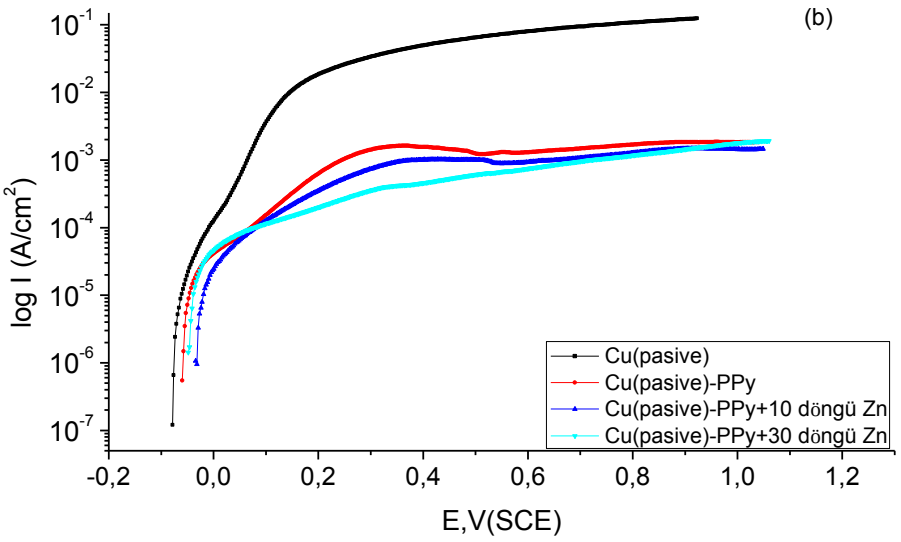
Şekil 5. 49: Pasive edilmiş bakır ve pasive edildikten sonra PPy kaplanmış bakır elektrotlar için 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde 1 saat sonunda elde edilen anodik akım potansiyel eğrileri, tarama hızı: 5 mV/s.

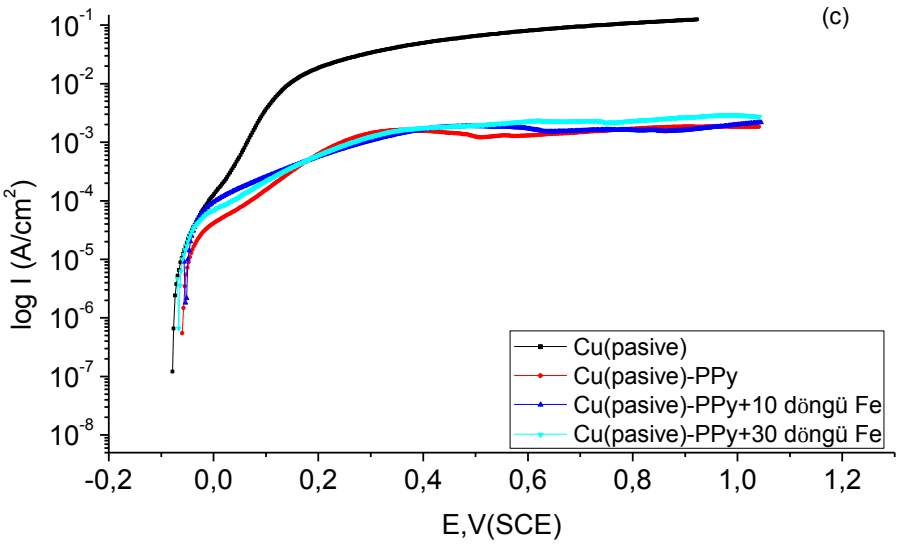
Pasive edilmiş bakır ve pasivasyon yapıldıktan sonra PPy, PPy|Cu, PPy|Zn, PPy|Fe, PPy|Ni (10 ve 30 döngü katkılama yapılarak) bakırın 0,1 M H_2SO_4 çözeltisi içinde -0,25 ile 1V arasında anodik akım potansiyel eğrileri elde edilmiştir (Şekil 5.50a, b, c, d). Bu eğriler incelendiğinde pasive edilen bakır üzerinde oluşturulan PPy ve PPy|metal kompozitlerinin (Cu, Zn, Fe ve Ni) korozyon potansiyellerinin, sadece pasive edilen bakırın korozyon potansiyeline göre oldukça anodik bölgede olduğu gözlenmektedir. Aynı zamanda bu kaplamaların anodik akım yoğunluğu değerleri de kaplanmamış bakıra göre oldukça azalmaktadır. Bu durum, pasive edilen bakır üzerinde oluşturulan tüm kaplamaların bakıra anodik bir koruma sağladığını göstermektedir.

PPy|Cu katkılanmasıyla elde edilen eğriler incelendiğinde (Şekil 5.50a), PPy üzerine 10 döngü Cu katkılandığında korozyon potansiyelinin 10 döngü için -63,6 mV, 30 döngü için -60,7 mV olduğu görülmektedir. Korozyon potansiyeli, hem 10 hem de 30 döngü katkılama için anodik yönde kaymıştır. Anodik akım değerlerinin ise, pasive edilen bakıra göre oldukça düşük olduğu gözlenmiştir. PPy kaplamaya bakır katkılanması arttıkça (artan döngü sayısıyla), akım değerlerindeki azalma artmaktadır.

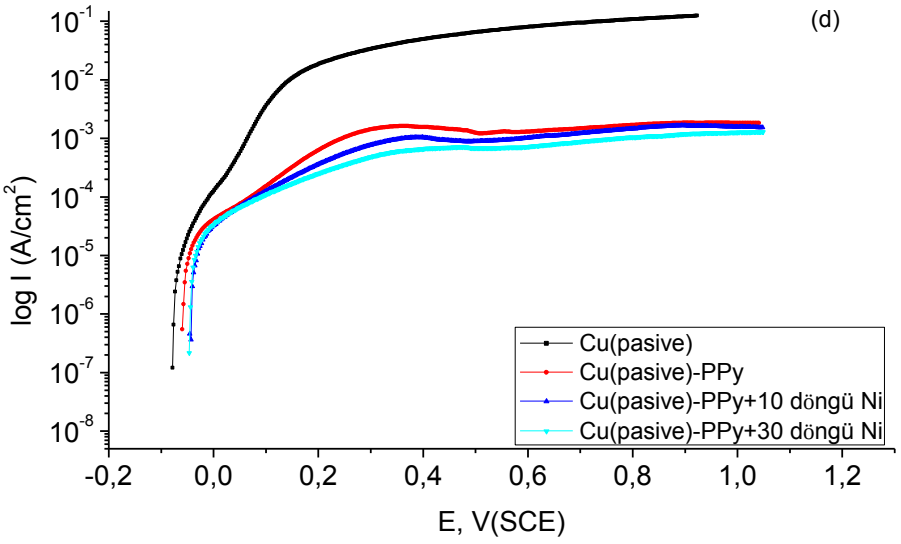


Şekil 5. 50: Pasive edilen bakır, pasive edildikten sonra sırasıyla PPy ve (a) PPy|Cu, (b)PPy|Zn, (c)PPy|Fe ve (d) PPy|Ni kaplanmış bakır için 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde 1 saat sonunda elde edilen anodik akım potansiyel eğrileri, tarama hızı: 5 mV/s.





Şekil 5. 50 (Devam): Pasive edilen bakır, pasive edildikten sonra sırasıyla PPy ve (a) PPy |Cu, (b) PPy |Zn, (c) PPy |Fe ve (d) PPy |Ni kaplanmış bakır için 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde 1 saat sonunda elde edilen anodik akım potansiyel eğrileri, tarama hızı: 5 mV/s.



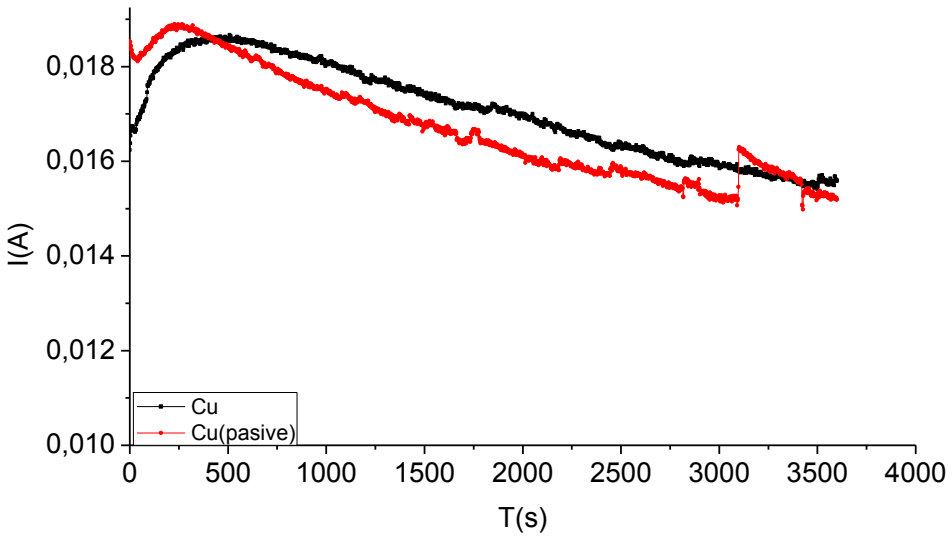
Şekil 5. 50 (Devam): Pasive edilen bakır, pasive edildikten sonra sırasıyla PPy ve (a) PPy |Cu, (b) PPy |Zn, (c) PPy |Fe ve (d) PPy |Ni kaplanmış bakır için 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde 1 saat sonunda elde edilen anodik akım potansiyel eğrileri, tarama hızı: 5 mV/s.

PPy | Zn, PPy | Fe ve PPy | Ni kaplamaları için korozyon potansiyel (Ekor) değerleri, 10 döngü katkılama için sırasıyla -26,4, -49,2 ve -49,2 mV iken, 30 döngü katkılama için -46,5, -63,6 ve -49,2 mV olarak belirlenmiştir. Katkılanan metal katyonlarının artmasıyla (artan döngü sayısıyla), korozyon potansiyelleri negatif yönde kayma göstermektedir. Görüldüğü üzere, bakır üzerinde oluşturulan tüm kaplamalar, korozyon potansiyellerinde değişime sebep olurken aynı zamanda anodik akım değerlerini de önemli ölçüde azaltmaktadır (Şekil 5.50 b,c,d). PPy ve PPy |metal kompozit filmlerinin anodik akım potansiyel eğrileri, bakır yüzeyinde oluşturulan bu kaplamaların bariyer etkisi yaparak bakırın çözünmesini engellemektedir.

PPy üzerine hem 10 hem de 30 döngü metal katkılanması ile oluşturulan PPy|metal kompozitlerinin anodik akım potansiyel eğrilerinden, katyon katkılanmasıyla korozyon potansiyellerinin anodik yönde kaydığı ve akım değerlerinin azaldığı gözlenmektedir. Katkılanan katyon miktarının artmasıyla (artan döngü sayısıyla) anodik akım değerlerindeki azalma artmaktadır. Bakır üzerinde oluşturulan tüm kaplamaların anodik akım değerleri göz önüne alındığında, PPy> PPy|Fe≅PPy|Cu> PPy|Zn≅ PPy|Ni olduğu belirlenmiştir.

5.3.3. Pasive edilen bakır üzerinde oluşturulan PPy ve PPy|metal kompozitlerinin kronoamperometrik ölçüm sonuçları

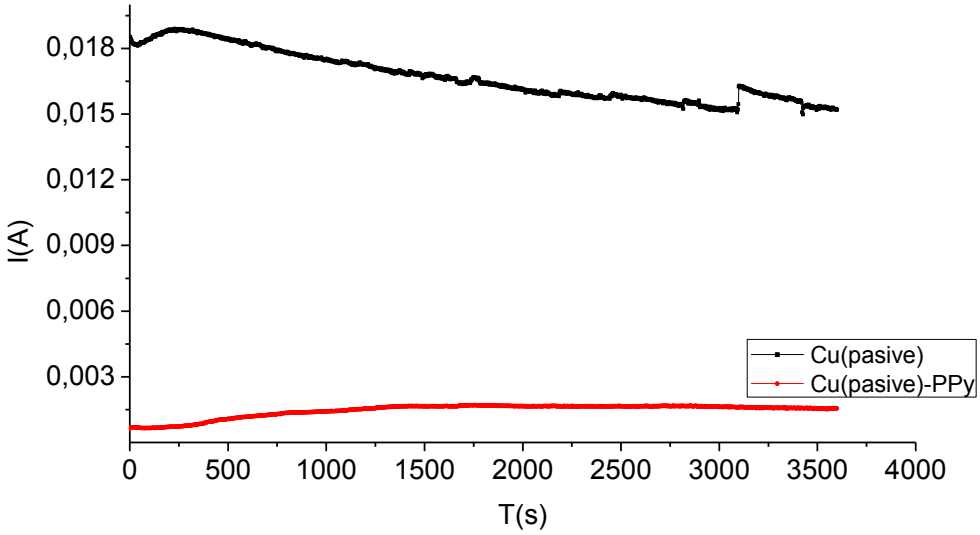
Yüzeyine sadece temizleme işlemi uygulanan bakır ve 0,1 M okzalik asit içerisinde pasivasyon işlemi gerçekleştirilen bakır elektrot için 0,1 M H_2SO_4 çözeltisi içinde 0,25 V'luk sabit potansiyelde 1saat süreyle akımın zamanla değişimi incelendi (Şekil 5.51).



Şekil 5. 51: Pasive edilmeyen ve pasive edilen bakır elektrotlara ait akım-zaman grafiği (0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde).

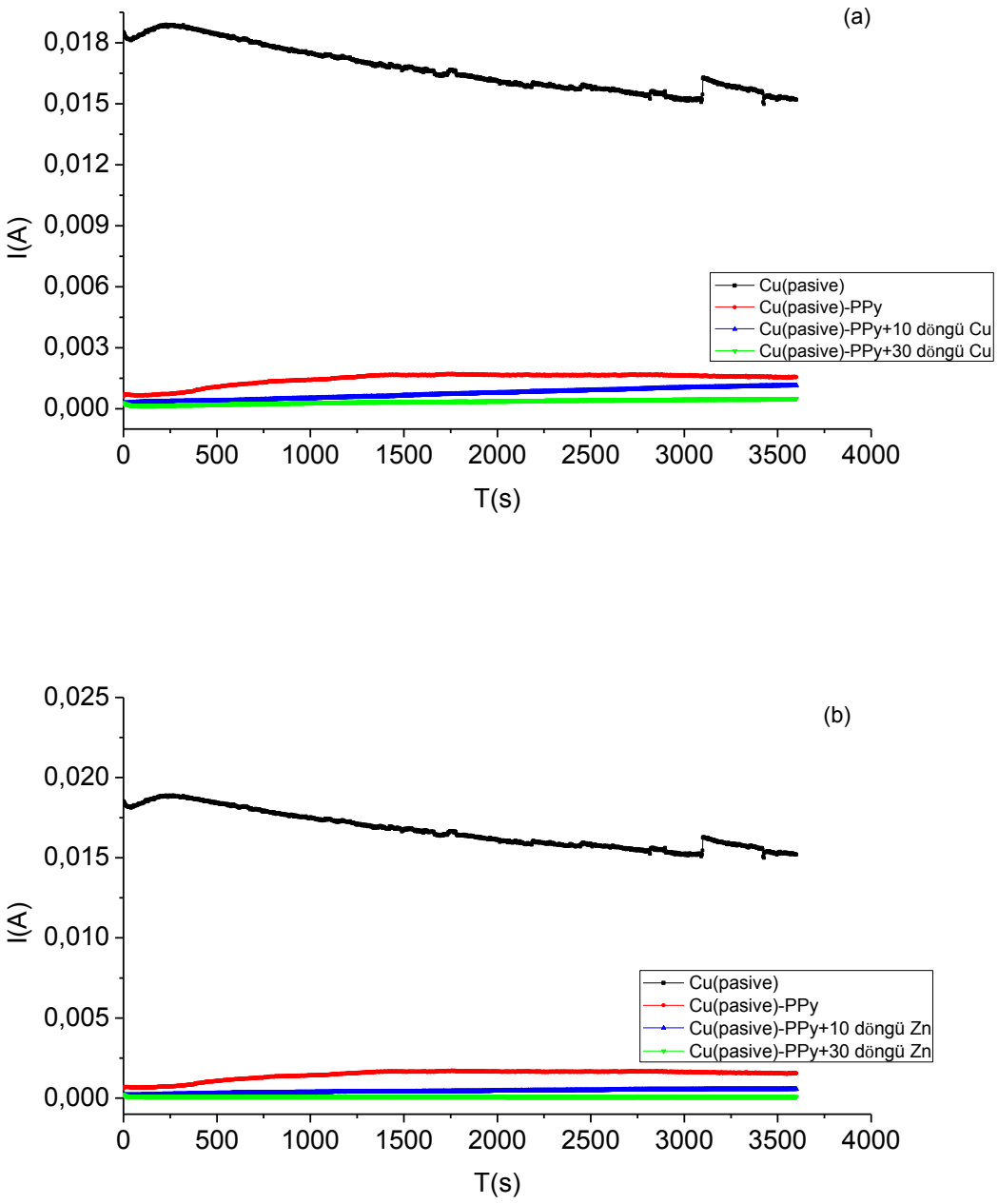
Şekil 5.51’ de görüldüğü üzere, pasivasyon işemi uygulanmadan önce ve pasivasyon işleminden sonra başlangıçta elde edilen akım değerleri sırasıyla, 16 mA ve 18 mA’dir. 200 s sonunda bu değerler birbirine yaklaşarak 3600 s sonunda sırasıyla 15 mA ve 15,2 mA değerlerine inmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, pasive edilmeyen ve edilen bakırın akım-zaman eğrileri birbirine oldukça yakındır. Akım-zaman eğrilerindeki değişim çok fazla olmadığından yüzeyin kararlı olduğu düşünülmektedir.

Pasive edilen bakır ve pasivasyon işleminden sonra PPy kaplanmış bakır için elde edilen akım-zaman değişimi Şekil 5.52’de verilmiştir. PPy kaplı bakır için akım, 0,5 mA’den bir saatin sonunda 1,3 mA değerine kaymıştır. PPy kaplı bakır için elde edilen akım-zaman grafiğinden, PPy kaplamanın oldukça kararlı olduğu ve pasive edilen bakıra göre daha düşük akım değerine sahip olduğu gözlenmiştir.

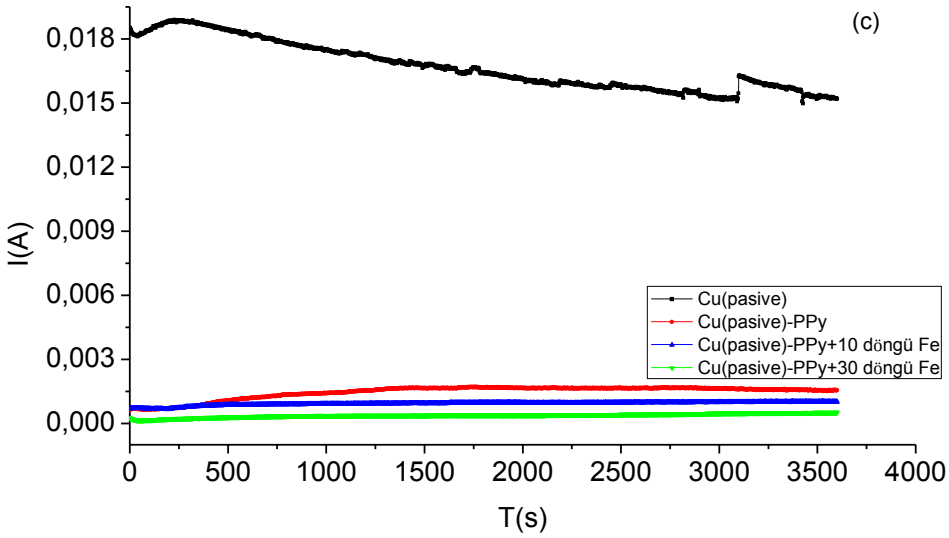


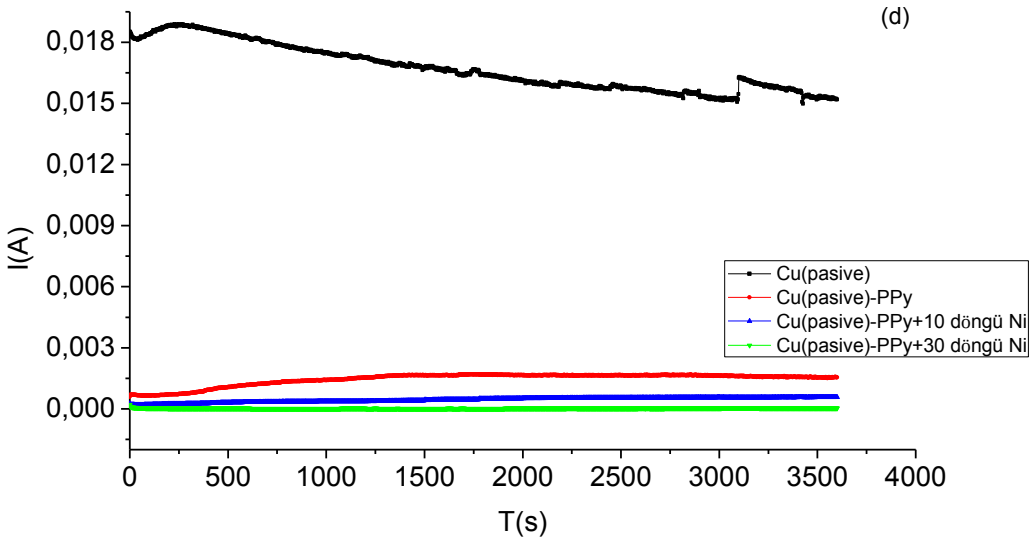
Şekil 5. 52: Pasive edilmiş bakır ve pasive edildikten sonra PPy kaplanmış bakır elektrota ait akım-zaman değişimi.

Pasive edilen bakır, PPy, PPy | Cu, PPy | Zn, PPy | Fe ve PPy | Ni kaplı bakır elektrot için 0,1 M H_2SO_4 çözeltisi içinde +0,25 V’luk sabit potansiyelde 1saat süreyle akımın zamanla değişimi incelendi (Şekil 5.53a, b, c, d).



Şekil 5. 53: Pasive edilen bakır, pasive edildikten sonra sırasıyla PPy ve (a) PPy |Cu, (b) PPy |Zn, (c) PPy |Fe ve (d) PPy |Ni kaplanmış bakır elektrotlara ait akım-zaman değişimi.





Şekil 5. 53 (Devam): Pasive edilen bakır, pasive edildikten sonra sırasıyla PPy ve (a) PPy|Cu, (b) PPy|Zn, (c) PPy|Fe ve (d) PPy|Ni kaplanmış bakır elektrotlara ait akım-zaman değişimi.

PPy|Cu katkılanmasıyla elde edilen eğriler incelendiğinde (Şekil 5.53a), akım değerinde 10 döngü için 0,267 mA'den 1,15 mA'e ve 30 döngü için 0,232 mA'den 0,49 mA'e bir artış söz konusudur.

1 saatin sonunda gözlenen bu artış, korozif ortamda bulunan kaplama yüzeyindeki bozulmalardan kaynaklanmaktadır. Kaplamalardaki bu bozulmaya rağmen, kaplamanın kararlı olduğu belirlenmiştir. PPy | Cu kaplamalar için akım değerleri, hem pasive edilmiş bakır hem de PPy kaplı bakıra göre daha düşüktür. 30 döngü bakır ile katkılanmış polimerik kompozit filmlerdeki akım değerleri azalmıştır (Şekil 5.53a).

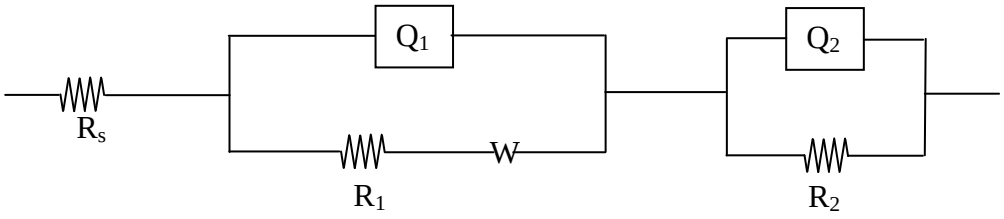
PPy | Zn, PPy | Fe ve PPy | Ni kaplamaları için söz konusu akım değerleri, 10 döngü katkılama için sırasıyla 0,2 mA'den 0,57 mA'e, 0,72 mA'den 1,02 mA'e ve 0,21 mA'den 0,58 mA'e kaymıştır. 30 döngü çinko, demir ve nikel katkılama için akım değerleri ise sırasıyla, 0,19 mA'den 0,082 mA'e, 0,22 mA'den 0,5 mA'e ve 0,1 mA'den 0,029 mA'e bir değişim göstermektedir. 10 ve 30 döngü kaplamalarda elde edilen eğrilerde akımda görülen çok küçük artışlar, korozif ortamdaki kaplama yüzeyinde oluşan bozulmalardan kaynaklanmaktadır (Şekil 5.53b, c, d).

Elde edilen akım-zaman eğrileri göz önüne alındığında, PPy, PPy |Cu, PPy |Zn, PPy |Fe ve PPy |Ni kaplamaları için akım değerleri pasive edilen bakıra göre daha düşük akım değerine sahiptir. PPy üzerine bakır, çinko, demir ve nikel kaplamalarda döngü sayısındaki artışla (katyon katkılama miktarının artmasıyla), akım değerlerindeki azalma artmıştır. Bakır üzerinde oluşturulan PPy ve PPy | metal kompozitlerinin akım-zaman eğrilerinden elde edilen kaplamaların oldukça kararlı olduğu gözlenmiştir.

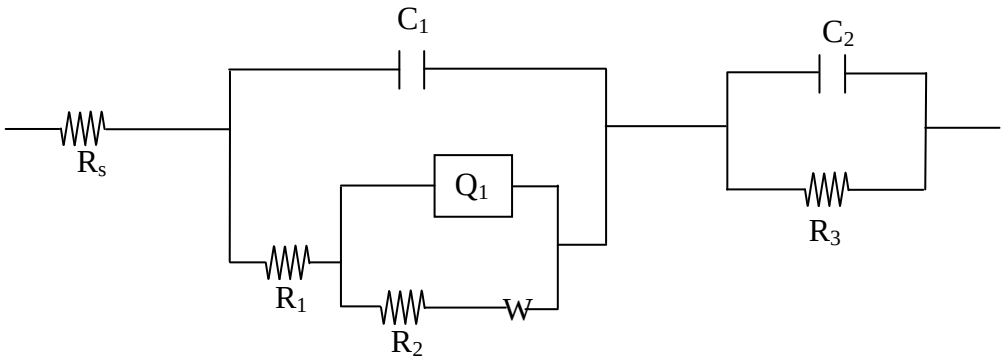
PPy üzerine hem 10 hem de 30 döngü metal katkılanmasıyla elde edilen PPy |metal kompozitlerinin akım-zaman eğrilerinden, katyon katkılama işleminin akım değerlerini azalttığı görülmektedir. Katkılanan katyon miktarının artmasıyla (artan döngü sayısıyla), akım değerlerindeki azalma artmaktadır. Bakır üzerinde oluşturulan tüm kaplamaların akım değerleri göz önüne alındığında, PPy> PPy |Fe≅PPy |Cu> PPy |Zn≅ PPy |Ni olduğu belirlenmiştir.

5.3.4. Pasive edilen bakır üzerinde oluşturulan PPy ve PPy|metal kompozitlerinin AC empedans ölçümleri sonuçları

Pasive edilen bakır, PPy, PPy|Cu, PPy|Zn, PPy|Fe ve PPy|Ni kaplanmış bakırın 0,1 M H_2SO_4 ortamına maruz bırakıldıkları andan itibaren farklı daldırma süreleri (0, 1, 5, 24, 48 ve 72 saat) sonrasında AC empedans ölçümleri gerçekleştirilerek Nyquist diyagramları elde edilmiştir. Pasive edilen bakır için Şekil 5.54 (a)'daki eşdeğer devre kullanılmıştır. Cu/O_x elektrotlar için eşdeğer devrede (R(Q(RW))(QR)), R_s çözelti direncini, R_1 metalin yük transfer direncini, R_2 pasif tabaka filminin (Cu_2O) direncini verir. Sistemin polarizasyon direnci $R_p=R_1+R_2$ 'den hesaplanır. Q ise sabit faz elementini (CPE) göstermektedir. n ise elektrokimyasal tepkimede elektrot/çözelti ara yüzeyinde alınıp verilen elektron sayısıdır. Burada n, 0 ile 1 arasında değer almaktadır.



(a)



(b)

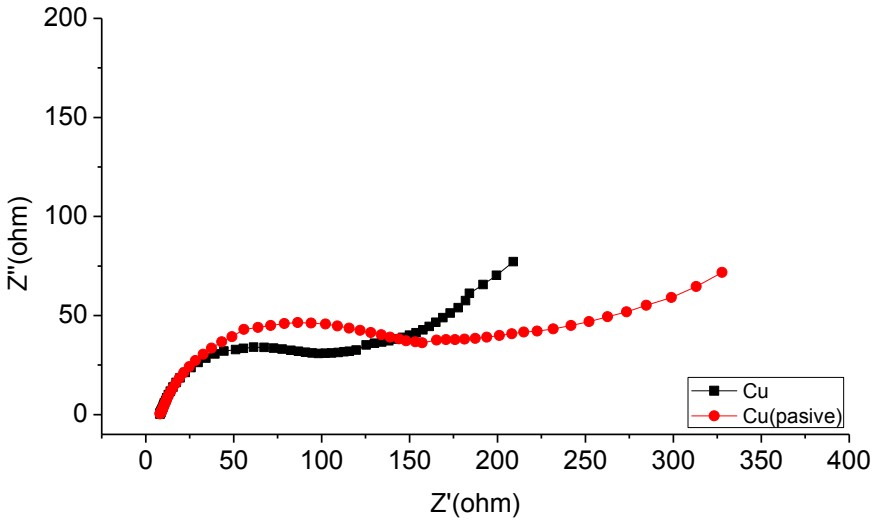
Şekil 5. 54: Empedans eğrileri için eşdeğer devre modeli.

Yüksek frekans bölgesindeki elementler korozyon prosesinin başlangıç adımı (Cu_2O filminin oluşumu ve hidrojen iyonlarının difüzyonu) ile ilgilidir ve düşük frekans bölgesindeki elementler ise korozyon prosesinin ikinci adımı (Cu_2O filminin çözünmesi gibi) ile ilişkilidir [29].

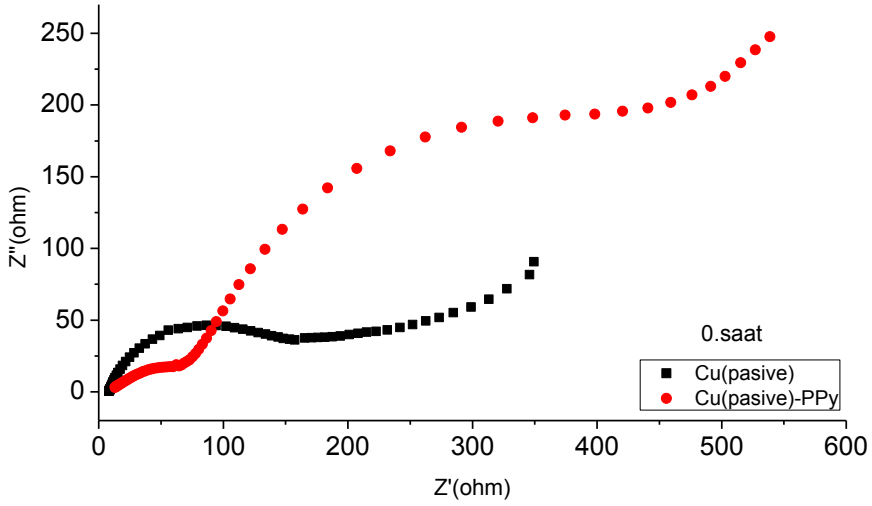
Şekil 5.54 (b)'de ise pasive edilen bakır üzerindeki PPy kaplamaların ve PPy|metal kompozit filmleri (Cu, Zn, Fe ve Ni) için elde edilen Nyquist eğrilerinin fit edilmesinde kullanılmıştır. Bu eşdeğer devrede R_s elektrolitin direncini, R_1 çözelti/PPy (veya PPy|metal kompozitlerin) yük transfer direncini veya kaplamaların gözenek direncini, R_2 metalin yük transfer direncini, R_3 korozyon süresince Cu_2O film oluşum direncini gösterir. C_1; PPy (veya PPy|metal kompozitleri) / çözelti ara yüzeyindeki kapasitörü, C_2; metal/çözelti ara yüzeyindeki kapasitörü belirtir. Q_1, Cu_2O/çözelti ara yüzeyindeki sabit faz elementidir ve W ise difüzlenmiş çözülebilir türlerin Warburg empedansıdır. Sistemin polarizasyon direnci $R_p=R_1+R_2+R_3$ 'den hesaplanır. Pasive edilen bakır ve pasive edilen bakır üzerinde oluşturulan tüm kaplamaların Nyquist eğrilerinin fit edilmesi Z simpWin 3.21 ile gerçekleştirilmiştir.

5.3.4.1. Kaplanmamış ve PPy kaplı bakır elektrot için empedans sonuçları

Pasivasyon işlemi yapılmayan ve 0,1 M okzalik asit çözeltisinde pasivasyon işlemi gerçekleştirilen bakır elektrotun 0,1 M H_2SO_4 çözeltisine daldırıldıktan hemen sonra elde edilen Nyquist diyagramları Şekil 5.55 'de verilmiştir. Pasifleştirilmiş bakır ile pasivasyon işlemi yapılmayan bakırın direnci arasında çok fazla fark olmaması, polimer filminin koruma etkilerinin pasif tabakadan değil, tamamen kaplanan filmin yapısından kaynaklandığını göstermektedir [85].



Şekil 5. 55: Pasive edilmeyen ve 0,1 M okzalik asitte pasivasyon işlemi gerçekleştirilen bakırın 0,1 M H_2SO_4 çözeltisine daldırmanın hemen ardından elde edilen Nyquist eğrileri.



Şekil 5. 56: Pasive edilen bakır ve pasive edildikten sonra PPy ile kaplanan bakırın 0,1 M H_2SO_4 çözeltisine daldırmanın hemen ardından elde edilen Nyquist eğrilerinin karşılaştırılmalı grafiği.

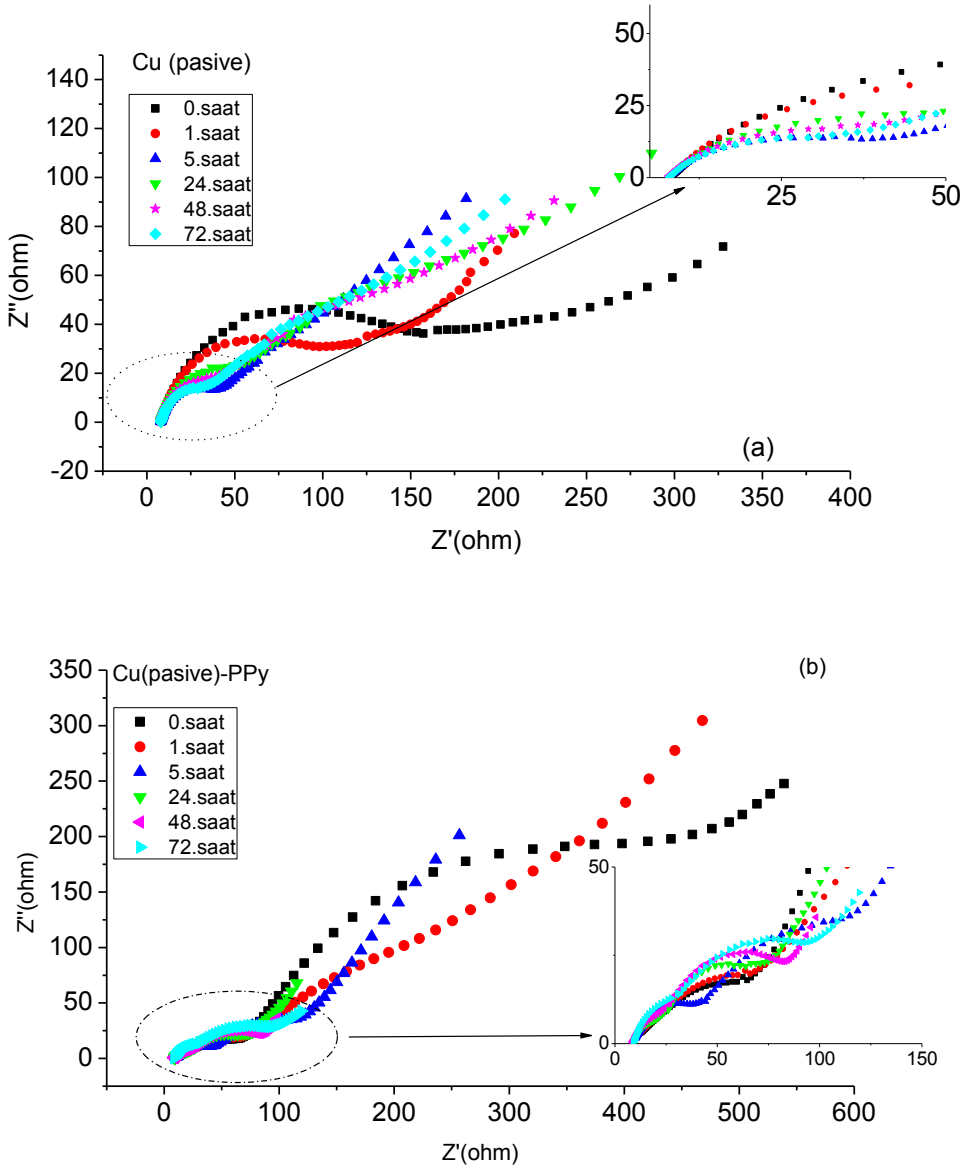
Şekil 5.56'da pasive edilen bakır ve PPy kaplı bakırın korozif çözeltiye daldırıldıktan sonra elde edilen Nyquist eğrileri verilmiştir. Pasive edilen bakır ve PPy kaplı bakırın korozif çözeltideki daldırma süresine bağlı Nyquist eğrileri sırasıyla Şekil 5.57a ve b' de, bu eğrilere ait elektrokimyasal parametreler ise Tablo 5.13'de gösterilmiştir.

Pasive edilen bakır ve pasive edildikten sonra PPy ile kaplanan bakırın 0,1 M H_2SO_4 çözeltisine daldırıldıktan hemen sonra elde edilen eğrilerden polarizasyon direnci değeri sırasıyla 318,1 ve 544,61 Ω olarak bulunmuştur. Daldırma süresinin artmasıyla birlikte polarizasyon direnci değerlerindeki azalma eğilimi giderek artmıştır. 72. Saatin sonunda bu değerler sırasıyla 182,46 ve 79,145 Ω'a kadar düşmüştür. Pasive edilen bakırın Nyquist eğrilerinde gözlenen warburg empedansı, korozyon sonucu oluşan ürünlerin difüzyonundan kaynaklanmaktadır.

Tablo 5. 13: Pasive edilen bakır ve PPy kaplı bakırın 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı daldırma süreleri için elektrokimyasal empedans parametreleri.

Cu (Pasive)	**Rs(Ω)**	**$Q_1(Ss^{-n})$**	**n(0<n<1)**	**R_1(Ω)**	**$W(Ss^{-1/2})$**	**$Q_2(Ss^{-n})$**	**n**	**R_2(Ω)**	**Rp(Ω)**
0.saat	8,066	$1,63\ 10^{-4}$	0,7563	119,7	0,06114	$70,66\ 10^{-4}$	0,5131	198,4	318,1
1.saat	8,044	$27,48\ 10^{-4}$	0,5865	89,35	0,02905	$1,234\ 10^{-4}$	0,8233	64,84	154,19
5.saat	7,72	$75,62\ 10^{-4}$	0,4768	159,4	0,01788	$1,439\ 10^{-4}$	0,84	24,98	184,38
24.saat	7,795	$3,94310^{-3}$	0,5486	230,6	0,02238	$0,17710^{-3}$	0,8242	36,35	266,95
48.saat	7,537	$0,16710^{-3}$	0,856	26,17	0,02906	$5,208\ 10^{-3}$	0,5308	136,2	162,37
72.saat	7,735	$5,097\ 10^{-3}$	0,5305	161,6	0,02364	$0,208\ 10^{-3}$	0,854	20,86	182,46

Cu (Pasive)|PPy	**Rs(Ω)**	**C_1(F)**	**R_1(Ω)**	**$Q_1(Ss^{-n})$**	**n(0<n<1)**	**R_2(Ω)**	**$W(Ss^{-1/2})$**	**C_2(F)**	**R_3(Ω)**	**Rp(Ω)**
0.saat	13,72	$1,35\ 10^{-5}$	34,11	$19,32\ 10^{-4}$	0,68	497,8	0,01443	$1,3\ 10^{-6}$	12,7	544,61
1.saat	13,09	$1,82\ 10^{-5}$	40,45	$12,34\ 10^{-4}$	0,8	133,5	0,00814	$1,84\ 10^{-6}$	14,29	188,24
5.saat	8,702	$2,78\ 10^{-7}$	1,359	$2,427\ 10^{-4}$	0,59	41,61	0,01484	$133,410^{-5}$	36,4	79,369
24.saat	9,051	$2,82\ 10^{-5}$	10,17	$1,688\ 10^{-3}$	0,69	52,89	0,04256	$1,09\ 10^{-5}$	1,958	65,018
48.saat	8,83	$5,62\ 10^{-5}$	14,49	$1,443\ 10^{-3}$	0,8	50,02	0,07202	$1,97\ 10^{-5}$	3,33	67,84
72.saat	9,251	$5,92\ 10^{-5}$	21,13	$1,477\ 10^{-3}$	0,8	54,02	0,05593	$2,64\ 10^{-5}$	3,995	79,145



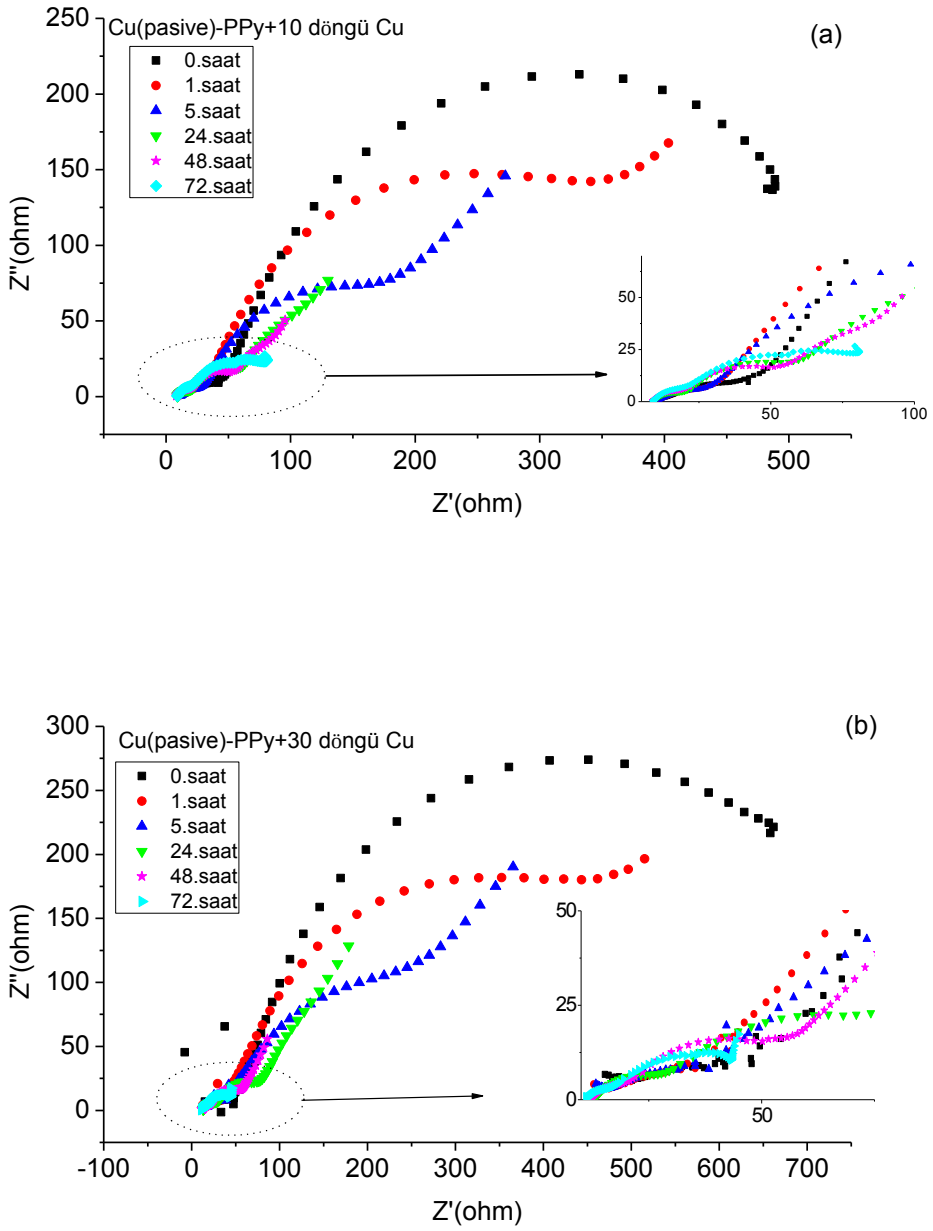
Şekil 5. 57: a) Pasive edilen bakır ve b) PPy kaplı bakırın 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı süreleri için Nyquist eğrileri.

Daldırma süresinin artmasıyla birlikte PPy kaplanmış bakırın empedans değerlerinin azalması, PPy'nin gözenekli yapısının su geçirme özelliğine sahip olması ve korozif türlerin metal yüzeyine taşınmasıyla açıklanabilir. Bu nedenle, bakır yüzeyinde oluşan PPy filmindeki şişme, bariyer etkisinin azalmasını ortaya koymaktadır [86].

5.3.4.2. Cu(pasive)|PPy|Cu kompozitleri için empedans ölçüm sonuçları

Şekil 5.58a ve b' de pasive edilmiş bakır üzerinde oluşturulan PPy│Cu (10 döngü) ve PPy│Cu (30 döngü) kompozit filmlerinin 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı daldırma süreleri için Nyquist eğrileri verilmiştir. Bu eğrilere ait elektrokimyasal parametreler ise Tablo 5.14'de gösterilmiştir. PPy │ Cu kompozit filmlerinin, korozif ortama daldırılır daldırılmaz elde edilen Nyquist eğrilerinden bulunan polarizasyon direnci 10 döngü katkılama için 517,7Ω, 30 döngü katkılama için ise 832,62 Ω dur. Bu değerlerin, sadece PPy kaplamaya göre büyük olması, bakır katkılanmasının PPy filminin bariyer etkisini arttırmasıyla açıklanabilir. Daldırma süresinin artmasıyla birlikte, kaplamaların polarizasyon direnci önemli ölçüde azalmaktadır. Bu durum, katkılanan bakırın PPy yüzeyini tamamen kapatmadığı ve geçirgen PPy filminden çözeltideki korozif türlerin metal yüzeyine taşınmasıyla açıklanabilir.

PPy|Cu kompozit filmlerinin Nyquist eğrilerinden, katkılanan bakır miktarının artmasıyla polarizasyon direnci değerlerinin sadece pasive edilen bakır ve PPy ile kaplanan bakır için elde edilen polarizasyon direncine göre yüksek değerlere sahip olduğu belirlenmiştir. PPy tabakasına katkılanan bakır miktarının artmasıyla (artan döngü sayısıyla), elde edilen kompozit kaplamanın kaplama direncinde artma gözlenmiştir. Bu durum polipirol yüzeyinde oluşturulan bakır kaplamanın PPy'ye ek bir bariyer etkisi sağlamasıyla açıklanabilir.



Şekil 5. 58: Pasive edilmiş bakır üzerinde oluşturulan PPy | Cu (10 döngü) ve b) PPy | Cu (30 döngü) kompozit filmlerinin 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı daldırma süreleri için Nyquist eğrileri.

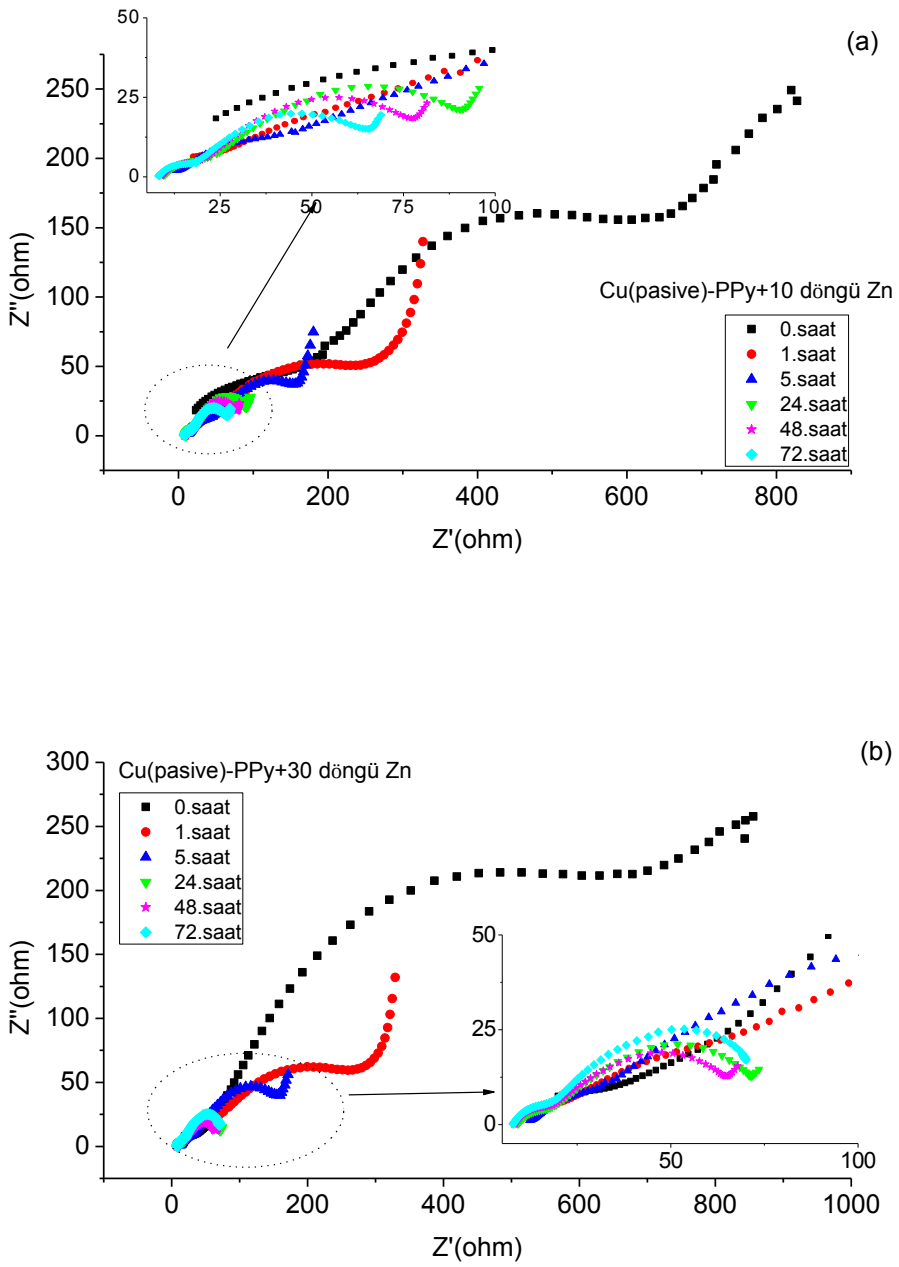
Tablo 5. 14: Pasive edilmiş bakır üzerinde oluşturulan PPy | Cu (10 döngü) ve PPy | Cu (30 döngü) kompozit filmlerinin 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı daldırma süreleri için elektrokimyasal empedans parametreleri.

Cu (Pasive) | PPy | Cu (10 Döngü)	**Rs(Ω)**	**C_1(F)**	**R_1(Ω)**	**$Q_1(Ss^{-n})$**	**n(0<n<1)**	**R_2(Ω)**	**$W(Ss^{-1/2})$**	**C_2(F)**	**R_3(Ω)**	**Rp(Ω)**
0.saat	14,13	$2,87\ 10^{-5}$	20,6	$19,2\ 10^{-4}$	0,8	487,6	0,03416	$2,64\ 10^{-6}$	9,501	517,701
1.saat	11,7	$4,73\ 10^{-5}$	12,31	$29,66\ 10^{-4}$	0,745	369,7	0,02526	$5,5310^{-6}$	5,444	387,454
5.saat	11,43	$3,71\ 10^{-5}$	11,12	$30,32\ 10^{-4}$	0,719	170,9	0,02155	$5,31\ 10^{-6}$	4,618	186,638
24.saat	9,305	$3,33\ 10^{-5}$	8,393	$1,949\ 10^{-3}$	0,772	39,72	0,03175	$1,31\ 10^{-5}$	2,1	50,213
48.saat	8,789	$3,21\ 10^{-5}$	8,041	$2,249\ 10^{-3}$	0,699	40,97	0,04793	$1,60\ 10^{-5}$	1,298	50,309
72.saat	9,558	$3.99\ 10^{-4}$	23,76	$4,203\ 10^{-3}$	0,825	31,41	0,09285	$3,31\ 10^{-5}$	9,733	64,903
Cu (Pasive) | PPy | Cu (30 Döngü)										
0.saat	12,38	$1,00\ 10^{-5}$	21,16	$17,66\ 10^{-4}$	0,687	799,2	0,03362	$2,98\ 10^{-7}$	12,26	832,62
1.saat	9,668	$1,00\ 10^{-5}$	12,38	$28,91\ 10^{-4}$	0,602	683,4	0,05063	$3,21\ 10^{-7}$	6,969	702,749
5.saat	10,15	$1,00\ 10^{-5}$	11,56	$36,1\ 10^{-4}$	0,524	398,2	0,01757	$3,29\ 10^{-7}$	6,98	416,74
24.saat	13,09	$2,19\ 10^{-5}$	12,53	$1,19810^{-3}$	0,792	420,1	0,02213	$8,44\ 10^{-6}$	2,808	435,438
48.saat	12,34	$17,5\ 10^{-5}$	9,251	$1,176\ 10^{-3}$	0,919	23,63	0,05336	$2,25\ 10^{-5}$	4,844	37,725
72.saat	11,09	$4,72\ 10^{-5}$	4,506	$3,803\ 10^{-3}$	0,685	25,58	0,1824	$1,00\ 10^{-5}$	0,9585	31,0445

5.3.4.3. Cu(pasive)|PPy|Zn kompozitleri için empedans ölçüm sonuçları

PPy | Zn (10 döngü) ve PPy | Zn (30 döngü) kompozit filmlerinin 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı daldırma süreleri için Nyquist eğrileri Şekil 5.59a ve b'de ve bu eğrilere ait elektrokimyasal empedans parametreleri de Tablo 5.15'de verilmiştir. Kompozit filmlerin korozif ortama daldırıldıktan hemen sonra ölçülen polarizasyon direnci, 10 döngü çinko katkılama için 1131,473 Ω iken, 30 döngü için 1283,22 Ω'dur. PPy |Zn kompozitlerinin polarizasyon dirençlerinin PPy kaplamalara kıyasla büyük olması, çinkonun PPy'nin bariyer etkisini daha da arttırdığını göstermektedir. Daldırma süresinin artmasıyla polarizasyon direncinde görülen azalma, geçirgen PPy yüzeyinde çinko kaplanmamış alanlardan geçen çözeltinin bakır yüzeyine ulaşarak metalin çözünmesini arttırmasıyla açıklanabilir.

Şekil 5.59a ve b' den görüldüğü gibi, polipirol tabakasına çinko katkılanmasıyla oluşturulan kompozit filmlerin polarizasyon dirençlerinin sadece pasive edilen bakır ve pasive edildikten sonra PPy ile kaplanmış bakır için elde edilen polarizasyon direncinden daha yüksek olduğu gözlenmiştir. PPy yüzeyine katkılanan çinko miktarının artmasıyla polarizasyon direncide artmaktadır. Pasive edilmiş bakırın korozif ortama karşı korunmasında PPy filmi engelleyici bir tabaka gibi davranmaktadır. Çinko katkılanması ise bu bariyer etkiyi güçlendirerek, korozif çözeltinin metal yüzeyi ile temasını engellemektedir.



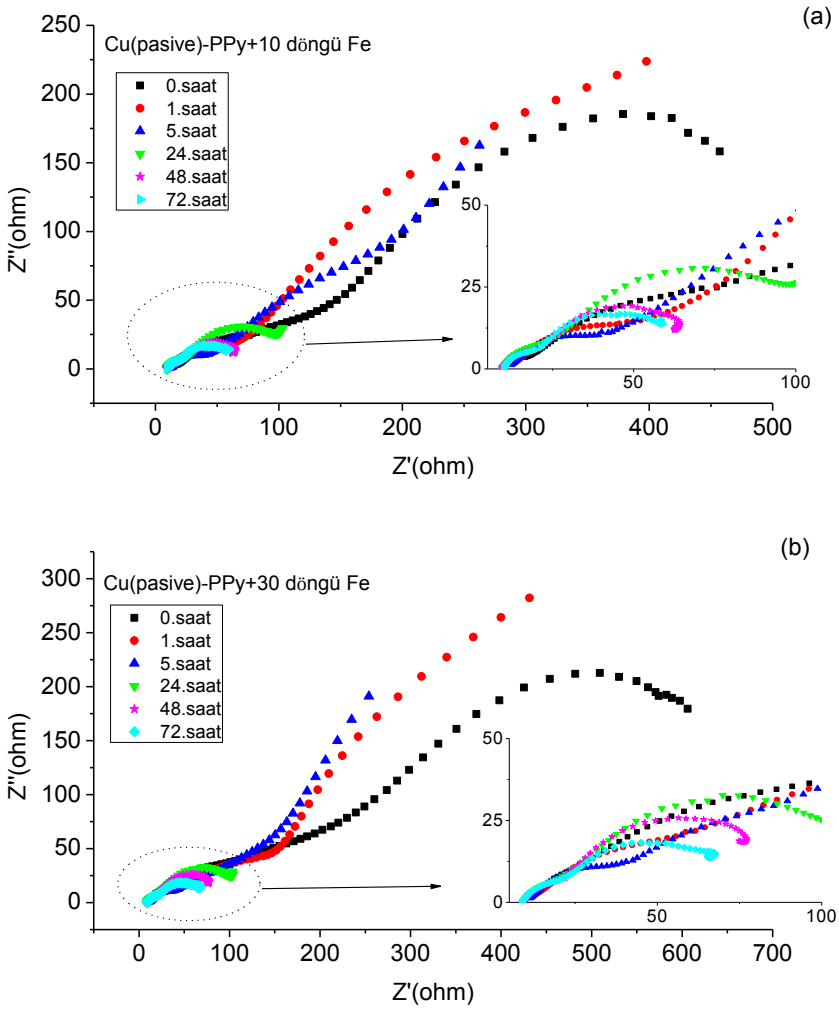
Şekil 5. 59: Pasive edilmiş bakır üzerinde oluşturulan PPy | Zn (10 döngü) ve b) PPy | Zn (30 döngü) kompozit filmlerinin 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı daldırma süreleri için Nyquist eğrileri.

Tablo 5. 15: Pasive edilmiş bakır üzerinde oluşturulan PPy | Zn (10 döngü) ve PPy | Zn (30 döngü) kompozit filmlerinin 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı daldırma süreleri için elektrokimyasal empedans parametreleri.

Cu (Pasive) | PPy | Zn (10 Döngü)	**Rs(Ω)**	**C_1(F)**	**R_1(Ω)**	**$Q_1(Ss^{-n})$**	**n(0<n<1)**	**R_2(Ω)**	**$W(Ss^{-1/2})$**	**C_2(F)**	**R_3(Ω)**	**Rp(Ω)**
0.saat	16,9	$8,18\ 10^{-8}$	29,67	$8,567\ 10^{-4}$	0,31	1092	0,01427	$10,0\ 10^{-6}$	9,803	1131,473
1.saat	9,514	$5,96\ 10^{-8}$	6,681	$9,318\ 10^{-4}$	0,38	235,1	0,02135	$223,5\ 10^{-5}$	27,19	268,971
5.saat	13,83	$3,85\ 10^{-5}$	26,44	$19,46\ 10^{-4}$	0,8	81,33	0,03884	$54,2\ 10^{-5}$	9,068	116,838
24.saat	10,07	$1,46\ 10^{-4}$	11,19	$3,66\ 10^{-3}$	0,8	58,29	0,1047	$1,96\ 10^{-5}$	5,83	75,31
48.saat	9,2	$1,48\ 10^{-4}$	9,012	$4,047\ 10^{-3}$	0,8	50,67	0,1248	$2,49\ 10^{-5}$	4,695	64,377
72.saat	8,991	$23,72\ 10^{-4}$	16,22	$100,0\ 10^{-3}$	0,8	18,46	0,1095	$4,83\ 10^{-5}$	10,29	44,97
Cu (Pasive) | PPy | Zn (30 Döngü)										
0.saat	15,53	$1,62\ 10^{-7}$	11,22	$14,79\ 10^{-4}$	0,37	1089	0,01211	53810^{-6}	183	1283,22
1.saat	17,72	$8,48\ 10^{-6}$	42,67	$4,699\ 10^{-4}$	0,8	157,3	0,02008	$79,5\ 10^{-6}$	14,48	214,45
5.saat	13,21	$1,00\ 10^{-5}$	8,493	$26,2\ 10^{-4}$	0,8	99,95	0,04892	$12,110^{-5}$	16,14	124,583
24.saat	9,02	$8,51\ 10^{-5}$	8,961	$4,56\ 10^{-3}$	0,8	47,37	0,1907	$10,0\ 10^{-4}$	2,294	58,625
48.saat	8,266	$1,71\ 10^{-5}$	0,2302	$8,356\ 10^{-3}$	0,36	37,3	0,1718	$80,44\ 10^{-4}$	22	59,5302
72.saat	7,837	$1,00\ 10^{-5}$	0,7737	$1,62\ 10^{-3}$	0,57	19,63	0,1205	$33,5\ 10^{-4}$	35,39	55,7937

5.3.4.4. Cu(pasive)|PPy|Fe kompozitleri için empedans ölçüm sonuçları

PPy│Fe kompozit filmi ile kaplanmış bakırın 0,1 M H_2SO_4 çözeltisindeki Nyquist eğrileri Şekil 5.60a ve b' de verilmiştir. Demir katkılanmış PPy kompozit filmlerinin polarizasyon dirençleri, 10 döngü demir katkılama için 493,81 Ω iken, 30 döngü demir katkılama için 852,33 Ω olarak belirlenmiştir (Tablo 5.16). Katkılanan demir miktarının artmasıyla polarizasyon direnç değerlerinde artış gözlenmiştir. Daldırma süresinin artmasıyla polarizasyon direnci önemli ölçüde azalmaktadır.



Şekil 5. 60: Pasive edilmiş bakır üzerinde oluşturulan PPy│Fe (10 döngü) ve b) PPy│Fe (30 döngü) kompozit filmlerinin 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı daldırma süreleri için Nyquist eğrileri.

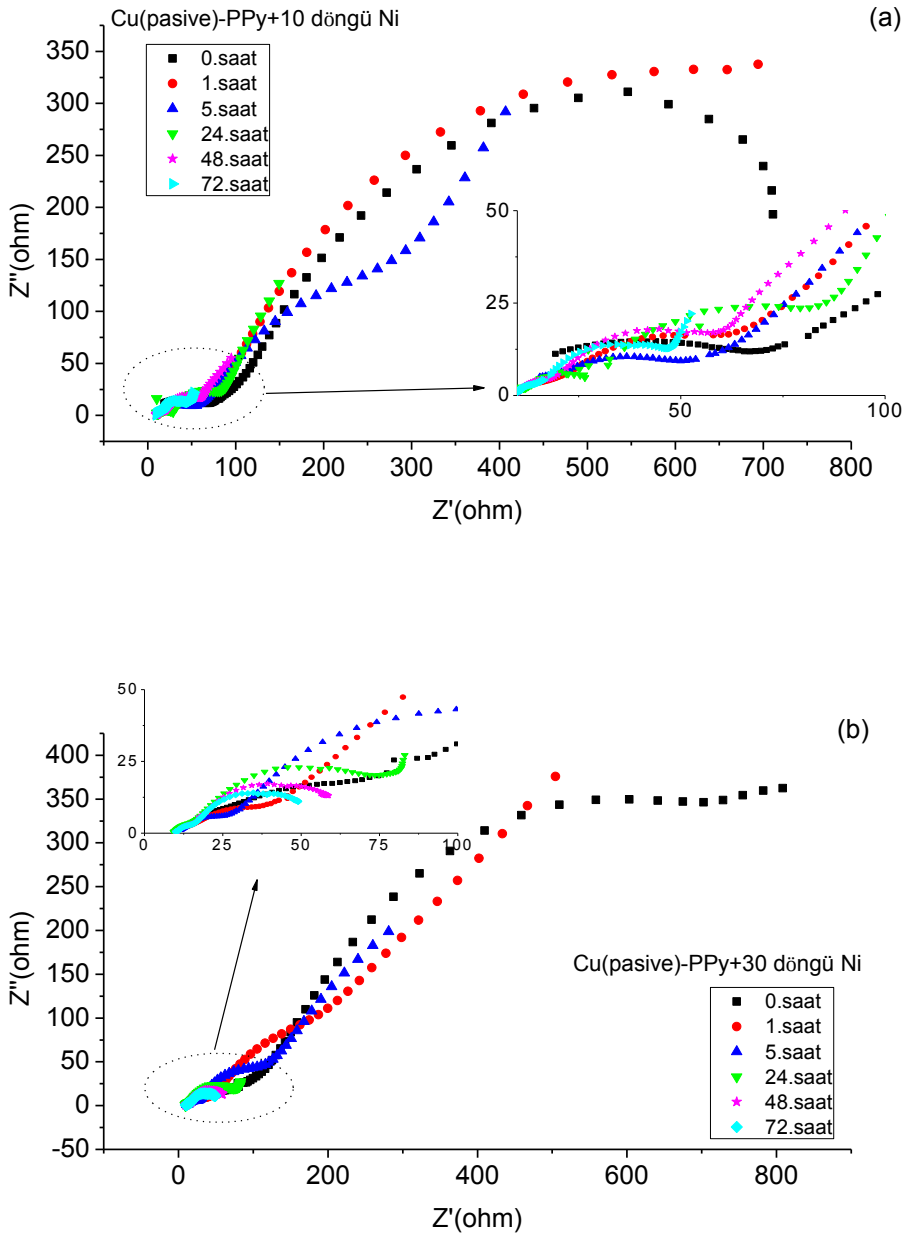
Tablo 5. 16: Pasive edilmiş bakır üzerinde oluşturulan PPy | Fe (10 döngü) ve PPy | Fe (30 döngü) kompozit filmlerinin 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı daldırma süreleri için elektrokimyasal empedans parametreleri.

Cu (Pasive) | PPy | Fe (10 Döngü)	**R_s(Ω)**	**C_1(F)**	**R_1(Ω)**	**$Q_1(Ss^{-n})$**	**n(0<n<1)**	**R_2(Ω)**	**$W(Ss^{-1/2})$**	**C_2(F)**	**R_3(Ω)**	**Rp(Ω)**
0.saat	16,75	$10,0\ 10^{-6}$	77,89	$40,14\ 10^{-4}$	0,64	404,7	0,01699	$12,7\ 10^{-7}$	11,22	493,81
1.saat	13,02	$3,08\ 10^{-6}$	8,553	$1,127\ 10^{-4}$	0,8	35,1	0,00954	266210^{-5}	47,93	91,583
5.saat	12,04	$1,0\ 10^{-5}$	5,696	$58,28\ 10^{-4}$	0,28	42,14	0,00236	$28,0\ 10^{-5}$	3,1	50,936
24.saat	10,25	$73,9\ 10^{-5}$	25,88	$22,49\ 10^{-3}$	0,227	25,88	0,00001	$3,75\ 10^{-5}$	14,17	65,93
48.saat	9,616	$7,41\ 10^{-5}$	9,229	$3,023\ 10^{-3}$	0,732	42,99	0,223	$2,91\ 10^{-5}$	2,303	54,522
72.saat	9,948	$6,68\ 10^{-5}$	8,044	$3,247\ 10^{-3}$	0,712	37,56	0,1768	$3,11\ 10^{-5}$	1,72	47,324
Cu (Pasive) | PPy | Fe (30 Döngü)										
0.saat	22,03	$1,00\ 10^{-5}$	57,93	$18,17\ 10^{-4}$	0,45	756	0,01849	$7,34\ 10^{-7}$	38,4	852,33
1.saat	12,7	$1,09\ 10^{-5}$	30,05	$4,25\ 10^{-4}$	0,8	65,18	0,00877	$19,7\ 10^{-7}$	7,379	102,609
5.saat	11,68	$1,67\ 10^{-5}$	21,73	$9,409\ 10^{-4}$	0,8	55,68	0,015	$4,02\ 10^{-6}$	6,053	83,463
24.saat	9,327	$5,40\ 10^{-5}$	10,11	$2,431\ 10^{-3}$	0,688	80,02	0,1052	$2,11\ 10^{-5}$	2,592	92,722
48.saat	9,544	$7,23\ 10^{-5}$	9,288	$2,466\ 10^{-3}$	0,737	56,02	0,1438	$2,73\ 10^{-5}$	2,526	67,834
72.saat	8,883	$1,00\ 10^{-5}$	1,369	$3,923\ 10^{-3}$	0,468	66,23	0,2809	$1,00\ 10^{-5}$	0,0752	67,674

Elde edilen eğrilerden görüldüğü üzere katkılanan demir miktarının artmasıyla R_p değerinin sadece PPy kaplamaya göre arttığı gözlenmektedir(Şekil 5.60a ve b). PPy kaplamada katkılanan demir miktarının artmasıyla polarizasyon direncinin değeri daha da artmaktadır.

5.3.4.5. Cu(pasive)|PPy|Ni kompozitleri için empedans ölçüm sonuçları

Şekil 5.61a ve b' de sırasıyla PPy|Ni (10 döngü ve PPy|Ni (30 döngü) kaplanmış bakırın 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı daldırma süreleri için Nyquist eğrileri verilmiştir. PPy kaplamalara nikel katkılanması ile birlikte polarizasyon direncinde artma görülmektedir. Polarizasyon direnci, PPy yüzeyine 10 döngü nikel katkılanmasıyla 656,54 Ω, 30 döngü nikel katkılanmasıyla 1616,82 Ω olarak belirlenmiştir(Tablo 5.17). Nikel katkılama sonunda elde edilen polarizasyon direnci, hem PPy hem de PPy'ye, demir ve bakır katkılanmasıyla oluşturulan kompozit filmler için elde edilen polarizasyon dirençlerine göre oldukça yüksektir. PPy|Ni kompozit filmlerinin korozif ortamda daldırılma süreleri arttıkça, polarizasyon dirençlerinde azalma gözlenmiştir (Tablo 5.17).



Şekil 5. 61: Pasive edilmiş bakır üzerinde oluşturulan PPy | Ni (10 döngü) ve b) PPy | Ni (30 döngü) kompozit filmlerinin 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı daldırma süreleri için Nyquist eğrileri.

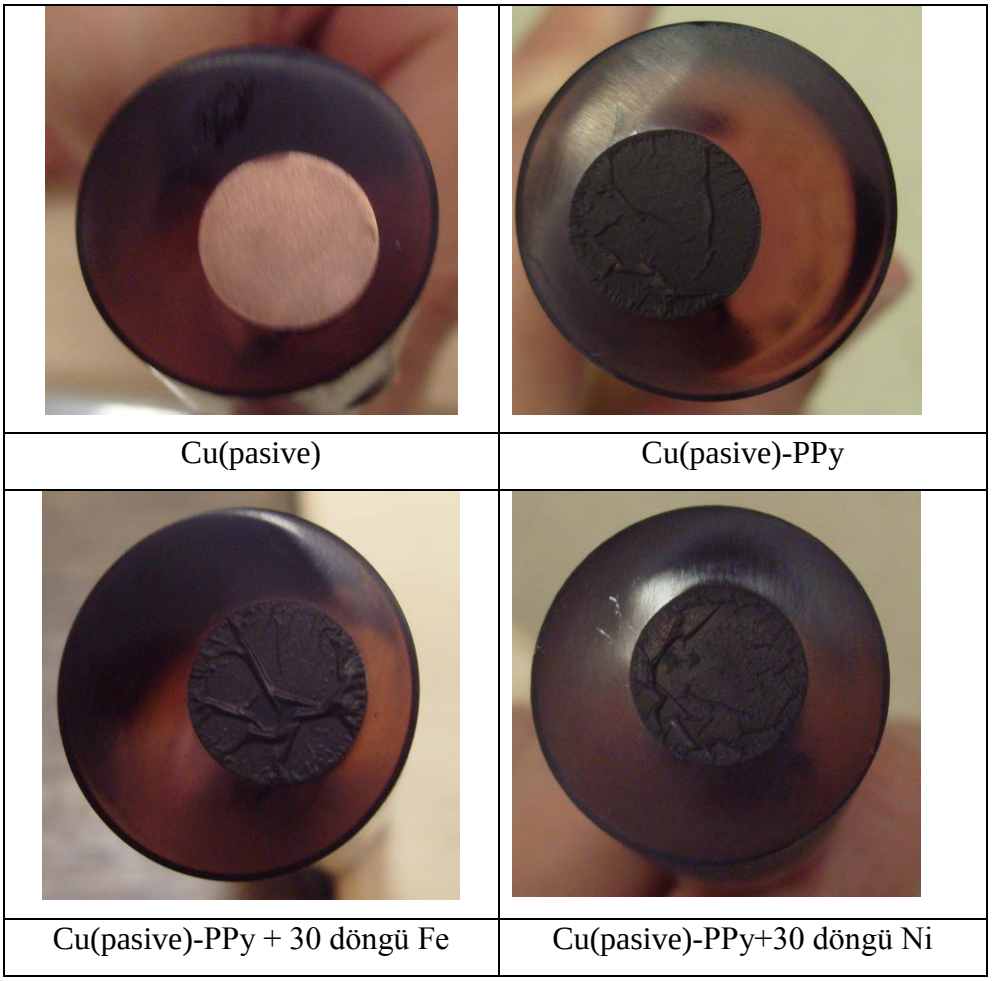
Tablo 5. 17: Pasive edilmiş bakır üzerinde oluşturulan PPy | Ni (10 döngü) ve PPy | Ni (30 döngü) kompozit filmlerinin 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı daldırma süreleri için elektrokimyasal empedans parametreleri.

	Rs(Ω)	**C_1(F)**	**R_1(Ω)**	**$Q_1(Ss^n)$**	**n(0<n<1)**	**R_2(Ω)**	**$W(Ss^{-1/2})$**	**C_2(F)**	**R_3(Ω)**	**Rp(Ω)**
Cu (Pasive)|PPy|Ni (10 Döngü)										
0.saat	17,97	$2,15\ 10^{-7}$	31,95	$23,17\ 10^{-4}$	0,8	588,9	0,01366	$10,00\ 10^{-6}$	35,69	656,54
1.saat	15,02	$3,21\ 10^{-5}$	57,98	$37,2\ 10^{-4}$	0,8	623,2	0,01114	$2,04\ 10^{-6}$	11,46	692,64
5.saat	15,97	$1,08\ 10^{-5}$	26,35	$23,46\ 10^{-4}$	0,8	147,6	0,0094	$76,1\ 10^{-6}$	14,5	188,45
24.saat	11,37	$5,47\ 10^{-6}$	7,781	$0,273\ 10^{-3}$	0,8	19,01	0,02682	$232,1\ 10^{-5}$	25,9	52,691
48.saat	9,675	$1,00\ 10^{-5}$	1,267	$3,76\ 10^{-3}$	0,44	20,84	0,04442	$178,1\ 10^{-5}$	22,18	44,287
72.saat	9,469	$1,00\ 10^{-5}$	1,223	$2,197\ 10^{-3}$	0,8	28,71	0,1301	$6,73\ 10^{-5}$	4,47	34,403
Cu (Pasive)|PPy|Ni (30 Döngü)										
0.saat	18	$4,61\ 10^{-6}$	34,18	$21,48\ 10^{-4}$	0,536	1566	0,02682	$3,99\ 10^{-7}$	16,64	1616,82
1.saat	13,5	$8,19\ 10^{-6}$	15,35	$27,28\ 10^{-4}$	0,549	331,2	0,00571	$1,26\ 10^{-6}$	5,942	352,492
5.saat	11,74	$2,42\ 10^{-5}$	12,09	$13,9\ 10^{-4}$	0,8	74,46	0,01404	$4,43\ 10^{-6}$	4,651	91,201
24.saat	9,22	$1,00\ 10^{-5}$	1,616	$1,668\ 10^{-3}$	0,8	54,84	0,09256	$7,19\ 10^{-5}$	5,248	61,704
48.saat	9,908	$1,00\ 10^{-5}$	4,013	$1,357\ 10^{-3}$	0,8	20,8	0,1654	$513,7\ 10^{-5}$	18,82	43,633
72.saat	10,3	$2,50\ 10^{-5}$	3,152	$6,562\ 10^{-3}$	0,545	26,59	0,2264	$45,61\ 10^{-4}$	9,681	39,423

PPy yüzeyine katkılanan nikel miktarının artmasıyla, polarizasyon direncinin de arttığı gözlenmektedir. PPy yüzeyine nikel katkılanması ile elde edilen polarizasyon direnç değerlerinin, çinko katkılanması ile elde edilen polarizasyon direnç değerlerine oldukça yakın olduğu gözlenmektedir. Bu durum, polipirol yüzeyine katkılanan çinko ve nikelin polipirol tabakasını daha iyi kapatıp, polipirolün korozif çözeltiye karşı direncini arttırmasıyla açıklanabilir.

PPy ve PPy | metal kompozit filmlerinin Nyquist eğrilerinden bulunan polarizasyon dirençleri göz önüne alındığında PPy|Zn ≅ PPy|Ni > PPy|Fe≅PPy|Cu> PPy sıralaması olduğu gözlenmiştir. Bu sıralamayı, PPy yüzeyinde katkılanan metal katyonlarının miktarı ve katyonların yüzeydeki dağılımı belirlemektedir. Tüm PPy | metal kompozit filmlerinde, artan döngü sayısıyla (yüzeye katkılanan metal katyonunun miktarının artmasıyla) polarizasyon dirençlerinde artma gözlenmiştir.

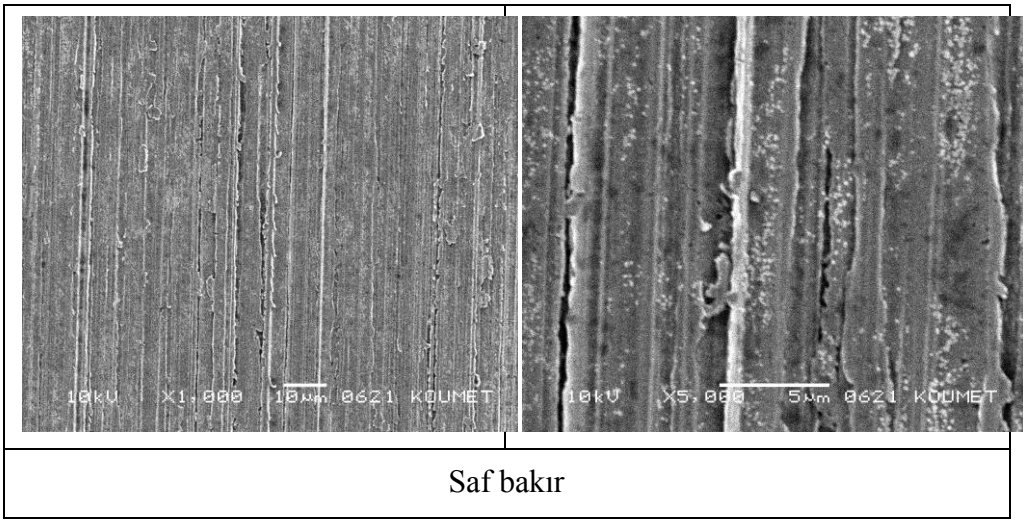
Şekil 5.62'de pasive edilmiş bakır, PPy, PPy|metal kompozit filmleri ile kaplanmış bakır elektrotların 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde 72 saat daldırma süresi sonunda elde edilen fotoğraf görüntüleri yer almaktadır. PPy ve PPy|metal kompozit filmlerinin 72 saatin sonunda hala bakır yüzeyinde kaldığı görülmektedir. Korozif ortamda bulunan PPy ve PPy|metal kompozit filmleri, PPy tabakasının geçirgenliğinden dolayı adezyonu azalarak kabarmışlardır. Bu filmler kurutulduğunda gözlenen büzülmeler söz konusu durumdan kaynaklanmaktadır.



Şekil 5. 62: Pasive edilmiş bakır, PPy, PPy |metal kompozit filmleri ile kaplanmış bakır elektrotların 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde 72 saat daldırma süresi sonundaki fotoğraf görüntüleri.

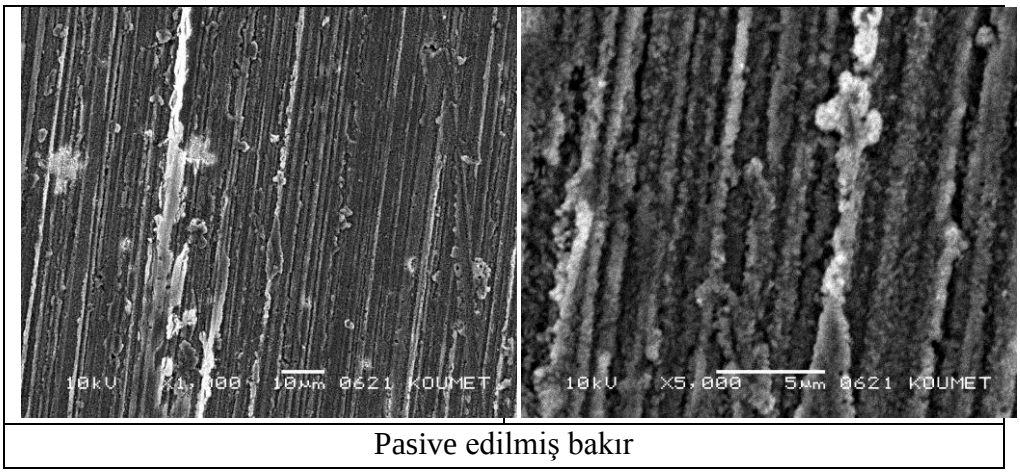
5.3.5. Pasive edilen bakır yüzeyinde oluşturulan PPy ve PPy |metal kompozitlerinin SEM çalışmaları

Şekil 5.63'de kaplama yapılmamış bakırın farklı büyütmelerde alınan SEM mikrografları verilmiştir. Yüzeyde, zımparalama işlemi sonrası oluşan izler gözlenmektedir.

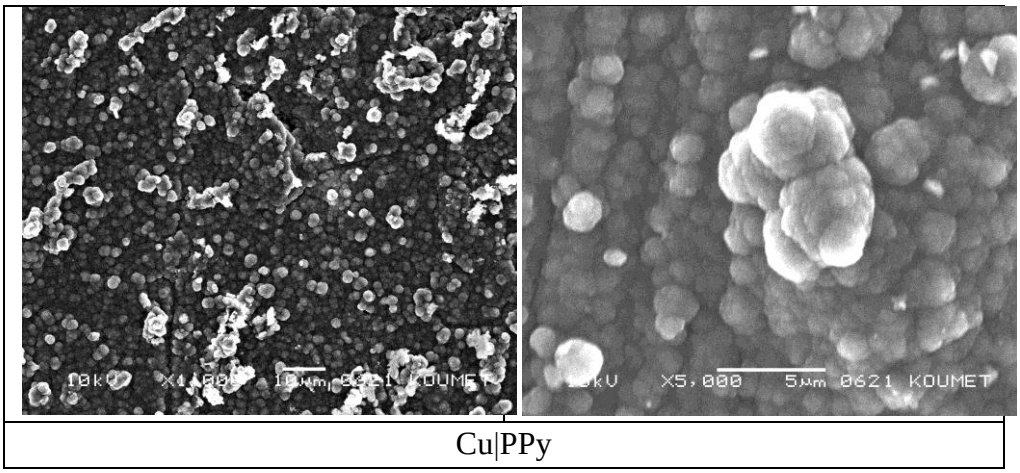


Şekil 5. 63: Kaplanmamış bakırın farklı büyütmelerde alınmış SEM mikrografları.

Kaplanmamış bakır elektrot üzerine bir ön pasivasyon işlemi yapıldıktan sonra alınan SEM mikrografları Şekil 5.64'de verilmektedir. Pasivasyon işlemi sonrası yüzeyde bakır oksit, $Cu(O_x)$ ve $Cu(O_x)_2^{2-}$ gibi bakır okzalat türlerinden kaynaklandığı düşünülen oksit tabakaları görülmektedir [29].

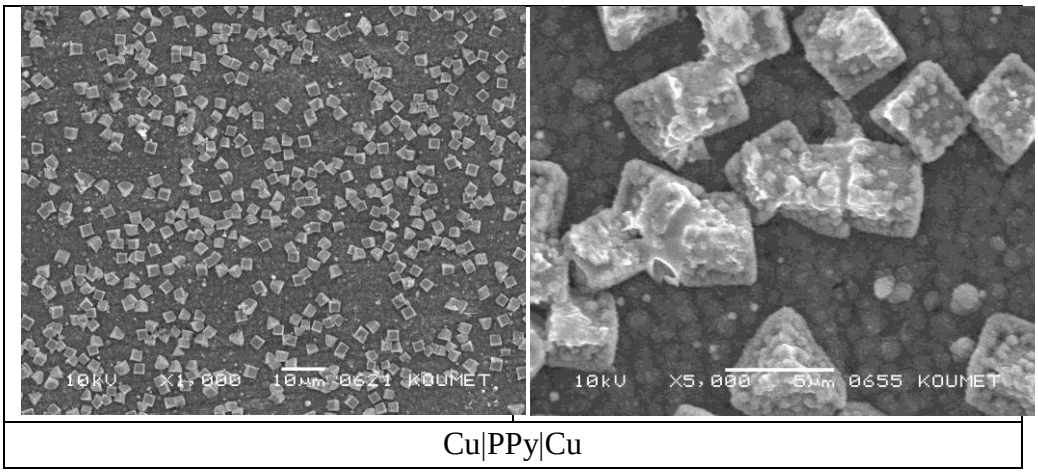


Şekil 5. 64: 0,1 M okzalik asit çözeltisinde ön pasivasyon işlemi yapılan bakırın farklı büyütmelerde alınmış SEM mikrografları.



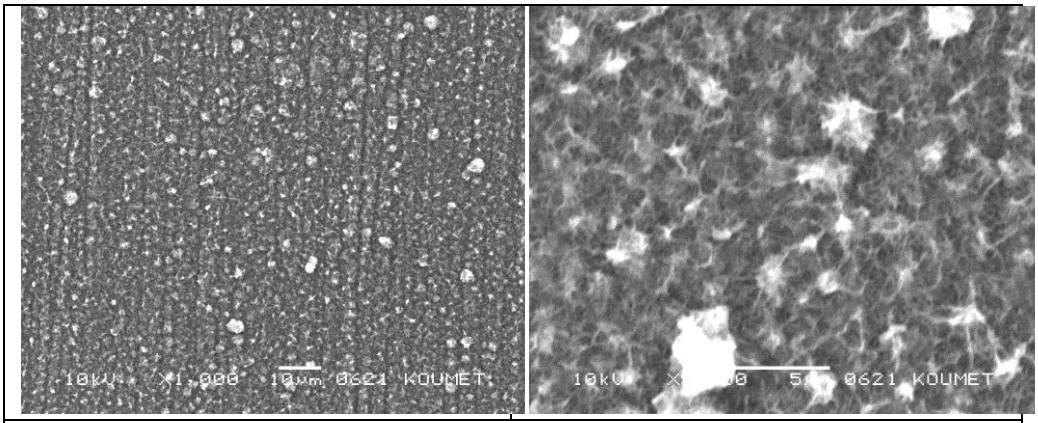
Şekil 5. 65: Pasive edilen bakır yüzeyine kaplanan PPy'nin farklı büyütmelerde alınmış SEM mikrografları.

Pasive edilmiş bakır yüzeyine elektrokimyasal yöntemle PPy kaplandıktan sonra elde edilen SEM mikrograflarından, polipirol esaslı polimerik partiküllerin karakteristik mikroküresel tanecikler veya daha yüksek büyütmelerde, kaplama tabakasının topaklar halinde var olduğu gözlenmektedir [38]. Oluşan PPy tabakasının tüm yüzeyi kaplandığı belirlenmiştir (Şekil 5.65).



Şekil 5. 66: Pasive edilen bakır yüzeyine kaplanan PPy |Cu kompozit filminin farklı büyütmelerde alınmış SEM mikrografları.

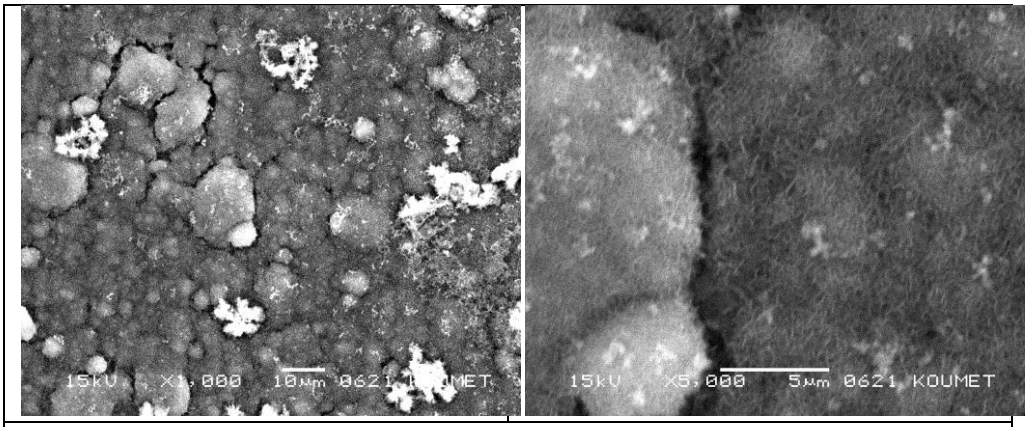
Pasive edilen yüzey üzerine PPy|Cu kompozit filmlerinin mikrograflarından polipirol ile kaplanmış yüzeyde bakırın tipik kübik kristal formları yer almaktadır. Bakır kaplama kübik formda büyümektedir ve PPy yüzeyini tamamen kaplamamıştır (Şekil 5.66).



Cu|PPy|Zn

Şekil 5. 67: Pasive edilen bakır yüzeyine PPy|Zn kompozit filminin farklı büyütmelerde alınmış SEM mikrografları.

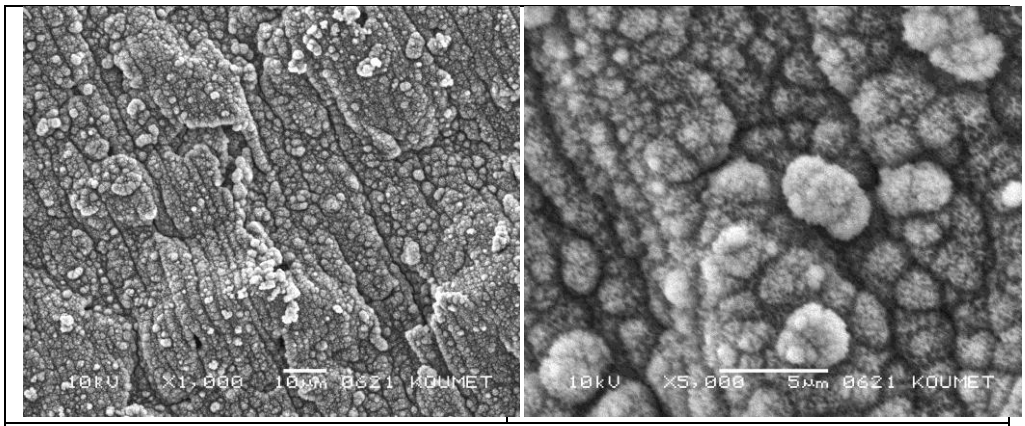
Şekil 5.67'de polipirol ile kaplanmış yüzeyin tamamen çinko ile kaplandığı görülmektedir. Tabaka oldukça homojen olup, yer yer muhtemelen çinko oksit olduğu düşünülen partiküller belirlenmiştir.



Cu|PPy|Fe

Şekil 5. 68: Pasive edilen bakır yüzeyine kaplanan PPy|Fe kompozit filminin farklı büyütmelerde alınmış SEM mikrografları.

PPy tabakasına demir katkılanmasıyla oluşturulan PPy|Fe kompozit filmlerinin SEM mikrograflarından, polipirol ile kaplı yüzeyde demirin çoğunlukla iğnesel bir şekilde dağılımı gözlenmektedir. Yüzeyi tamamen kaplayan demir tabakasında ise yer yer çatlaklar vardır. Yüzeyde ayrıca yer yer muhtemelen demir oksit olduğu düşünülen partiküller gözlenmektedir (Şekil 5.68).



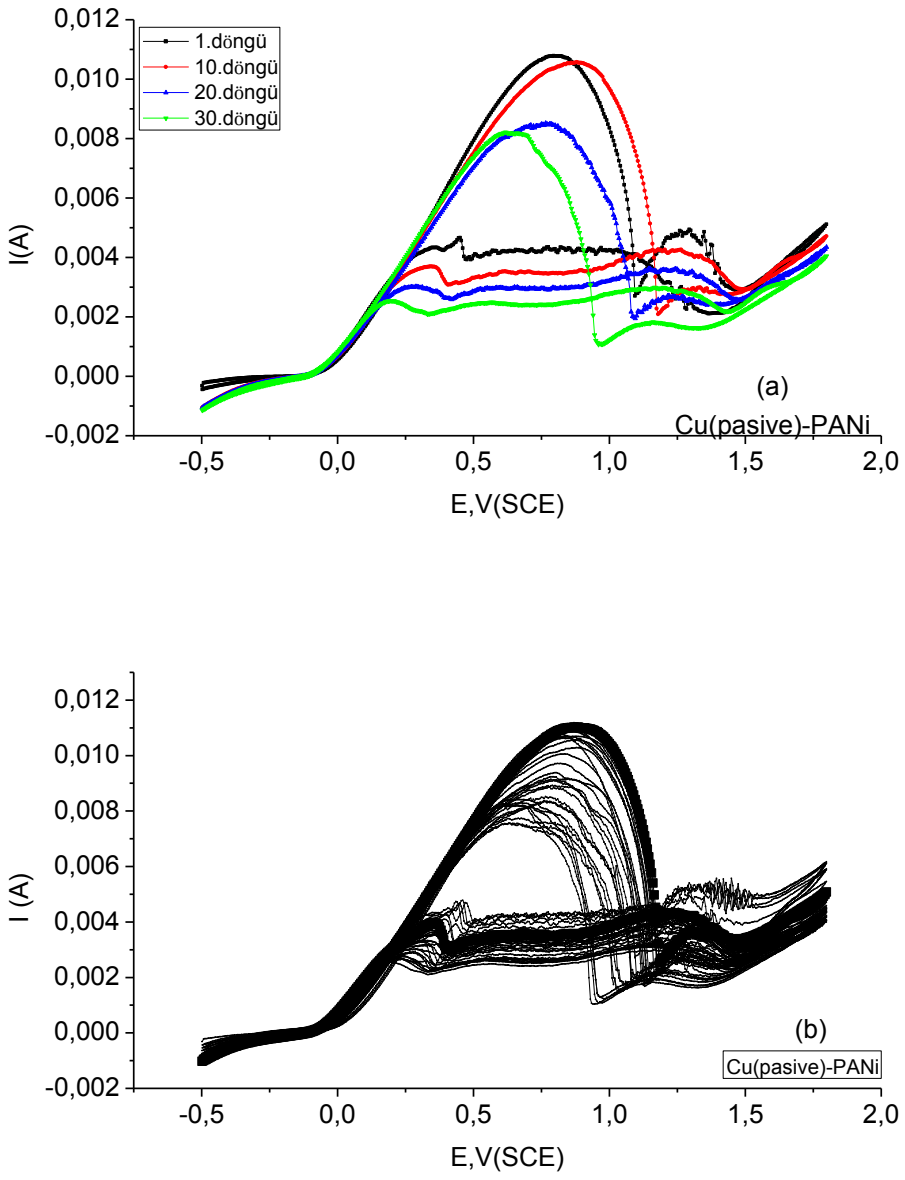
Şekil 5. 69: Pasive edilen bakır yüzeyine kaplanan PPy|Ni kompozit filminin farklı büyütmelerde alınmış SEM mikrografları.

Şekil 5.69'da PPy kaplı yüzeyin nikel ile tekrar kaplanması sonucu tüm yüzeyin başlangıç morfolojisine göre belirgin bir değişime uğradığı ve nikel kaplamanın çoğunlukla yüzeyde homojen bir kaplama oluşumuna destek sağladığı belirgindir. Çinko kaplamaya benzer şekilde, nikel kaplama yüzeyinin de iğnesel bir ağ şeklinde oluştuğu gözlenmektedir.

5.4. Bakır Yüzeyinde Polianilin Kaplama Çalışmaları

Bakır elektrot üzerinde polianilin filmleri oluşturulmadan önce, bakır elektrota 0,1 M okzalik asit çözeltisinde -0,5/1 V potansiyel aralığında 20 mV/s tarama hızında 5 döngü bir ön pasivasyon işlemi uygulandı (Şekil 5.41).

Dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak pasive edilmiş bakır üzerinde polianilin filmini hazırlamak için, 0,1 M okzalik asit çözeltisine 0,1 M anilin monomeri eklenerek, -0,5 ile 1,8 V (SCE) potansiyel aralığında ve 20 mV/s tarama hızında 30 döngü tarama yapılmıştır. Bunun sonucunda elektrot yüzeyinde, ince, yapışkan, koyu yeşil polianilin film oluşumu gözlenmiştir (Şekil 5.70).



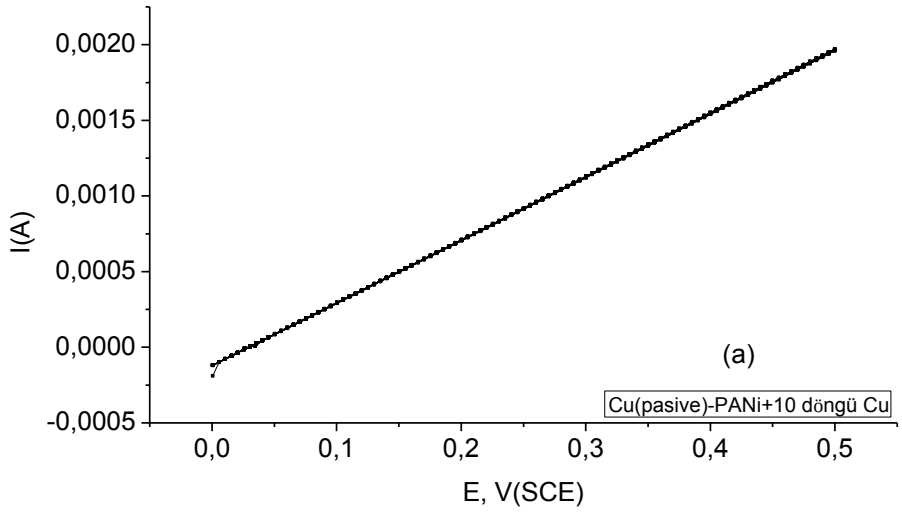
Şekil 5. 70: a) Cu (pasive) elektrot için 0,1M $H_2C_2O_4$ +0,1MAnilin çözeltisi içerisinde -0,5 ile 1,8V(SCE) arasında dönüşümlü voltamogram a) 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30 döngü, b)ardışık çok döngülü voltamogram (30 döngü) tarama hızı 20 mV/s.

Şekil 5.70'de görüldüğü gibi +0,8 V 'da anilinin yükseltgenme piki gözlenmektedir. Bu pikin akım yoğunluğu döngü sayısının artmasıyla birlikte azalmaktadır. İlk döngüde +1,3 V'da gözlenen yükseltgenme piki bakır elektrot yüzeyinde oluşan ince bakır okzalat tabakasının bozunması ile ilişkilidir.

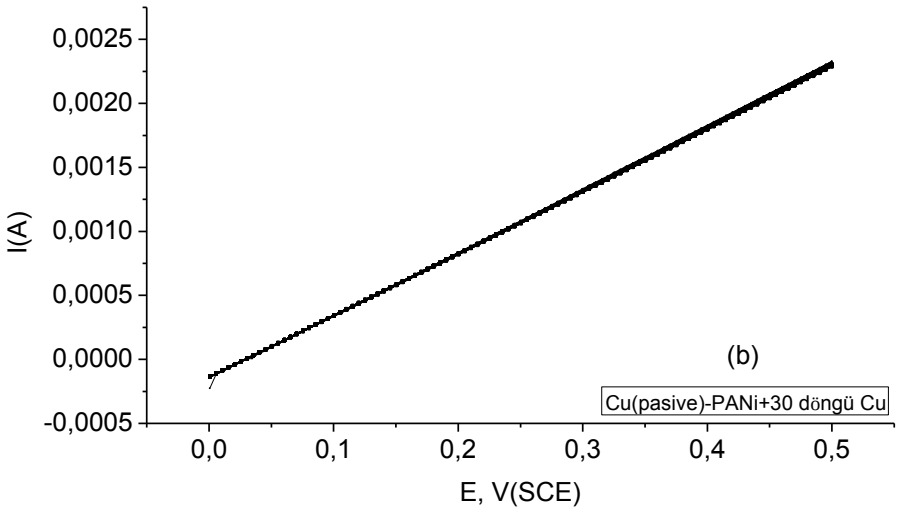
5.4.1. Bakır elektrot yüzeyinde oluşan PANi tabakasına elektrokimyasal yöntemle farklı metal katyonlarının katkılanması

5.4.1.1. Cu(pasive) │ PANi üzerine bakır katkılanması

Pasive edilen bakır elektrot PANi filmi ile kaplandıktan sonra elde edilen film üzerine bakır katkılama işlemi, 10^{-2} M $CuCl_2$ çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızında yapılan dönüşümlü voltametri ile 10 ve 30 döngü olarak gerçekleştirildi. Deneyler bakırın indirgenme potansiyelini içine alan 0-0,5 V potansiyel aralığında gerçekleştirildi (Eşitlik 5.6). PANi kaplı bakır elektrotun 10^{-2} M $CuCl_2$ çözeltisindeki 10 döngü tarama ve 30 döngü tarama sonundaki dönüşümlü voltamogramı Şekil 5.71a ve b'de verilmiştir.



Şekil 5. 71: PANi kaplı Cu(pasive) elektrodun 10^{-2} M $CuCl_2$ çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramı a) 10 döngü ve b) 30 döngü (tarama hızı 50 mV/s).

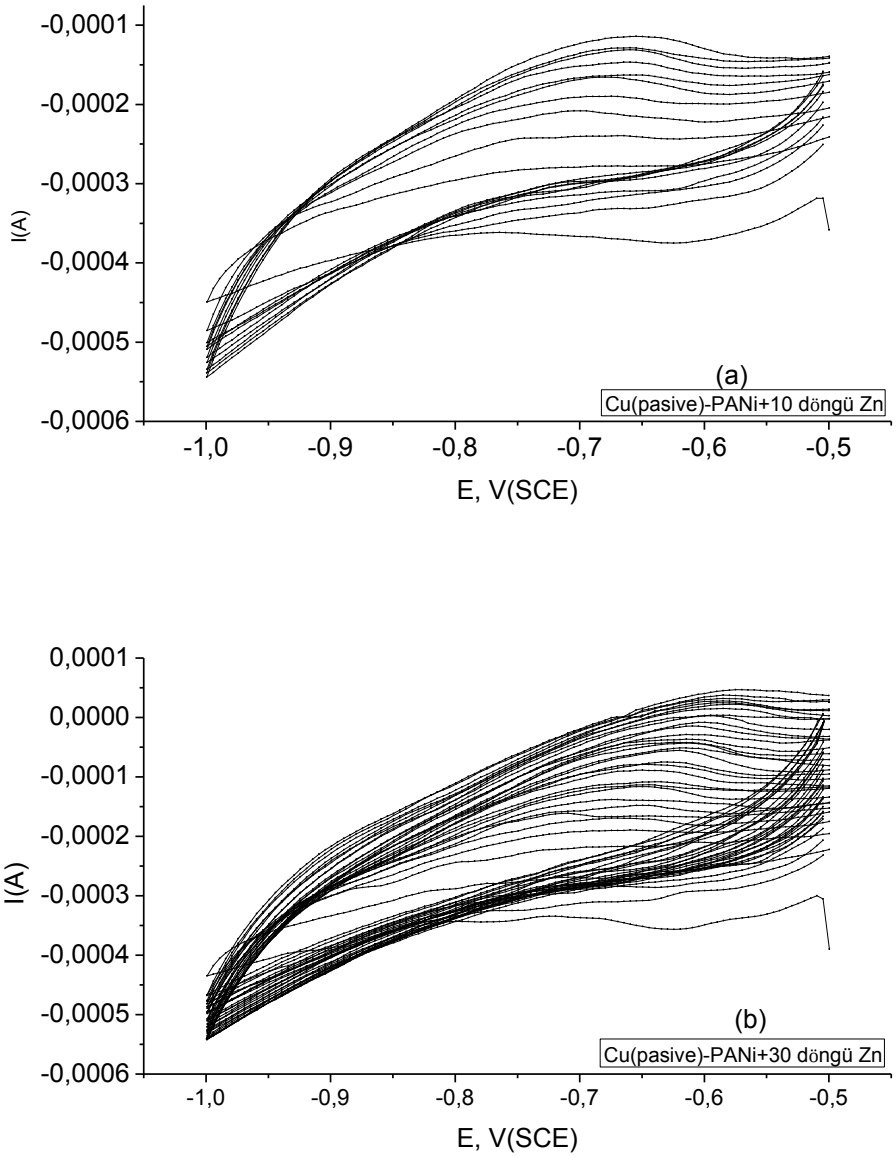


Şekil 5. 71 (Devam): PANi kaplı Cu(pasive) elektrodun 10^{-2} M $CuCl_2$ çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramı a) 10 döngü ve b) 30 döngü (tarama hızı 50 mV/s).

PANi filmine bakır katkılama işleminden elde edilen dönüşümlü voltamogramlar dan 10 döngü sonunda elde edilen 0,5 V'daki akım değerinin 2 mA, 30 döngü sonunda elde edilen akım değerinin ise 2,3 mA olduğu gözlenmiştir. Döngü sayısının artmasıyla birlikte PANi yüzeyine katkılanan bakır miktarı artmıştır (Şekil 5.71a ve b).

5.4.1.2. Cu(pasive) │ PANi üzerine çinko katkılanması

Pasive edilen bakır elektrot üzerindeki PANi| Zn kompozit filmlerinin oluşturulması, 10^{-2} M $ZnCl_2$ dönüşümlü voltametri tekniği ile gerçekleştirildi. Tarama aralığı olarak -0,5 ile -1 V arası seçildi (Eşitlik 5.7). Şekil 5.72a ve b'de 10^{-2} M $ZnCl_2$ çözeltisinde 10 ve 30 döngü olarak gerçekleştirilen çinko katkılanmasına ait dönüşümlü voltamogram görülmektedir.

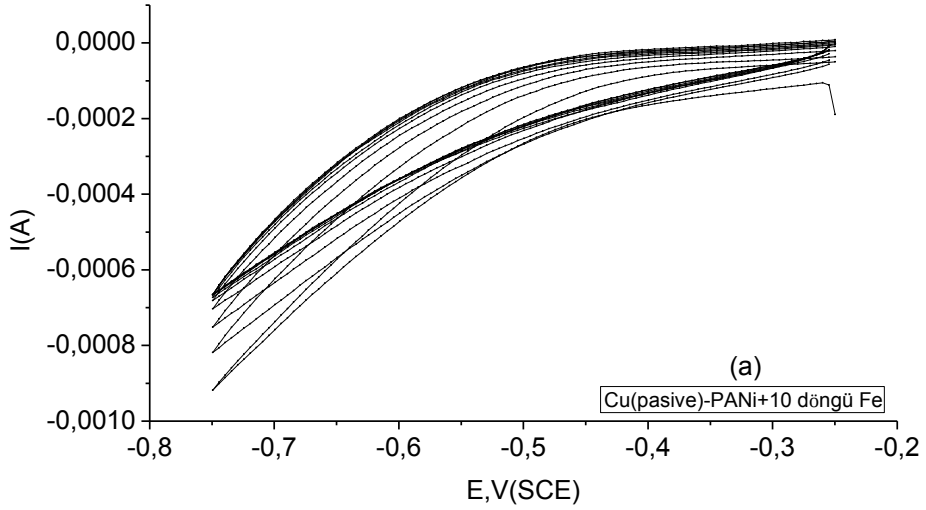


Şekil 5. 72: PANi kaplı Cu (pasive) elektrodun 10^{-2} M $ZnCl_2$ çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramı a) 10 döngü ve b) 30 döngü (tarama hızı 50 mV/s).

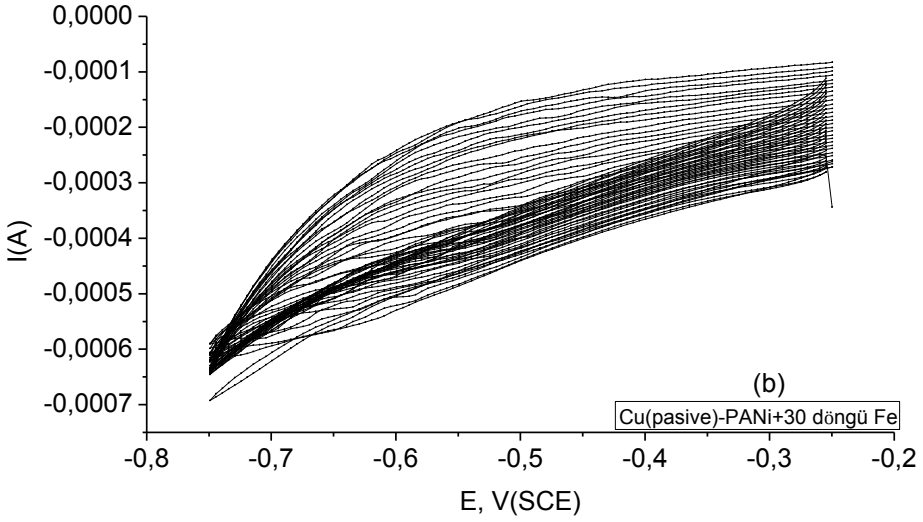
Şekil 5.72a ve b' deki PANi filmi üzerine 10 ve 30 döngü çinko katkılanması ile elde edilen dönüşümlü voltamogramlar dan -0,5 V'ta gözlenen akım değerleri sırasıyla -0,14 mA ve 0,037 mA olarak belirlenmiştir. Akım artışıyla birlikte PANi yüzeyinde katkılanan çinko miktarı artmıştır.

5.4.1.3. Cu(pasive) │ PANi üzerine demir katkılanması

10^{-2}M $FeCl_2$ çözeltisinde PANi kaplanmış bakır yüzeyine katkılanan demir için -0,25 ile -0,75 V potansiyel aralığında (Eşitlik 5.8) elde edilen dönüşümlü voltamogram Şekil 5.73a ve b'de verilmiştir. Bu voltamogramdan görüldüğü üzere -0,25 V potansiyel değerinde otuzuncu döngü sonunda -0,08 mA değerine doğru bir değişim gözlenmiştir. Akım değerinde gözlenen değişim PANi üzerindeki katkılanan demir miktarının artması şeklinde yorumlanabilir.



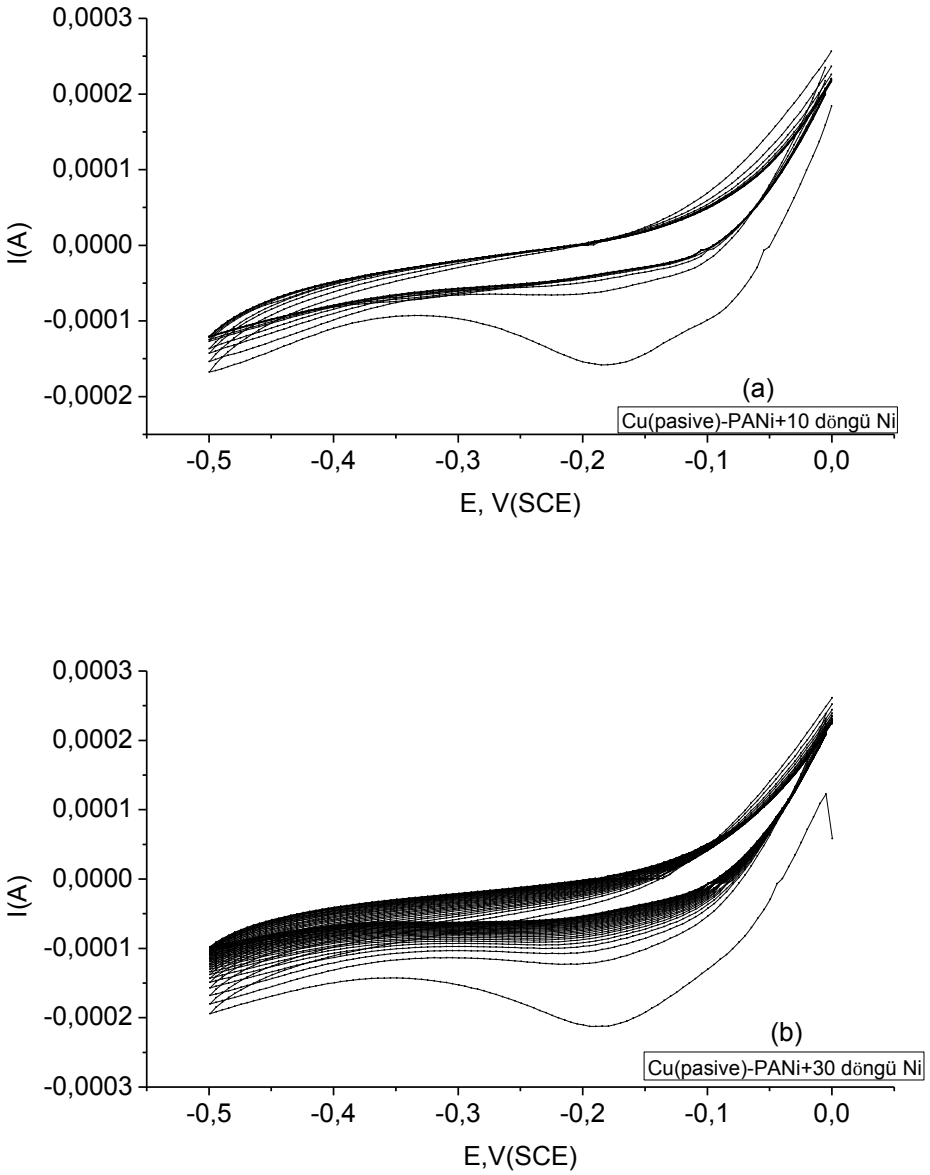
Şekil 5. 73: PANi kaplı Cu(pasive) elektrodun 10^{-2} M $FeCl_2$ çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramı a) 10 döngü ve b) 30 döngü (tarama hızı 50 mV/s).



Şekil 5. 73 (Devam): PANi kaplı Cu(pasive) elektrodun 10^{-2} M $FeCl_2$ çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramı a) 10 döngü ve b) 30 döngü (tarama hızı 50 mV/s).

5.4.1.4. Cu(pasive) │ PANi üzerine nikel katkılanması

PANi|Ni kompozit filmlerini oluşturmak amacıyla, PANi filmine dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak 10^{-2}M $NiCl_2$ çözeltisinde 0 ile -0,5 V potansiyel aralığında 10 ve 30 döngü olarak nikel katkılama işlemi gerçekleştirildi (Şekil 5.74a ve b, Eşitlik 5.9). PANi|Ni kompozit filmleri oluşturmak amacıyla elde edilen dönüşümlü voltamogramlardan, PANi filmi üzerine 10 döngü nikel katkılanması ile elde edilen akım değerinin 0 V‘ ta 0,24 mA olduğu gözlenirken, 30 döngü tarama sonunda bu değerin 0,26 mA olduğu gözlenmiştir. Tarama sayısı arttıkça yüzeydeki katkılanan nikel miktarı artmıştır.



Şekil 5. 74: PANi kaplı Cu (pasive) elektrodun 10^{-2} M $NiCl_2$ çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramı a) 10 döngü ve b) 30 döngü (tarama hızı 50 mV/s).

Şekil 5.75'de pasive edilen bakır, PANi ve bazı metal katyonları ile katkılanarak elde edilen PANi|metal kompozit filmlerinin fotoğraf görüntüleri verilmiştir. Bu görüntülerden bakır üzerinde oluşturulan PANi ve PANi |metal kompozitlerinin ince ve homojen bir yapıya sahip olduğu gözlenmektedir.



Cu(pasive)



Cu(pasive)-PANi



Cu(pasive)-PANi+30 döngü Fe



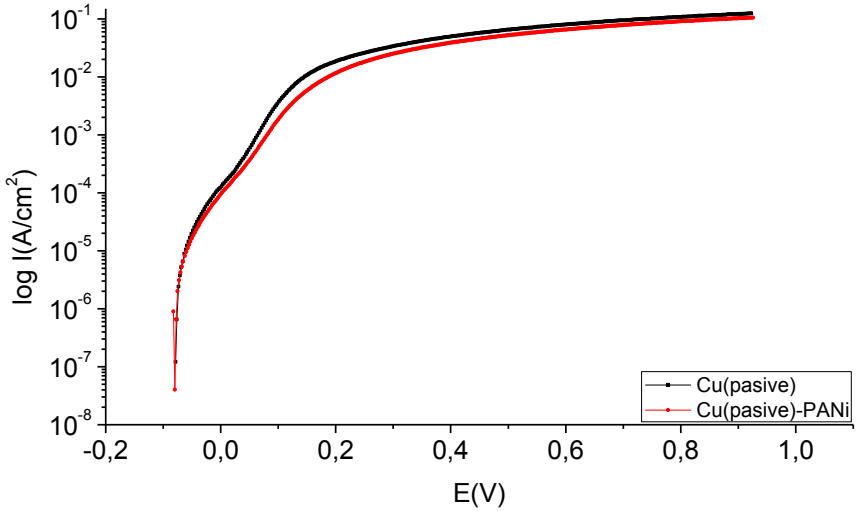
Cu(pasive)-PANi+30 döngü Ni

Şekil 5. 75: Pasive edilmiş bakır ve PANi, PANi|metal kompozit filmleri ile kaplanmış bakır elektrotların görüntüleri.

5.4.2. Pasive edilen bakır üzerinde oluşturulan PANi ve PANi|metal kompozitlerinin anodik polarizasyon ölçüm sonuçları

Şekil 5.76'da pasive edilen ve pasivasyon yapıldıktan sonra PANi ile kaplanan bakır elektrot için 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde -0,25 ile 1V arasında elde edilen anodik polarizasyon eğrileri verilmiştir. Anodik polarizasyon eğrilerinden korozyon potansiyel değerlerinin pasive edilen bakır için -81 mV, PANi kaplanan bakır elektrot için ise -79,8 mV olduğu görülmektedir.

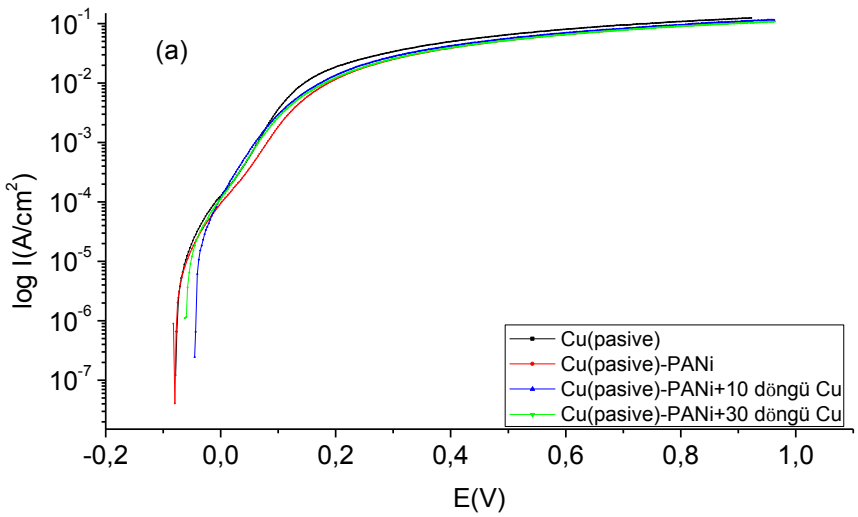
Pasive edilen bakır ve PANi ile kaplanan bakır için elde edilen korozyon potansiyelindeki değişimin az olmasına rağmen PANi kaplamanın, pasive edilen bakırın anodik akım yoğunluğunu azalttığı net olarak gözlenmektedir. Akım yoğunluğundaki bu azalma, PANi kaplamanın pasive edilen bakırı korozyondan koruyan bir bariyer etkisi oluşturduğunu göstermektedir.



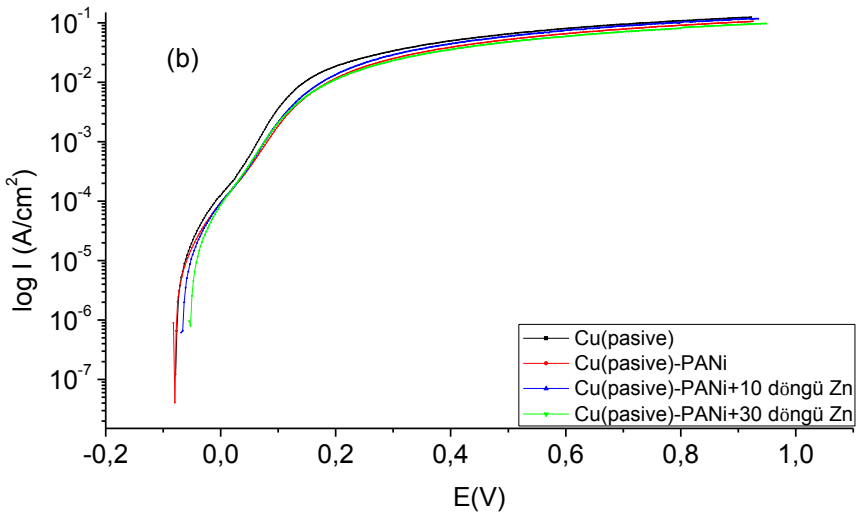
Şekil 5. 76: Pasive edilmiş bakır ve pasive edildikten sonra PANi kaplanmış bakır elektrotlar için 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde 1 saat sonunda elde edilen anodik akım potansiyel eğrileri, tarama hızı: 5 mV/s.

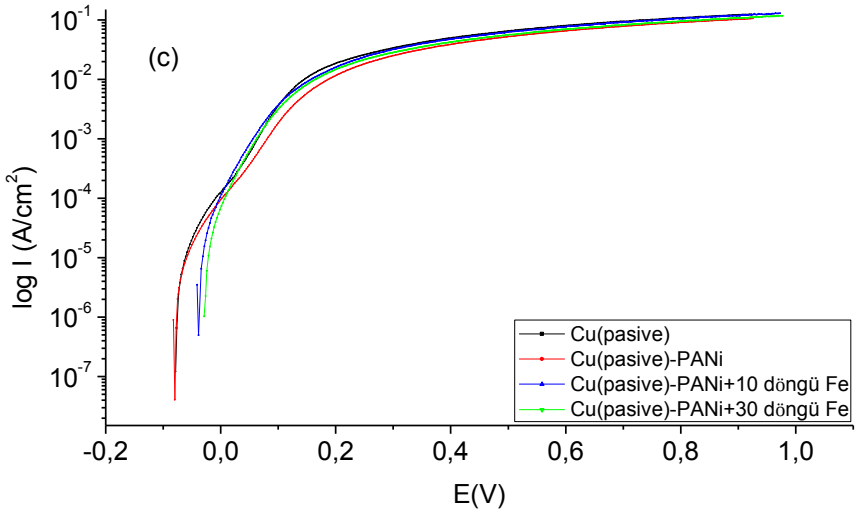
Pasive edilmiş bakır ve pasivasyon yapıldıktan sonra PANi, PANi|Cu, PANi|Zn, PANi|Fe, PANi|Ni (10 ve 30 döngü) ile kaplanmış bakırın 0,1 M H_2SO_4 çözeltisi içinde -0,25 ile 1V arasında, anodik akım potansiyel eğrileri elde edilmiştir (Şekil 5.77 a, b, c, d). Pasive edilen bakır ve pasive edilen bakır üzerinde yapılan tüm kaplamaların korozyon potansiyelleri incelendiğinde, korozyon potansiyellerinin sadece pasivasyon yapılan bakıra göre pozitif veya negatif yönde değişimlere sahip olduğu gözlenmiştir. Pasive edilen bakır üzerindeki tüm kaplamaların anodik akım-potansiyel eğrilerindeki anodik akım yoğunlukları incelendiğinde ise, sadece pasive edilen bakıra göre anodik akım yoğunluğundaki azalma değişiminin çok belirgin olmadığı görülmektedir.

PANi|Cu, PANi|Zn, PANi|Fe ve PANi|Ni kaplamaları için korozyon potansiyel (Ekor) değerleri, 10 döngü katkılama için sırasıyla , -44.5, -64.4, -39.6 ve -39.7 mV iken, 30 döngü katkılama için -61,9, -51,9, -27.1 ve -59.5 mV olarak belirlenmiştir. PANi |metal kompozit filmlerinin korozyon potansiyelleri, sadece PANi kaplama yapılmış bakır elektrotun korozyon potansiyeline göre pozitif yönde artma göstermiştir. Metal katkılanması sonucu, anodik akım yoğunluğu pasive edilmiş bakıra göre azda olsa azalmıştır. Buna göre, pasive edilen bakır üzerine kaplanan PANi ve PANi|metal kompozitlerinin bakırın korozyon korumasında koruyucu bir tabaka oluşturduğunu göstermektedir.

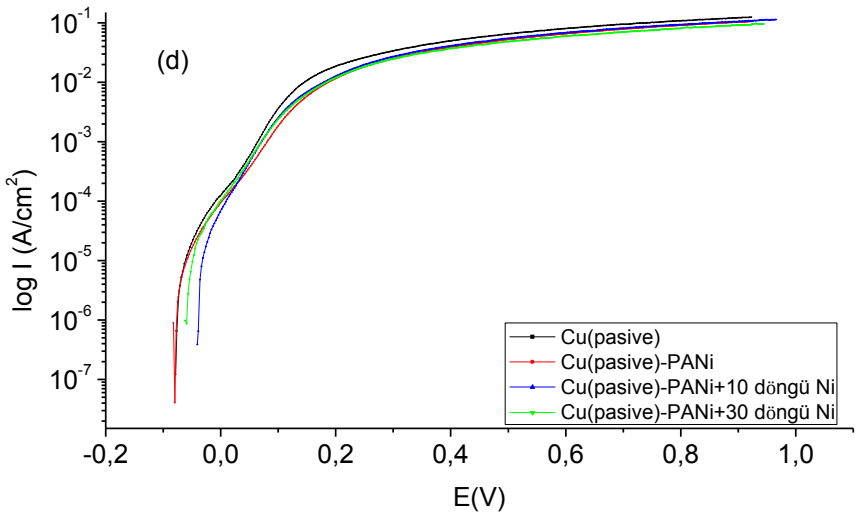


Şekil 5. 77: Pasive edilen bakır, pasive edildikten sonra sırasıyla PANi ve (a) PANi|Cu, (b) PANi|Zn, (c) PANi|Fe ve (d) PANi|Ni kaplanmış bakır için 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde 1 saat sonunda elde edilen anodik akım potansiyel eğrileri, tarama hızı: 5 mV/s.





Şekil 5. 77 (Devam): Pasive edilen bakır, pasive edildikten sonra sırasıyla PANi ve (a) PANi |Cu, (b) PANi |Zn, (c) PANi |Fe ve (d) PANi |Ni kaplanmış bakır için 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde 1 saat sonunda elde edilen anodik akım potansiyel eğrileri, tarama hızı: 5 mV/s.



Şekil 5. 77 (Devam): Pasive edilen bakır, pasive edildikten sonra sırasıyla PANi ve (a) PANi |Cu, (b) PANi |Zn, (c) PANi |Fe ve (d) PANi |Ni kaplanmış bakır için 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde 1 saat sonunda elde edilen anodik akım potansiyel eğrileri, tarama hızı: 5 mV/s.

Eşitlik 5.10'da verildiği gibi, sülfürik asit çözeltisinde bakırın korozyonu iki anodik reaksiyonla ilerler. Birinci reaksiyonda, Cu_2O filminin oluşumu ve hidrojen iyonlarının difüzyonu gerçekleşir. İkinci reaksiyonda ise Cu_2O çözülerek Cu^{+2} formuna dönüşür (Eşitlik 5.11).

Katodik reaksiyon ise oksijenin ve yüzey üzerinde oluşan PANi filminin indirgenmesidir.

Katodik reaksiyonlar:

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2\ H_2O \qquad (5.13)$$

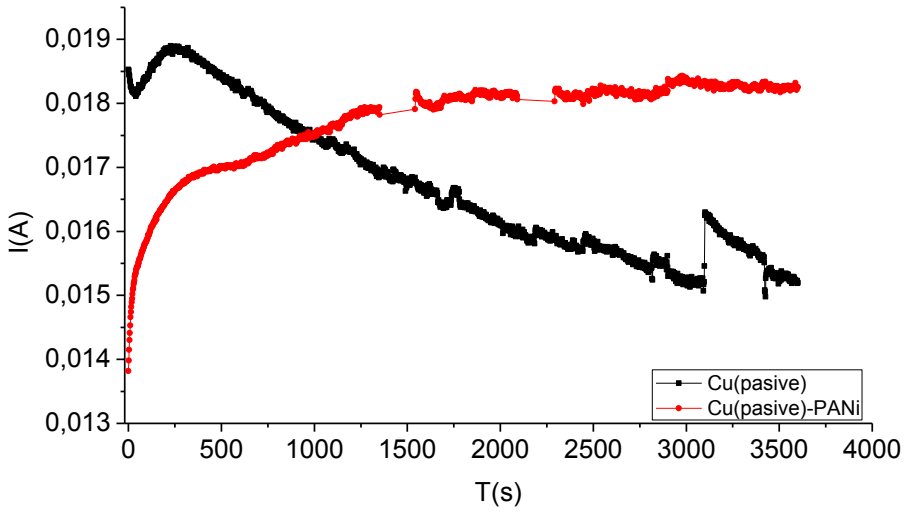
$$(PANi^{y+}\ yC_2O_4^{2-})_n + 2nye^- \rightarrow (PANi)_n + nyC_2O_4^{2-} \qquad (5.14)$$

PANi kaplanmış bakır elektrot korozif çözeltiye daldırıldığında, çözelti ile kaplama arasındaki redoks reaksiyonu sonucunda PANi filminin indirgenmesi ve okzalat anyonlarının oluşumu gerçekleşir. Okzalat anyonları ise metalin çözünmesi ile oluşan Cu^{+2} ile çözünmeyen bakır okzalat türleri oluşturarak yüzeyin tekrar pasivasyonuna sebep olur.

PANi filmlerinin üzerine bakır, çinko, demir ve nikel katkılanmasıyla oluşturulan PANi|metal kompozit filmlerinin anodik akım potansiyel eğrilerinden, katyon katkılama ile hem korozyon potansiyellerinde anodik yönde kayma hem de anodik akım yoğunluğunda azalma gözlenmektedir. Katkılanan katyon miktarının artmasıyla (artan döngü sayısıyla) anodik akım yoğunluklarındaki azalma artmaktadır. Elde edilen tüm anodik akım potansiyel eğrilerinde anodik akım yoğunluklarındaki azalma değişimi az olmasına rağmen grafikler tek tek incelendiğinde tüm kaplamaların anodik akım değerlerinde PANi> PANi |Fe≅PANi |Cu> PANi |Zn≅ PANi |Ni sıralamasının olduğu belirlenmiştir. Pasive edilen bakır üzerine kaplanan PANi ve PANi|metal kompozit filmlerinin bakırı korozyona karşı korumada önemli bir bariyer etkisi sağladığı gözlenmiştir.

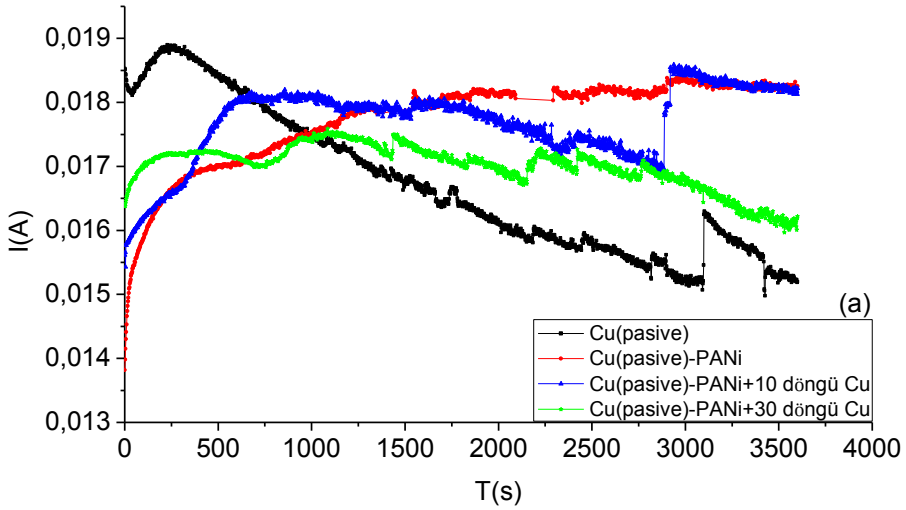
5.4.3. Pasive edilen bakır üzerinde oluşturulan PANi ve PANi|metal kompozitlerinin kronoamperometrik ölçüm sonuçları

0,1 M H_2SO_4 çözeltisi içinde 0,25 V'luk sabit potansiyelde 1saat süreyle akımın zamanla değişimi pasive edilen bakır ve pasivasyon işleminden sonra PANi kaplanmış bakır için Şekil 5.78'de verilmiştir. Akım-zaman grafiğinden, pasive edilen bakır için akım değeri başlangıçta 18 mA iken bir saatin sonunda bu değerin 15,2 mA olduğu gözlenmiştir. Bakır üzerine PANi kaplandığında elde edilen akım-zaman eğrisinden ise başlangıçtaki akım değerinin 13,9 mA değerinden 18 mA değerine arttığı belirlenmiştir. Bu durum korozif ortamda bulunan bakır yüzeyindeki PANi kaplamanın bakır elektrot yüzeyinden zamanla ayrıldığını göstermektedir.

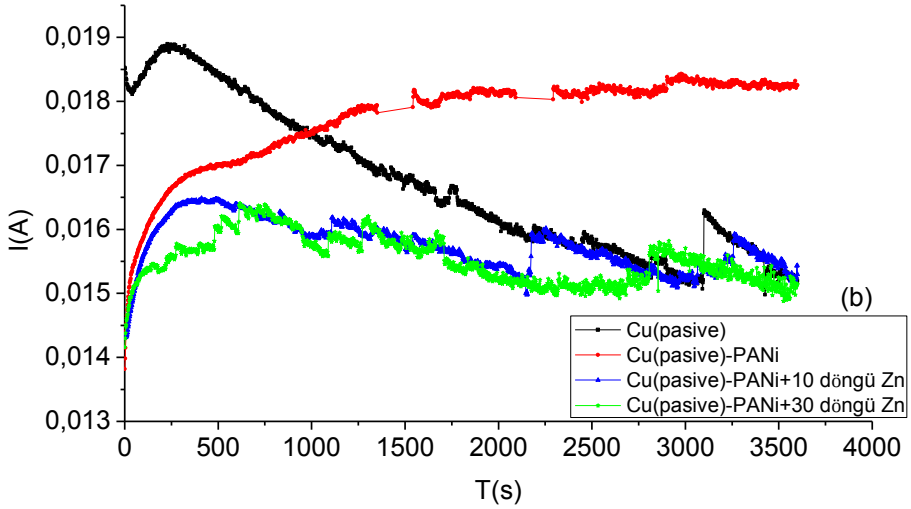


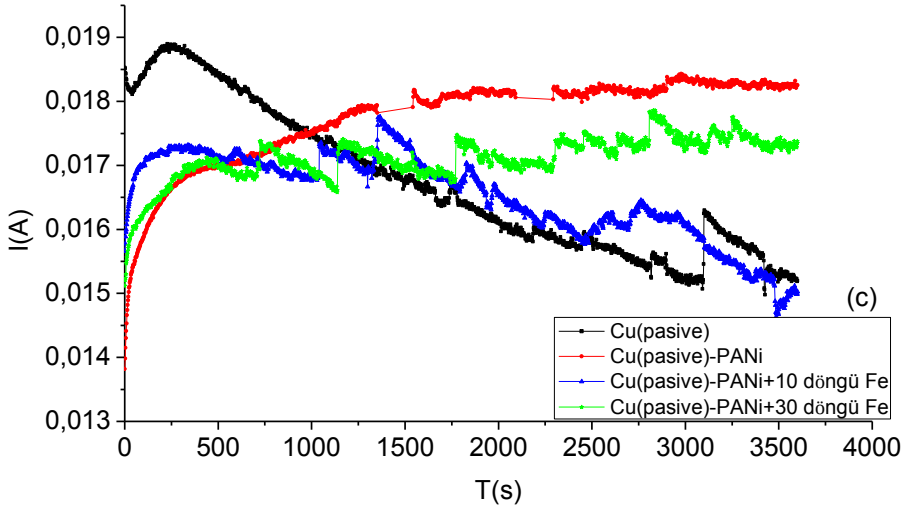
Şekil 5. 78: Pasive edilmiş bakır ve pasive edildikten sonra PANi kaplanmış bakır elektrota ait akım-zaman değişimi.

0,1 M H_2SO_4 çözeltisi içinde +0,25 V'luk sabit potansiyelde pasive edilen bakır ve PANi kaplanmış bakır elektrotların, PANi | Cu, PANi | Zn, PANi | Fe ve PANi | Ni kaplı bakır elektrotlar ile akım-zaman değişimlerinin karşılaştırmalı grafikleri sırasıyla Şekil 5.79a, b, c, d'de verilmiştir.

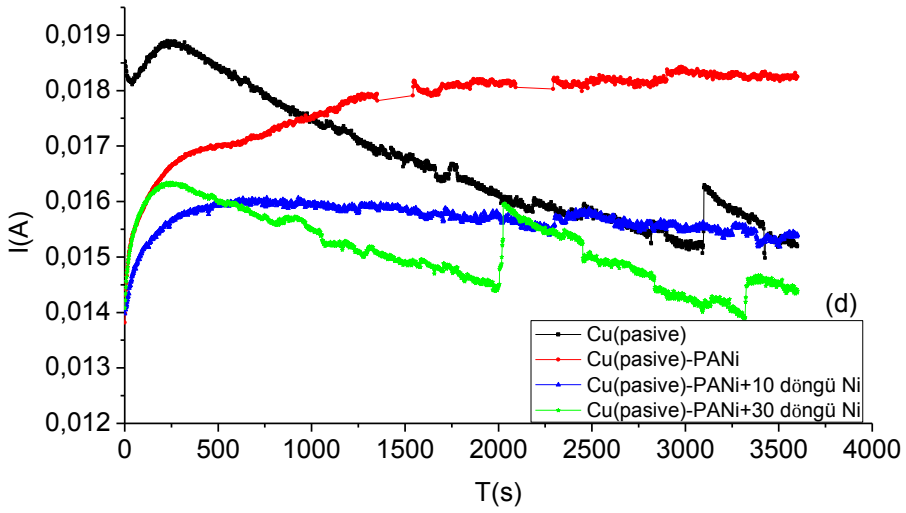


Şekil 5. 79: Pasive edilen bakır, pasive edildikten sonra sırasıyla PANi ve (a) PANi |Cu, (b) PANi |Zn, (c) PANi |Fe ve (d) PANi |Ni kaplanmış bakır elektrotlara ait akım-zaman değişimi.





Şekil 5.79 (Devam): Pasive edilen bakır, pasive edildikten sonra sırasıyla PANi ve (a) PANi |Cu, (b) PANi |Zn, (c) PANi |Fe ve (d) PANi |Ni kaplanmış bakır elektrotlara ait akım-zaman değişimi.



Şekil 5.79 (Devam): Pasive edilen bakır, pasive edildikten sonra sırasıyla PANi ve (a) PANi |Cu, (b) PANi |Zn, (c) PANi |Fe ve (d) PANi |Ni kaplanmış bakır elektrotlara ait akım-zaman değişimi.

PANi|Cu, PANi | Zn, PANi | Fe ve PANi | Ni kaplamaları için söz konusu akım değerleri, 10 döngü katkılama için sırasıyla 15,4 mA'den 18,2 mA'e, 14,3 mA'den 15,2 mA'e, 15,78 mA'den 15 mA'e ve 14 mA'den 15,3 mA'e kaymıştır. 30 döngü bakır, çinko, demir ve nikel katkılama için akım değerleri ise sırasıyla, 16,3 mA'den 15,9 mA'e, 13,9 mA'den 15 mA'e, 15,2 mA'den 17,3 mA'e ve 14 mA'den 14,3 mA'e bir değişim göstermektedir.

10 ve 30 döngü kaplamalarda elde edilen eğrilerde akımda görülen çok küçük artışlar, korozif ortamdaki kaplama yüzeyinde oluşan bozulmalardan ve kaplamaların bakır yüzeyinden ayrılarak korozif ortama geçmesinden kaynaklanmaktadır. Yaklaşık 1500 sn sonunda kaplamanın akım değerleri, pasive edilen bakır elektrodun akım değerlerine yaklaşmaktadır. Uygulanan potansiyelde korozif ortamda bulunan PANi ve PANi|metal kompozit filmlerinin uzun süre dayanım göstermediği belirlenmiştir.

Yüksek potansiyellerde, polimer filminin bozunması (tersinmez yükseltgenme, film içinde bazı polimerik bantların kırılmasına sebep olur) gerçekleşir ve toplam akıma katkıda bulunmaktadır. Polimer filminin bozunması, geçirgenliğin artmasına ve kaplamanın daha az koruyucu özellikte olmasına sebep olur. Metal çözelti ara yüzeyinde metalin anodik çözünmesinin olması ve polimer filminin yükseltgenmesi kaplamanın geçirgenliği(gözenekliliği) ile bağlantılıdır [87].

Pasive edilen bakır elektrot üzerine kaplanan PANi ve PANi|metal kompozit filmlerinin akım-zaman eğrileri incelendiğinde, PANi üzerine metal katyonlarının katkılanmasıyla akım değerlerinde azalma gözlenmiştir.

Şekil 5.79a, b, c ve d'de elde edilen eğrilerden katyon katkılama işleminin akım değerlerini azalttığı görülmektedir. Akım değişimleri birbirine yakın olmasına rağmen, PANi ve PANİ üzerine 10 ve 30 döngü metal katkılama sonucunda elde edilen PANi|metal kompozit filmleri için akım değerleri göz önüne alındığında, sıralamanın PANi>PANi |Fe≅PANi |Cu> PANi |Zn≅ PANi |Ni olduğu belirlenmiştir.

5.4.4. Pasive edilen bakır üzerinde oluşturulan PANi ve PANi|metal kompozitlerinin AC empedans ölçümleri sonuçları

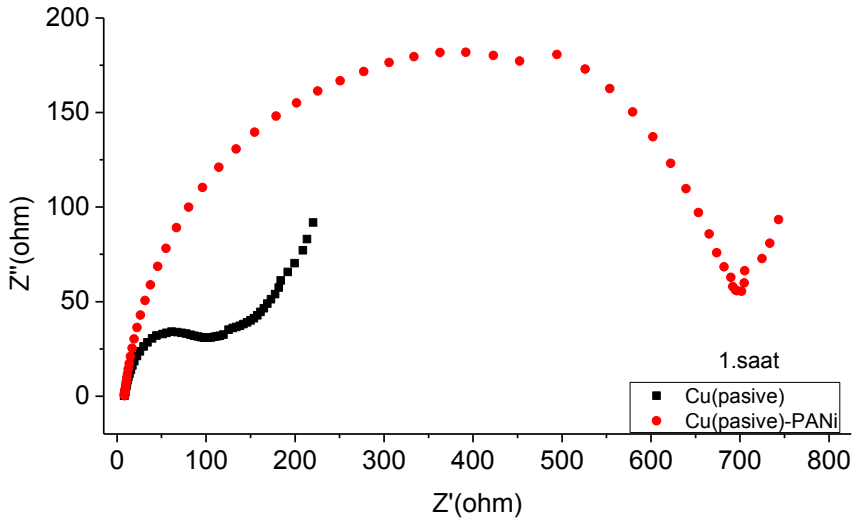
Pasive edilen bakır üzerinde oluşturulan PANi, PANi|Cu, PANi|Zn, PANi|Fe ve PANi|Ni kaplanmış bakırın 0,1 M H_2SO_4 ortamına maruz bırakıldıkları andan itibaren farklı daldırma süreleri (1, 5, 24, 48 ve 72 saat) sonrasında AC empedans ölçümleri gerçekleştirilerek Nyquist diyagramları elde edilmiştir. PANi ve PANi|metal kompozit filmleri (Cu, Zn, Fe ve Ni) için elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 5.54b deki eşdeğer devreye fit edilerek elektrokimyasal empedans parametreleri belirlenmiştir.

Bu eşdeğer devrede Rs elektrolitin direncini, R_1 çözelti/PANi (veya PANi|metal kompozitlerin) yük transfer direncini veya kaplamaların gözenek direncini, R_2 metalin yük transfer direncini, R_3 korozyon süresince Cu_2O film oluşum direncini gösterir. C_1; PANi (veya PANi|metal kompozitleri)/çözelti ara yüzeyindeki kapasitörü, C_2; metal/çözelti ara yüzeyindeki sabit kapasitörü belirtir. Q_1, Cu_2O/çözelti ara yüzeyindeki sabit faz elementidir ve W ise difüzlenmiş çözülebilir türlerin Warburg empedansıdır [29]. Sistemin polarizasyon direnci $R_p=R_1+R_2+R_3$'den hesaplanır.

Pasive edilen bakır ve pasive edilen bakır üzerinde oluşturulan tüm PANi kaplamaların Nyquist eğrilerinin fit edilmesi yine Z simpWin 3.21 ile gerçekleştirilmiştir.

5.4.4.1. Pasive edilen bakır ve PANi kaplı bakır elektrot için zamana bağlı empedans sonuçları

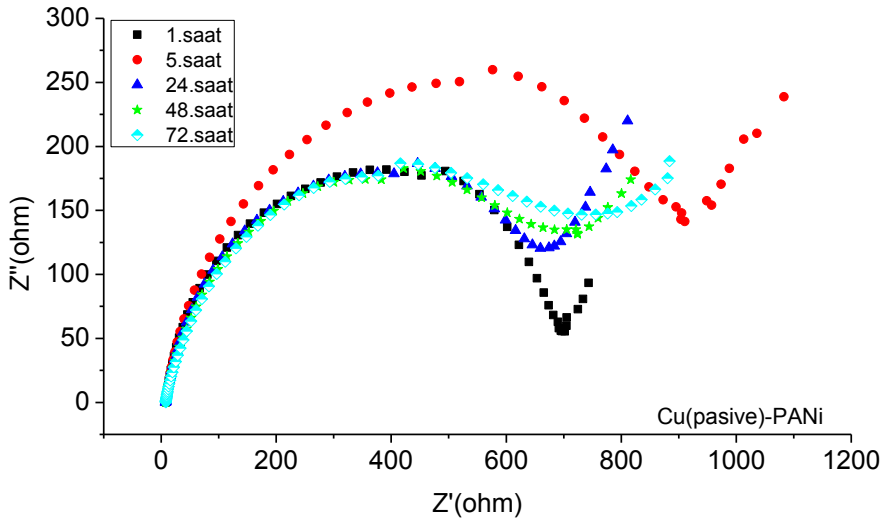
Şekil 5.80'de pasive edilen bakır ve PANi kaplı bakır için 1.saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri verilmiştir. Bu elektrotların 0,1 M H_2SO_4 çözeltisine daldırıldıktan hemen sonra elde edilen eğrilerden polarizasyon direnci değeri sırasıyla 154,19 ve 732,147 Ω olarak bulunmuştur. PANi kaplı bakır elektrodun pasive edilen bakır elektroda göre polarizasyon direncinin yüksek olması, PANi filminin bakır elektrota bariyer etkisi yaparak korozif çözeltinin bakır elektrota ulaşmasını engellemesiyle açıklanabilir.



Şekil 5. 80: Pasive edilen bakır ve PANi kaplı bakırın 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde 1.saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri.

PANi kaplanmış bakır elektrotun korozif çözeltide daldırma süresine bağlı olarak elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 5.81'de ve farklı daldırma süreleri sonunda belirlenen polarizasyon dirençleri (R_p) değerleri Tablo 5.18' de verilmiştir. Polarizasyon dirençlerinin zamana bağlı olarak önce artması, korozif çözeltinin polimerin gözeneklerinden geçerek metal yüzeyine ulaşması ve metal yüzeyinde meydana gelen anodik çözünme sonucu metal yüzeyinde daha fazla koruyucu bakır oksit türlerinin oluşmasına bağlanabilir. Bu durumda bakır yüzeyinde bulunan polimer filmi hızla indirgenirken, metal yükseltgenir ve metal/polimer ara yüzeyinde yük transferi gerçekleşir. Burada gerçekleşen olaylar metalin korozyonunu hızlandırır. Bu nedenle metal ile çözeltinin birbiri ile temas ettiği bölgelerde çözünme bir tür katalizlenmeye uğrar. Polimer filminin bu özelliği sayesinde yüzeyde pasifliğin bozulduğu bölgelerde pasifliğin hızla sağlanması gerçekleşir. Bu durumda polimer filmi hem oksit filmi oluşumunu hızlandırarak hem de kararlılığını artırarak daha ince bir oksit filmi ile daha iyi bir koruma sağlayabilir [82].

Daha uzun süre korozif ortamda kalan kaplamalarda polarizasyon direncinin azalması ise, zamanla polimer filminin geçirgenliğinin artması ve metal yüzeyine daha fazla korozif çözeltinin ulaşmasından dolayı daha fazla metal çözelti etkileşimi gerçekleşmesi ile açıklanabilir. Bu durumda da polimer filminde kabarmalar meydana gelir, polimerin adezyonu oldukça azalır ve yüzey üzerinden polimer filminin ayrılması söz konusu olur.



Şekil 5. 81: PANi kaplı bakırın 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı daldırma süreleri için Nyquist eğrileri.

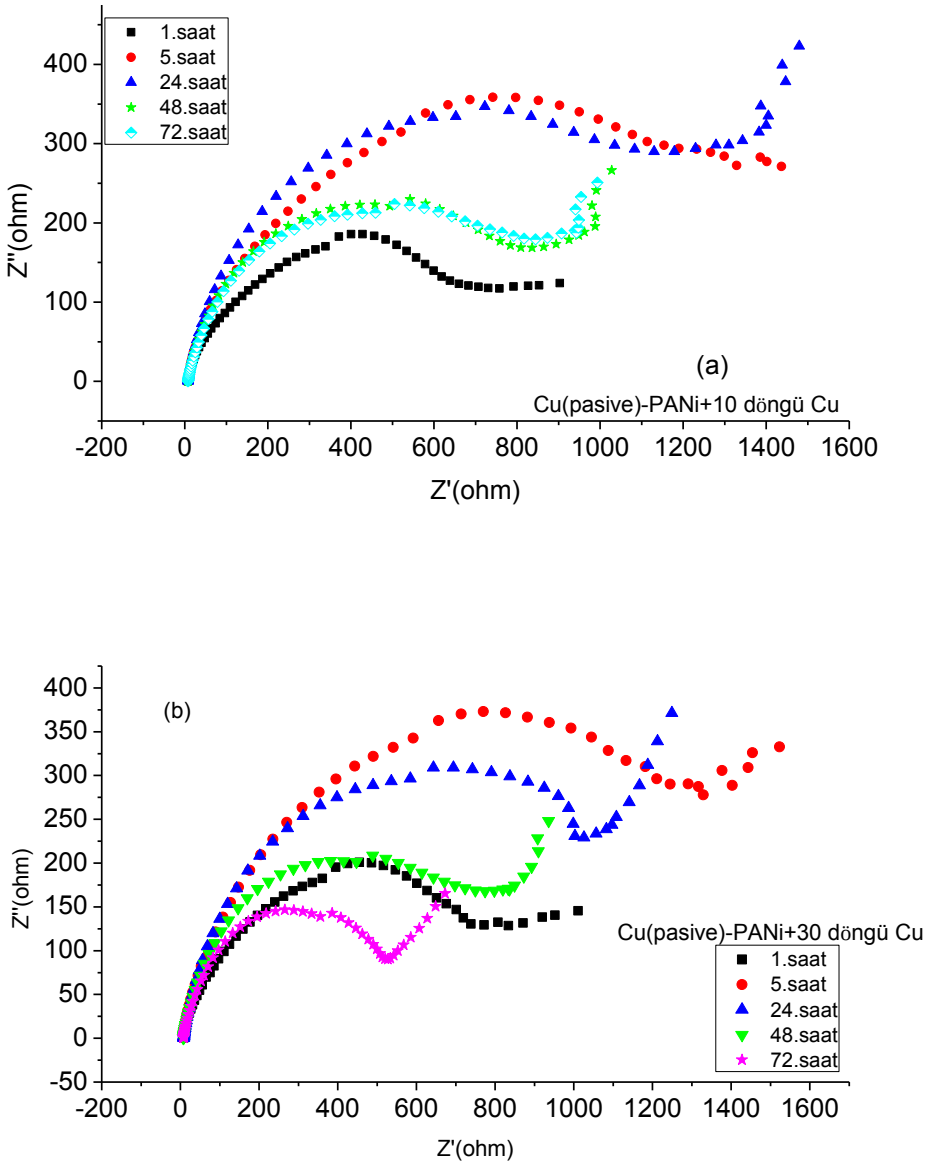
Tablo 5. 18: Pasive edilen bakır ve PANi kaplı bakırın 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı daldırma süreleri için elektrokimyasal empedans parametreleri.

Cu (Pasive)	**Rs(Ω)**	**$Q_1(Ss^{-n})$**	**n(0<n<1)**	**R_1(Ω)**	**$W(Ss^{-1/2})$**	**$Q_2(Ss^{-n})$**	**n**	**R_2(Ω)**	**Rp(Ω)**
0.saat	8,066	$1,63\ 10^{-4}$	0,7563	119,7	0,06114	$70,66\ 10^{-4}$	0,5131	198,4	318,1
1.saat	8,044	$27,48\ 10^{-4}$	0,5865	89,35	0,02905	$1,234\ 10^{-4}$	0,8233	64,84	154,19
5.saat	7,72	$75,62\ 10^{-4}$	0,4768	159,4	0,01788	$1,439\ 10^{-4}$	0,84	24,98	184,38
24.saat	7,795	$3,943\ 10^{-3}$	0,5486	230,6	0,02238	$0,17710^{-3}$	0,8242	36,35	266,95
48.saat	7,537	$0,167\ 10^{-3}$	0,856	26,17	0,02906	$5,208\ 10^{-3}$	0,5308	136,2	162,37
72.saat	7,735	$5,097\ 10^{-3}$	0,5305	161,6	0,02364	$0,208\ 10^{-3}$	0,854	20,86	182,46
Cu (Pasive)|PANi	**Rs(Ω)**	**C_1(F)**	**R_1(Ω)**	**$Q_1(Ss^{-n})$**	**n(0<n<1)**	**R_2(Ω)**	**$W(Ss^{-1/2})$**	**C_2(F)**	**R_3(Ω)**	**Rp(Ω)**
1.saat	8,564	$1,76\ 10^{-5}$	76,6	$3,385\ 10^{-4}$	0,5539	653,5	0,08145	$3,01\ 10^{-5}$	2,137	732,15
5.saat	8,419	$9,50\ 10^{-6}$	1,1	$2,509\ 10^{-4}$	0,6493	847,6	0,01475	$1,0210^{-4}$	60,81	909,51
24.saat	7,795	$9,26\ 10^{-6}$	0,79	$3,197\ 10^{-4}$	0,6241	628	0,01546	$1,54\ 10^{-4}$	39,71	668,5
48.saat	7,854	$9,94\ 10^{-6}$	0,96	$0,408\ 10^{-3}$	0,5766	692,2	0,01975	$2,83\ 10^{-4}$	29,49	722,60
72.saat	8,201	$3,93\ 10^{-5}$	176	$0,393\ 10^{-3}$	0,8	453,9	0,01181	$25,2\ 10^{-4}$	15,19	645,09

5.4.4.2. Cu(pasive)|PANi|Cu kompozitlerinin empedans ölçüm sonuçları

Şekil 5.82a ve b' de PANi filmi üzerine dönüşümlü voltametri tekniği ile 10 ve 30 döngü bakır katkılandıktan sonra 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı daldırma süreleri için elde edilen Nyquist eğrileri verilmiştir.

Farklı daldırma süreleri sonunda elde edilen Nyquist eğrilerinden bulunan polarizasyon direnci değerleri incelendiğinde 5. saatin sonunda hem 10 döngü hem de 30 döngü için gözlenen polarizasyon direncinin, bakır üzerinde sadece PANi kaplama olduğu durumdaki polarizasyon direncine göre artış gösterdiği belirlenmiştir (Tablo 5.19). Bu durum PANi filmi üzerindeki bakır kaplamanın, PANi filmine ek bir bariyer etkisi sağlayarak kaplamanın korozyon direncini arttırmasıyla açıklanabilir. PANi üzerine hem 10 döngü hem de 30 döngü bakır katkılanmasıyla oluşturulan kompozit filmlerin polarizasyon dirençlerinde 24. saatten sonra azalma gözlenmeye başlamıştır. 24.saate kadar polarizasyon direncinde artış gözlenmesi metal yüzeyine korozif çözeltisinin ulaşmasıyla bakırın çözünmesi ve yüzeyde yüzeyi pasifleştiren bakır oksit türlerinin oluşumuna bağlanabilir. PANi yüzeyine bakır katkılanması ile bakır yüzeyine bariyer etki sağlayan PANi filminin koruyucu etkisinin arttığı gözlenmiştir.



Şekil 5. 82: Pasive edilmiş bakır üzerinde oluşturulan PANi | Cu (10 döngü) ve b) PANi | Cu (30 döngü) kompozit filmlerinin 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı daldırma süreleri için Nyquist eğrileri.

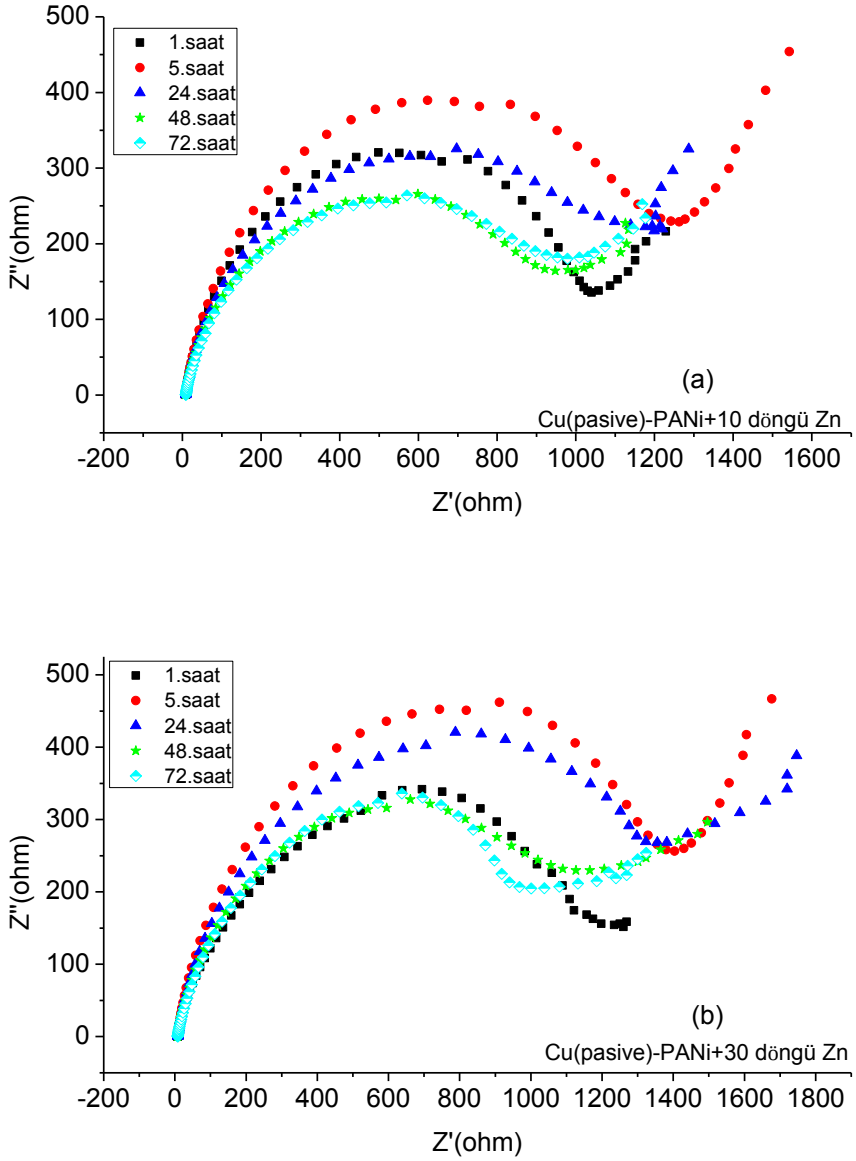
Nyquist eğrilerinden elde edilen polarizasyon dirençleri göz önüne alındığında PANi tabakasına katkılanan bakır miktarının artmasıyla polarizasyon direncinin de arttığı gözlenmektedir. Bakır katkılanması ile elde edilen kompozit filmlerinin polarizasyon direncinin, hem sadece pasive edilen bakır hem de sadece PANi kaplanmış bakıra göre yüksek olduğu belirlenmiştir.

Tablo 5. 19: Pasive edilmiş bakır üzerinde oluşturulan PANi | Cu (10 döngü) ve PANi | Cu (30 döngü) kompozit filmlerinin 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı daldırma süreleri için elektrokimyasal empedans parametreleri.

Cu (Pasive) | PANi | Cu (10 Döngü)	**Rs(Ω)**	**C_1(F)**	**R_1(Ω)**	**$Q_1(Ss^{-n})$**	**n(0<n<1)**	**R_2(Ω)**	**$W(Ss^{-1/2})$**	**C_2(F)**	**R_3(Ω)**	**Rp(Ω)**
1.saat	7,691	$1,46\ 10^{-5}$	31,01	$12,88\ 10^{-4}$	0,45	567,1	0,00056	$2,78\ 10^{-5}$	1,113	599,223
5.saat	8,251	$3,15\ 10^{-5}$	269,4	$3,157\ 10^{-4}$	0,8	804,6	0,00762	$3,12\ 10^{-5}$	21,43	1095,43
24.saat	8,067	$1,00\ 10^{-5}$	1,873	$2,269\ 10^{-4}$	0,63	1190	0,00741	$1,32\ 10^{-4}$	79,94	1271,813
48.saat	7,945	$1,00\ 10^{-5}$	11,99	$72,2\ 10^{-4}$	0,8	333,7	0,00877	$4,42\ 10^{-4}$	379,9	725,59
72.saat	7,852	$1,03\ 10^{-5}$	1,025	$3,74\ 10^{-4}$	0,57	849	0,01405	$2,07\ 10^{-4}$	55,2	905,225
Cu (Pasive) | PANi | Cu (30 Döngü)										
1.saat	8,793	$2,1210^{-5}$	75,3	$6,392\ 10^{-4}$	0,53	807,9	0,02766	$2,79\ 10^{-5}$	6,97	890,17
5.saat	8,349	$1,68\ 10^{-5}$	75,46	$2,943\ 10^{-4}$	0,56	1311	0,01028	$2,88\ 10^{-5}$	2,006	1388,466
24.saat	8,977	$1,60\ 10^{-5}$	68,81	$1,812\ 10^{-4}$	0,66	848,8	0,00795	$6,55\ 10^{-5}$	68,81	986,42
48.saat	8,249	$2,04\ 10^{-5}$	60,94	$1,955\ 10^{-4}$	0,8	545,4	0,00913	$1,56\ 10^{-4}$	60,94	667,28
72.saat	8,438	$1,86\ 10^{-5}$	60,17	$1,483\ 10^{-4}$	0,8	340,3	0,01463	$49,810^{-4}$	60,17	460,64

5.4.4.3. Cu(pasive)|PANi|Zn kompozitlerinin empedans ölçüm sonuçları

PANi filmi üzerine 10 ve 30 döngü çinko katkılandıktan sonra 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı daldırma sürelerinde elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 5.83a ve b'de gösterilmiştir. Daldırma sürelerine bağlı olarak Nyquist eğrilerinden elde edilen polarizasyon dirençleri ise Tablo 5.20'de verilmiştir.



Şekil 5. 83: Pasive edilmiş bakır üzerinde oluşturulan PANi | Zn (10 döngü) ve b) PANi | Zn (30 döngü) kompozit filmlerinin 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı daldırma süreleri için Nyquist eğrileri.

PANi kaplamalara çinko katkılanmasıyla birlikte, PANi kaplamanın korozyon direncinin de arttığı gözlenmektedir. Bu artış, çinkonun polimerik film yüzeyini tamamen kapatarak daha sıkı bir film oluşturmasıyla açıklanabilir. Aynı zamanda bu kaplamalarda, yüzeye katkılanan çinko korozif ortam içerisinde kararlı çinko hidroksitler oluşmasını sağlar. Bu ise polimer filminin gözeneklerini doldurarak kaplamaya daha düşük geçirgenlik özelliği sağlamaktadır [87]. Katkılanan çinko miktarının artmasıyla polarizasyon direnci (R_p) değerinin sadece PANi kaplamaya göre arttığı gözlenmiştir. Katkılanan çinko miktarının artmasıyla PANi tabakasının koruyucu etkisi de artmaktadır. PANi kaplanmış metal yüzeyine çökertilen çinkonun ve yüzeyde oluştuğu düşünülen çinko oksit tabakasının agresif iyon geçirgenliğini azaltmasıyla açıklanabilir.

Tablo 5.20'den görüldüğü gibi, pasive edilen PANi|Zn kompozit filmlerinin sülfirik asit ortamında 72 saat koruma sağladığı belirlenmiştir. Daldırma zamanının artmasıyla birlikte, polarizasyon dirençlerinde azalma gözlenmektedir. Polarizasyon dirençlerinde gözlenen bu azalma, korozif ortam içinde bulunan kaplamaların, geçirgenliğinin arttığını ve bariyer etkisinin azaldığını göstermektedir.

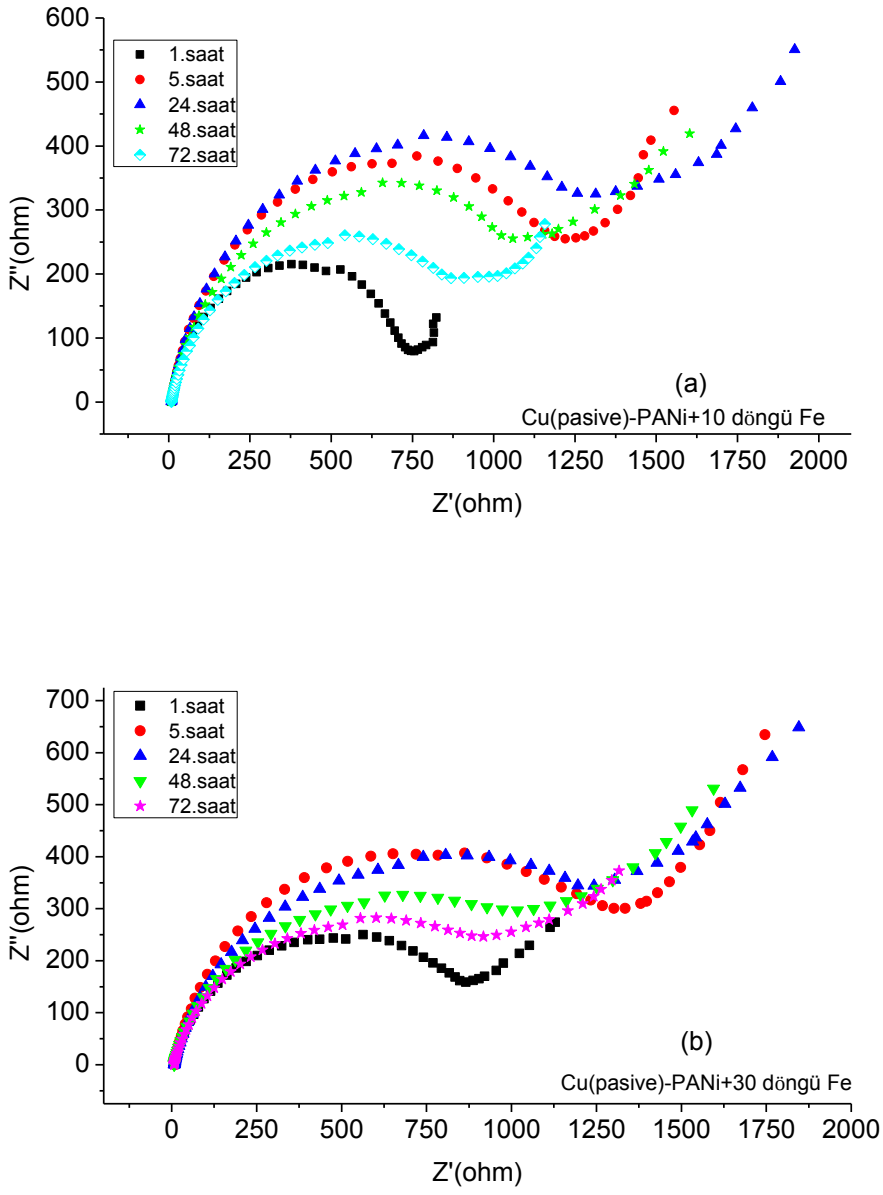
Tablo 5. 20: Pasive edilmiş bakır üzerinde oluşturulan PANi | Zn (10 döngü) ve PANi | Zn (30 döngü) kompozit filmlerinin 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı daldırma süreleri için elektrokimyasal empedans parametreleri.

Cu (Pasive) | PANi | Zn (10 Döngü)	**Rs(Ω)**	**C_1(F)**	**R_1(Ω)**	**$Q_1(Ss^{-n})$**	**n(0<n<1)**	**R_2(Ω)**	**$W(Ss^{-1/2})$**	**C_2(F)**	**R_3(Ω)**	**Rp(Ω)**
1.saat	8,822	$1,12\ 10^{-5}$	1,71	$14,85\ 10^{-5}$	0,696	973,2	0,01447	$1,32\ 10^{-4}$	51,64	1026,55
5.saat	8,516	$9,02\ 10^{-6}$	2,249	$9,34\ 10^{-5}$	0,736	813,5	0,00657	$6,12\ 10^{-4}$	314,6	1130,35
24.saat	9,065	$1,82\ 10^{-5}$	22,47	$16,67\ 10^{-5}$	0,8	858,7	0,00863	$4,94\ 10^{-5}$	153,3	1034,47
48.saat	8,323	$9,28\ 10^{-6}$	1,5	$26,25\ 10^{-5}$	0,609	947,2	0,01446	$18,7\ 10^{-5}$	46,17	994,87
72.saat	8,778	$9,55\ 10^{-6}$	1,229	$30,84\ 10^{-5}$	0,586	979,7	0,01373	$23,4\ 10^{-5}$	47,21	1028,14
Cu (Pasive) | PANi | Zn (30 Döngü)										
1.saat	8,057	$3,25\ 10^{-5}$	253,4	$28,83\ 10^{-5}$	0,8	801,9	0,0142	$3,01\ 10^{-5}$	19,43	1074,73
5.saat	8,136	$1,62\ 10^{-5}$	71,01	$13,8\ 10^{-5}$	0,62	1349	0,00765	$2,45\ 10^{-5}$	15,52	1435,53
24.saat	8,697	$1,78\ 10^{-5}$	23,75	$14,62\ 10^{-5}$	0,8	1077	0,00605	$5,26\ 10^{-5}$	157,2	1257,95
48.saat	8,398	$1,56\ 10^{-5}$	70,95	$8,99\ 10^{-5}$	0,8	475,6	0,00712	$61,6\ 10^{-5}$	467,6	1014,15
72.saat	8,508	$1,61\ 10^{-5}$	66,47	$10,52\ 10^{-5}$	0,8	436,3	0,00821	$53,3\ 10^{-5}$	450,3	953,07

5.4.4.4. Cu(pasive)|PANi|Fe kompozitlerinin empedans ölçüm sonuçları

Şekil 5.84a ve b'de sırasıyla pasive edilmiş bakır üzerinde oluşturulan PANi | Fe (10 döngü) ve PANi | Fe (30 döngü) kompozit filmlerinin 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı daldırma süreleri için Nyquist eğrileri verilmiştir. Tablo 5.21'de ise bu eğrilerden elde edilen polarizasyon dirençleri gösterilmiştir. PANi|Fe kaplama için 1.saatin sonunda elde edilen polarizasyon dirençlerinin, PANi|Cu kaplama için elde edilen değerlere yakın olduğu gözlenmektedir. PANi filmine demir katkılanması ile oluşturulan kompozit filmlerin 72 saat korozif ortama maruz kaldıklarında bile bakırı korozyona karşı koruduğu belirlenmiştir (Tablo 5.21).

Nyquist eğrilerinden elde edilen polarizasyon dirençleri göz önüne alındığında PANi filmine katkılanan demir miktarının artmasıyla polarizasyon direnci değerlerinin de arttığı belirlenmiştir. PANi filmine katkılanan demir miktarı arttıkça, PANi filminin bakır elektroda sağladığı bariyer etkinliği artmıştır (Tablo5.21).



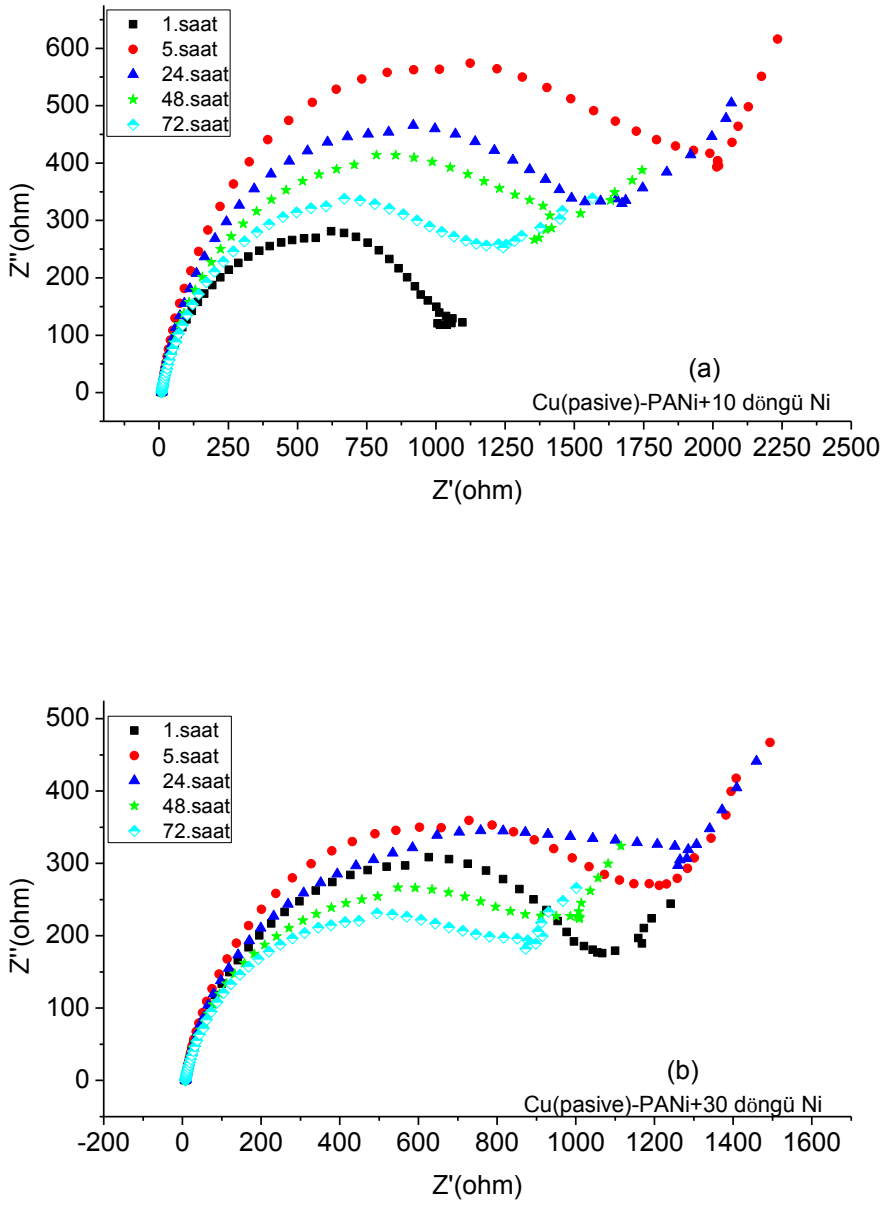
Şekil 5. 84: Pasive edilmiş bakır üzerinde oluşturulan PANi | Fe (10 döngü) ve b) PANi | Fe (30 döngü) kompozit filmlerinin 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı daldırma süreleri için Nyquist eğrileri.

Tablo 5. 21: Pasive edilmiş bakır üzerinde oluşturulan PANi | Fe (10 döngü) ve PANi | Fe (30 döngü) kompozit filmlerinin 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı daldırma süreleri için elektrokimyasal empedans parametreleri.

Cu (Pasive) | PANi | Fe (10 Döngü)	**Rs(Ω)**	**C_1(F)**	**R_1(Ω)**	**$Q_1(Ss^{-n})$**	**n(0<n<1)**	**R_2(Ω)**	**$W(Ss^{-1/2})$**	**C_2(F)**	**R_3(Ω)**	**Rp(Ω)**
1.saat	8,39	$9,95\ 10^{-6}$	1,086	$21,94\ 10^{-5}$	0,6886	680,8	0,02715	$12,1\ 10^{-5}$	53,65	735,536
5.saat	8,753	$8,12\ 10^{-6}$	1,227	$16,64\ 10^{-5}$	0,7038	1127	0,00685	$13,9\ 10^{-5}$	75,94	1204,167
24.saat	8,708	$9,79\ 10^{-6}$	1,772	$21,25\ 10^{-5}$	0,6443	1377	0,00557	$15,2\ 10^{-5}$	100,8	1479,572
48.saat	7,976	$14,2\ 10^{-6}$	5,664	$24,09\ 10^{-5}$	0,5635	1235	0,00724	$2,95\ 10^{-5}$	1,022	1241,686
72.saat	8,408	$9,90\ 10^{-6}$	1,153	$33,27\ 10^{-5}$	0,5884	969,8	0,0124	$24,3\ 10^{-5}$	47,09	1018,043
Cu (Pasive) | PANi | Fe (30 Döngü)										
1.saat	8,89	$24,3\ 10^{-6}$	20,22	$19,88\ 10^{-5}$	0,8	632,7	0,00913	$5,39\ 10^{-5}$	136	788,92
5.saat	8,838	$7,24\ 10^{-6}$	15,64	$9,08\ 10^{-5}$	0,74	912,6	0,00467	$86,6\ 10^{-5}$	280,3	1208,54
24.saat	7,96	$9,21\ 10^{-6}$	15,5	$21,54\ 10^{-5}$	0,63	1307	0,00472	$19,7\ 10^{-5}$	64,7	1387,2
48.saat	7,806	$1,65\ 10^{-5}$	62,93	$9,16\ 10^{-5}$	0,8	479,1	0,00461	$78,9\ 10^{-5}$	420,3	962,33
72.saat	7,602	$1,08\ 10^{-5}$	11,87	$34,01\ 10^{-5}$	0,59	1025	0,00797	$22,2\ 10^{-5}$	59,38	1096,25

5.4.4.5. Cu(pasive)|PANi|Ni kompozitlerinin empedans ölçüm sonuçları

PANi|Ni kaplanmış bakırın 0,1 M H_2SO_4 çözeltisindeki Nyquist eğrileri ise Şekil 5.85a ve b'de ve bu eğrilere ait polarizasyon dirençleri ise Tablo 5.22'de verilmiştir.



Şekil 5. 85: Pasive edilmiş bakır üzerinde oluşturulan PANi|Ni (10 döngü) ve b) PANi|Ni (30 döngü) kompozit filmlerinin 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı daldırma süreleri için Nyquist eğrileri.

Tablo 5. 22: Pasive edilmiş bakır üzerinde oluşturulan PANi | Ni (10 döngü) ve PANi | Ni (30 döngü) kompozit filmlerinin 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı daldırma süreleri için elektrokimyasal empedans parametreleri.

Cu (Pasive) | PANi | Ni (10 Döngü)	**Rs(Ω)**	**C_1(F)**	**R_1(Ω)**	**$Q_1(Ss^{-n})$**	**n(0<n<1)**	**R_2(Ω)**	**$W(Ss^{-1/2})$**	**C_2(F)**	**R_3(Ω)**	**Rp(Ω)**
1.saat	9,89	$15,6\ 10^{-6}$	40,09	$1,00\ 10^{-5}$	1	185,8	0,01129	$16,5\ 10^{-5}$	615	840,89
5.saat	10,02	$22,0\ 10^{-6}$	529,3	$12,66\ 10^{-5}$	0,8	1213	0,00465	$3,27\ 10^{-5}$	13,28	1755,58
24.saat	9,32	$10,0\ 10^{-6}$	15,69	$5,49\ 10^{-5}$	0,8	643,4	0,00447	$31,3\ 10^{-5}$	708,2	1367,29
48.saat	9,475	$8,33\ 10^{-6}$	1,96	$14,45\ 10^{-5}$	0,66	1015	0,00705	$121,8\ 10^{-5}$	317,2	1334,16
72.saat	9,36	$8,74\ 10^{-6}$	1,301	$26,14\ 10^{-5}$	0,59	1231	0,00957	$33,5\ 10^{-5}$	44,27	1276,571
Cu (Pasive) | PANi | Ni (30 Döngü)										
1.saat	8,242	$17,1\ 10^{-6}$	33,9	$27,4\ 10^{-5}$	0,540	1112	0,01677	$2,85\ 10^{-5}$	1,116	1147,016
5.saat	8,147	$9,02\ 10^{-6}$	2,202	$11,01\ 10^{-5}$	0,725	747,1	0,006	$85,5\ 10^{-5}$	315,8	1065,102
24.saat	8,116	$9,83\ 10^{-6}$	1,296	$28,02\ 10^{-5}$	0,616	1192	0,00794	$13,2\ 10^{-5}$	83,3	1276,596
48.saat	7,559	$9,43\ 10^{-6}$	0,9794	$30,93\ 10^{-5}$	0,601	942,7	0,01072	$18,2\ 10^{-5}$	46,83	990,5094
72.saat	7,622	$9,34\ 10^{-6}$	0,8518	$35,08\ 10^{-5}$	0,594	844,1	0,01319	$22,4\ 10^{-5}$	42,64	887,5918

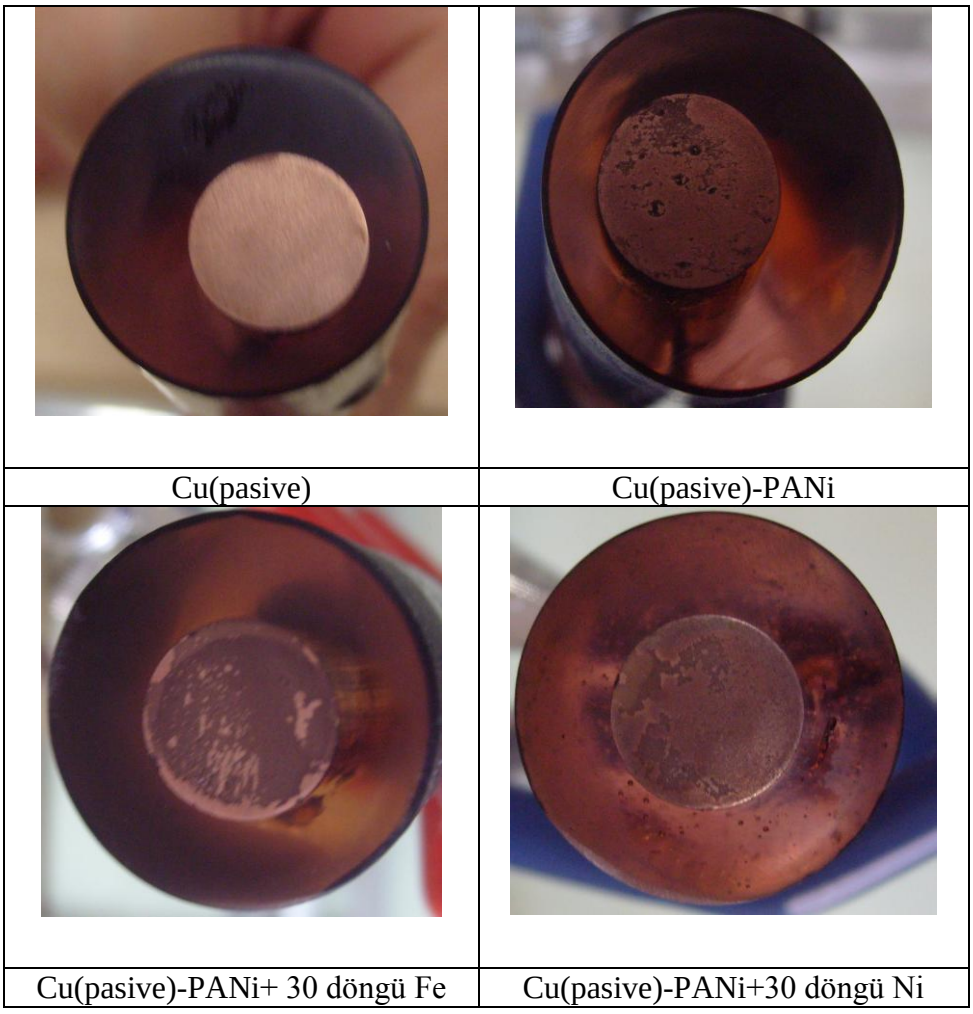
PANi|Ni kompozit filmlerinin farklı daldırma süreleri sonunda Nyquist eğrilerinden elde edilen polarizasyon dirençlerinden, kaplamanın polarizasyon direncinin 24.saate kadar arttığı daha sonraki daldırma sürelerinde ise azalmaya başladığı gözlenmektedir. Polarizasyon direncinin önce artması daha öncede bahsedildiği gibi korozif çözeltisinin polimer filminin gözeneklerinden geçerek metali çözmesi ve çözünen türlerin yüzeyi tekrar pasifleştirmesi ile açıklanabilir. Daldırma zamanının artmasıyla birlikte kaplamada bozulmaların başlamasıyla birlikte polarizasyon direncinde azalmalar başlar.

PANi filmine nikel katkılanması ile elde edilen polarizasyon dirençlerinin, PANi filmine çinko katkılama ile elde edilen polarizasyon dirençlerine yakın olduğu gözlenmektedir. PANi filmine hem nikel hem de çinko katkılanması ile PANi filminin bariyer etkisi oldukça arttırılmıştır.

Elde edilen eğrilerin polarizasyon dirençleri kıyaslandığında, nikel katkılanmış filmlerin polarizasyon dirençlerinin sadece pasive edilen bakır ve PANi kaplamaya kıyasla yüksek olduğu gözlenmiştir. Polarizasyon direncindeki bu artış kaplamanın korozyon direncinin arttığını göstermektedir. Nikel katkılamayla oluşturulan kompozit filmler korozif ortamın metale ulaşmasını engelleyen koruyucu bir tabaka gibi davranmaktadır.

PANi ve PANi|metal kompozitleri için 1. saatin sonunda elde edilen Nyquist eğrilerinin polarizasyon dirençleri göz önüne alındığında hem 10 hemde 30 döngü metal katkılandığında sıralamanın PANi<PANi |Fe≅PANi |Cu< PANi |Zn≅ PANi |Ni olduğu gözlenmektedir. PANi filmine katkılanan metal katyonlarının miktarı arttıkça, polarizasyon direncinde artma gözlenmiştir. Sonuçların bu şekilde gözlenmesini, PANi yüzeyine katkılanan metal katyonlarının dağılımı ve miktarı belirlemektedir. Katkılanan metal katyonları, bakır yüzeyini korumak amacıyla kaplanan PANi filmine ek bir bariyer etkisi sağlamaktadır. Metal katyonlarının yüzeyde iyi dağılması ve PANi yüzeyini tamamen kapatması ile bariyer etkisi güçlendirilebilir.

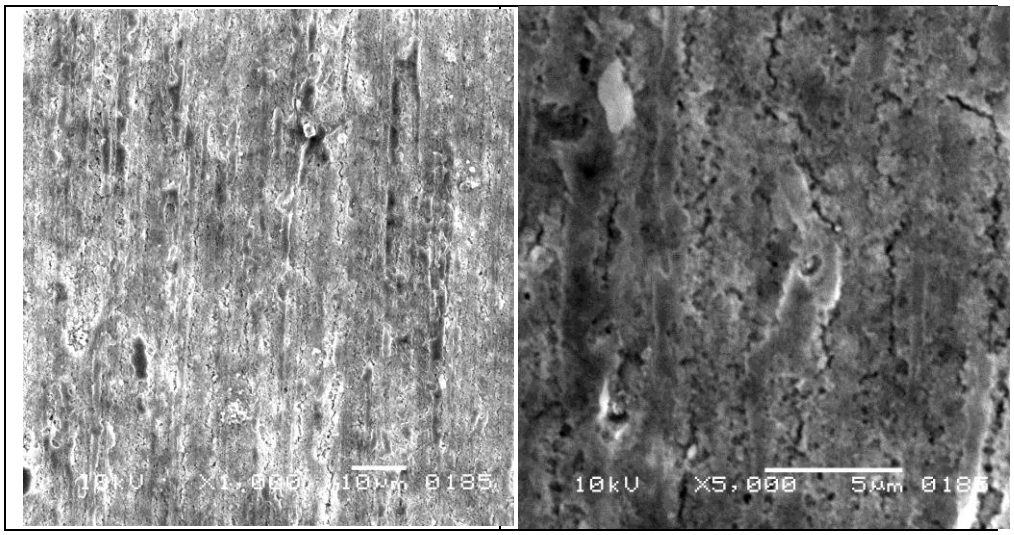
Şekil 5.86'da ise pasive edilmiş bakır, PANi, PANi|metal kompozit filmleri ile kaplanmış bakır elektrotların 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde 120 saat daldırma süresi sonunda elde edilen fotoğraf görüntüleri yer almaktadır.



Şekil 5. 86: Pasive edilmiş bakır, PANi, PANi|metal kompozit filmleri ile kaplanmış bakır elektrotların 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde 120 saat daldırma süresi sonundaki fotoğraf görüntüleri.

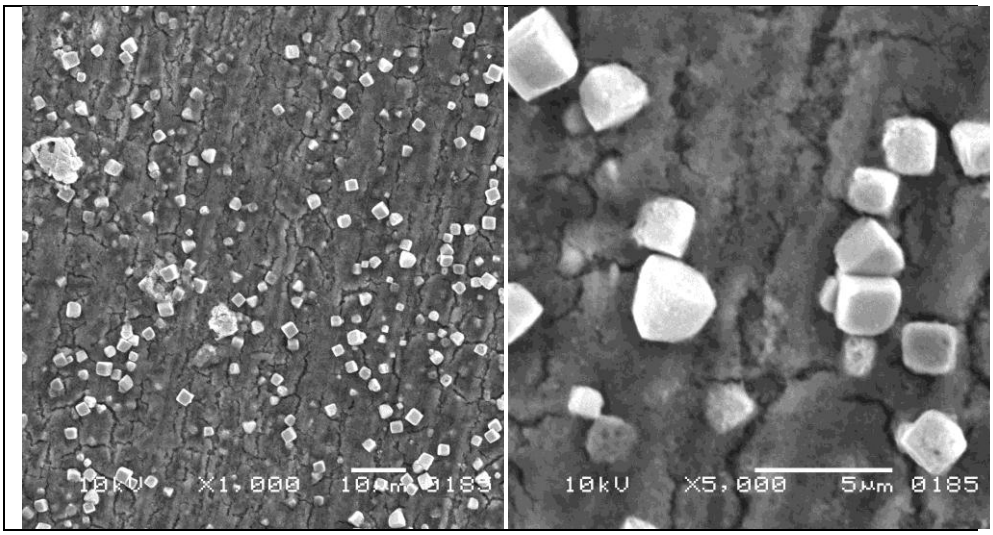
5.4.5. Pasive edilen bakır yüzeyinde oluşturulan PANi ve PANi|metal kompozitlerinin SEM çalışmaları

Şekil 5.87'de pasive edilen bakır elektrot üzerine kaplanan PANi filminin farklı büyütmelerde alınan SEM mikrografları verilmiştir.



Şekil 5. 87: Pasive edilen bakır yüzeyine kaplanan PANi'nin farklı büyütmelerde alınmış SEM mikrografları.

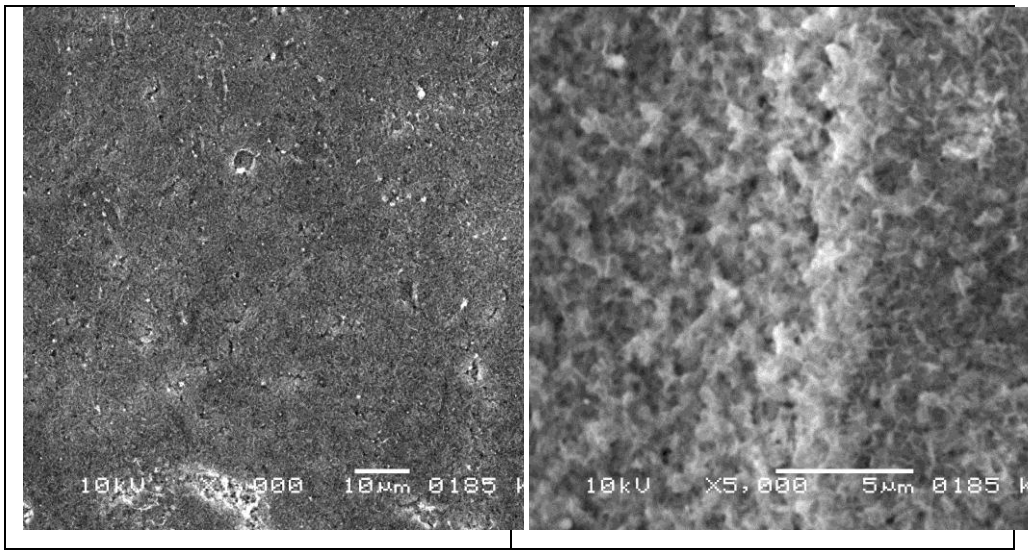
Pasive edilen bakır elektrot üzerine PANi filmi kaplandığında, yüzeydeki kaplamanın kılcal çatlaklar içerdiği gözlenmektedir.



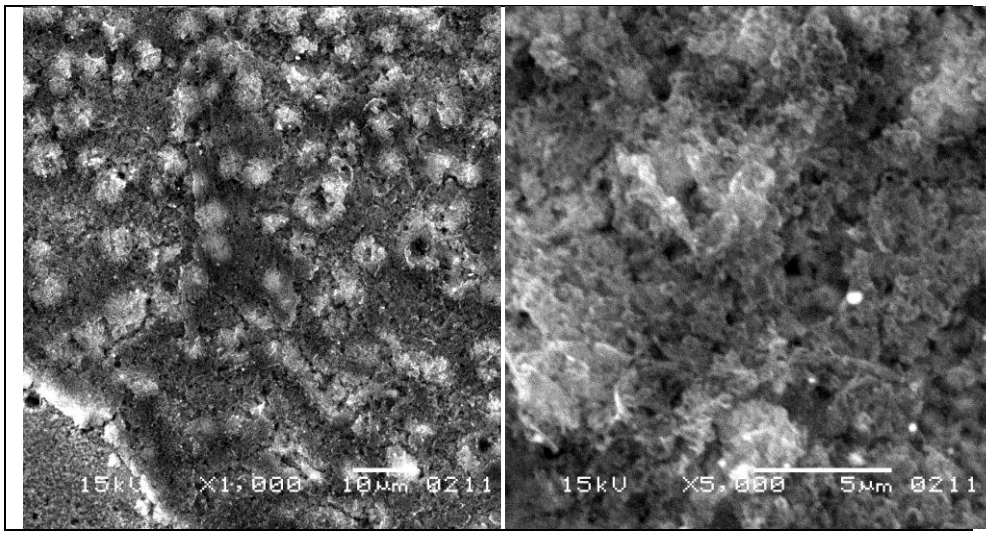
Şekil 5. 88: Pasive edilen bakır yüzeyine kaplanan PANi |Cu kompozit filminin farklı büyütmelerde alınmış SEM mikrografları.

PANi|Cu kompozit filmlerinin SEM mikrografları incelendiğinde, yüzey üzerinde homojen bir bakır film tabakası yerine kübik kristal yapılı bakır taneciklerinin olduğu gözlenmiştir. Bu durumda PANi filmine bakır katkılanması ile oluşturulan kaplamanın, orijinal PANi kaplamaya kıyasla bir miktar lokal korozyon direnci sağlayabileceği belirlenmiştir (Şekil 5.88).

Şekil 5.89'da PANi|Zn kompozit filmlerinin farklı büyütmelerde alınmış SEM mikrografları gösterilmiştir. PANi üzerine bakır yerine çinko katkılandığında, yüzeyde bakır kaplamada gözlenen tanecikler yerine homojen bir film yapısı oluşmuştur. Daha yüksek büyütmelerde kaplama tabakasının iğnesel morfolojide olduğu ve kaplama tabakasının mikro gözenekler içerdiği gözlenmiştir.

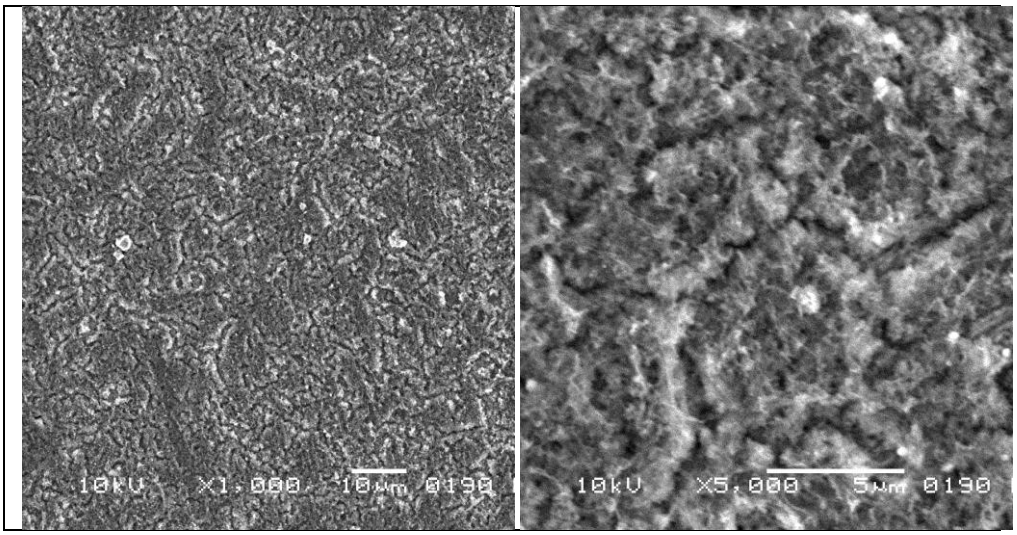


Şekil 5. 89: Pasive edilen bakır yüzeyine PANi |Zn kompozit filminin farklı büyütmelerde alınmış SEM mikrografları.



Şekil 5. 90: Pasive edilen bakır yüzeyine kaplanan PANi|Fe kompozit filminin farklı büyütmelerde alınmış SEM mikrografları.

Pasive edilen bakır üzerine PANi|Fe kompozit filmlerinin farklı büyütmelerdeki SEM mikrograflarından, PANi yüzeyinde bulunan demir tabakasının film yapısı yerine topaklanmış tanecikler şeklinde oluştuğu belirlenmiştir (Şekil 5.90). Yüksek büyütmelerde bu topaksı yapıların mikrogözenekli bir formda olup süngerimsi karakteristik bir yapıya sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 5. 91: Pasive edilen bakır yüzeyine kaplanan PANi|Ni kompozit filminin farklı büyütmelerde alınmış SEM mikrografları.

Şekil 5.91’ de PANi filmi üzerine nikel katkılandığı durumda alınan SEM mikrograflarından, kaplama yüzeyinin PANi üzerinde genişlemiş film yapısı gibi çinko kaplamaya benzer bir karakteristikte olduğu ve kaplamanın kendi içerisinde kılcal çatlak benzeri ayrışma yöreleri içerdiği gözlenmektedir. Yüksek büyütmeli mikrografta ise kaplamada tabaka üzerinde ayrışma yörelerine ek olarak, yüzey üzerinde kristallenmiş iğnesel görünümlü nikel kaplamanın olduğu belirlenmiştir.

6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

6.1. Alüminyum Üzerinde Oluşturulan PPy, PPy|Metal Kompozitleri, PANi ve PANi|Metal Kompozitlerinin Korozyon Koruma Davranışı

Alüminyumun korozyondan korunması amacıyla, okzalik asitin dopant olarak kullanıldığı elektrokimyasal polimerizasyon yöntemiyle alüminyum yüzeyinde PPy filmi oluşturulmuştur. Oluşturulan PPy filmine elektrokimyasal yöntemle farklı metal katyonları (Cu^{+2}, Zn^{+2}, Fe^{+2}, Ni^{+2}) katkılanarak PPy|Cu, PPy|Zn, PPy|Fe ve PPy|Ni kompozit filmleri elde edilmiştir. Bu şekilde hazırlanmış olan polimerik kompozit filmlerin elektrokimyasal özellikleri, potansiyodinamik, kronoamperometrik ve empedans ölçümleri 0,1M HCl ortamında incelenmiştir. Ayrıca, elde edilen filmlerin morfolojik özellikleri ise SEM ile incelenmiştir. Buna göre elde edilen deneysel sonuçlar aşağıda listelenmiştir;

- Uygun elektrokimyasal koşullar ve ortam sağlanarak alüminyum yüzeyinde oldukça sıkı ve yapışkan siyah PPy kaplamalar elde edilmiştir.

- Yapılan tüm ölçümler, alüminyum yüzeyinde en iyi korumayı PPy kaplamanın sağladığını göstermektedir.

- Katyon katkılama ile oluşturulan kompozit filmlerde ise, bakır katkılama işleminin alüminyumun korozyon davranışını arttırdığı ve korozyona karşı korumadığı gözlenmiştir. Bakır katkılamada artan döngü sayısıyla korozyon direnci daha da azalmaktadır.

- PPy kaplamaya çinko, demir ve nikel katkılanmasıyla oluşturulan kaplamaların, alüminyumu korozyona karşı koruduğu ancak, PPy kaplama kadar etkili bir koruma sağlamadığı gözlenmiştir. Ayrıca, çinko, demir ve nikel için katkılama miktarının artmasıyla korozyon hızının arttığı ve korozyon direncinin azaldığı belirlenmiştir.

- PPy filmine metal katyonları katkılanmasıyla oluşturulan PPy|metal kompozit filmlerinin sadece PPy filmine göre, akım yoğunluklarında artış (yarı logaritmik akım potansiyel eğrilerinden), akım değerlerinde negatif yönde artış (akım-zaman eğrilerinden) ve polarizasyon dirençlerinde azalma (Nyquist eğrilerinden) gözlenmiştir. Bu durum gözenekli PPy tabakasının metal katyonları ile dolması ve alüminyum-metal galvanik çift oluşturması sonucunda daha aktif olan alüminyumun korozyon direncinin azalmasıyla açıklanabilir.

- Elde edilen kaplamaların farklı daldırma süreleri için yapılan empedans ölçümlerinden; Nyquist eğrilerinin R_p değerleri göz önüne alındığında, uzun süre korozif ortamda kalan kaplamaların polarizasyon direnci değerinin zamanla azaldığı gözlenmiştir. Polarizasyon direncindeki zamana bağlı bu azalma, korozif çözeltinin gözenekli PPy tabakasından geçerek metale ulaşması ve metalin anodik çözünmeye uğramasıyla açıklanabilir. Bu durumda kaplama yüzeyinde kabarmalar ve açılmalar gözlenmektedir.

- PPy ve PPy|metal kompozitlerinin SEM görüntüleri farklı büyütmelerde incelenmiştir. Bu görüntülerden, polipirol'e bakır katkılanmasıyla, polipirol ile bakır arası genleşme farkından dolayı birbirinden ayrışan odacıklar olduğu, çinko katkılamada polipirol ile çinko arasında genleşme farkının yüzeyde kısmen çatlak oluşturduğu belirlenmiştir. Demir katkılamada demirin ayrı bir film tabakası olarak tüm PPy yüzeyini kapladığı ve yüzeyde demir oksit tanecikleri oluştuğu belirlenirken nikel katkılama da ise PANi yüzeyine homojen olarak kaplanan nikel tabakasında çatlakların ve belirgin ayrışma yörelerinin olduğu gözlenmiştir.

- Tüm kaplamalar içerisinde alüminyumu korozyondan koruma etkisi; PPy > PPy | Fe >PPy | Zn > PPy | Ni > PPy | Cu sırasını izlemiştir. Bu durum, alüminyum üzerinde oluşturulan PPy kaplamanın gözenekli yapıda olmasından kaynaklanmaktadır.

• 0,1M HCl ortamında alüminyum yüzeyinde oluşturulan PPy, PPy|Cu, PPy|Zn, PPy|Fe ve PPy|Ni kaplamalar için potansiyodinamik, kronoamperometrik ve empedans ölçüm teknikleri ile elde edilen sonuçlar birbirini desteklemektedir. Ayrıca elde edilen SEM görüntüleri ile desteklenmiştir.

Alüminyumun korozyondan korumak amacıyla, alüminyum üzerinde PANi ve PANi│metal kompozitleri oluşturulmuştur. Öncelikle PANi kaplamalar oluşturmak için en uygun elektrokimyasal polimerizasyon koşulları belirlenmiştir. Daha sonra PANi kaplama üzerine yine elektrokimyasal yöntem kullanılarak farklı metal katyonları (bakır, çinko, demir ve nikel) katkılayarak elde edilen PANi│metal kompozit filmlerinin korozyon davranışları incelenmiştir. Söz konusu filmlerin korozif etkileri 0,1M HCl ortamında, potansiyodinamik, kronoamperometrik ve empedans ölçüm teknikleri kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen filmlerin yüzey analizleri ise SEM ile incelenmiştir. Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

• Uygun elektrokimyasal koşullar ve ortam sağlanarak alüminyum yüzeyinde ince ve saydam renkte PANi kaplamalar elde edilmiştir.

• Elde edilen kaplamalar içerisinde alüminyumu korozyondan en iyi polianilinin koruduğu gözlenmiştir.

• PANi│Cu kompozit filmlerinin, alüminyumun korozyonunu attırdığı ve katkılanan bakır miktarının artmasıyla korozyon direncindeki azalmanın arttığı belirlenmiştir. PANi│Zn, PANi│Fe ve PANi│Ni kompozit filmlerinin, polianilin'e kıyasla daha az koruma sağladığı belirlenmiştir. Katkılanan metal katyonundaki artışa bağlı olarak (yani artan döngü sayısı ile) koruyucu etkinin azaldığı gözlenmiştir.

• Alüminyum üzerine kaplanan PANi filmine metal katyonları katkılanması ile oluşturulan PANi|metal kompozit filmlerinin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri, kronoamperometrik ölçümleri ve empedans ölçümleri sadece PANi kaplama ile kıyaslandığında sırasıyla kaplamaların akım yoğunluklarında artış, akım değerlerinde zamana bağlı negatif yönde artma ve polarizasyon direnç değerlerinde azalmaya sebep olur. Bu durum gözenekli yapıya sahip PANi filminin gözeneklerinin metal katyonları tarafından kapatılmasıyla açıklanabilir. Gözenekleri kapatan metal katyonları alüminyumla birleşerek galvanik çiftler oluşmasına sebep olurlar. Yüzey üzerinde oluşan çok sayıdaki galvanik çift daha aktif olan alüminyumun korozyon direncini zayıflatır. Metal katyonları soy bölgeden yani katodik bölgeden, aktif bölgeye yani anodik bölgeye doğru sıralandığında Cu/Cu^{+2}, Ni/Ni^{+2}, Fe/Fe^{+2}, Zn/Zn^{+2} ve Al/Al^{+3} sıralaması gözlenir. Katkılanan metal katyonları içerisinde en soy olan bakırdır ve en aktif olan alüminyumun korozyonunu arttırır. Korozyon ölçümü sonucunda elde edilen sonuçlar, galvanik çiftlerin oluşumuna yönelik açıklamalarla paralellik göstermektedir.

• PANi ve PANi|metal kompozit filmlerinin korozif ortam içerisinde zamana bağlı olarak ölçülen empedans ölçümlerinden, tüm kaplamaların polarizasyon dirençlerinin daldırma zamanının artmasıyla azaldığı gözlenmiştir. Polarizasyon dirençlerinde gözlenen bu azalma, korozif çözeltinin geçirgen PANi ve PANİ|metal kompozit filmlerinden geçerek metal yüzeyine ulaşmasıyla açıklanabilir. Korozif çözeltinin metal yüzeyine ulaşmasıyla metal ile korozif ortam arasında duran ve bariyer etkisi sağlayan kaplamanın adezyonu azalır. Alüminyum üzerinde oluşturulan tüm kaplamalarda zamanla kabarmalar, açılmalar ve daha uzun daldırma süreleri sonunda yüzeyden ayrılmalar gözlenmektedir.

• PANi ve PANi|metal kompozitlerinin SEM görüntüleri farklı büyütmeler yapılarak incelenmiştir. PANi|Cu için elde edilen SEM görüntülülerinden bakırın PANi yüzeyini kapladığı ve yüzeyde bakır oksit oluşumları olduğu, PANi üzerinde katkılanan çinkonun tanecikli yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. Katkılanan demir ve nikelin yine PANi yüzeyini tamamen kaplandığı gözlenmiştir.

• Tüm kaplamalar içerisinde alüminyumu korozyondan koruma etkisi; PANi │ Fe ≅ PANi │ Zn > PANi │ Ni > PANi │ Cu sırasını izlemiştir.

• Alüminyum yüzeyinde oluşturulan PANi, PANi│Cu, PANi│Zn, PANi│Fe ve PANi│Ni kaplamalar için potansiyodinamik, kronoamperometrik ve empedans ölçüm teknikleri ile elde edilen sonuçlar birbiri ile uyumludur. Elde edilen SEM mikrografları da bu sonuçları desteklemektedir.

Alüminyum üzerinde oluşturulan PPy, PPy│metal kompozitleri, PANi ve PANi│metal kompozitlerinin potonsiyodinamik polarizasyon ölçümlerinden elde edilen korozyon akım yoğunluğu (I_{kor}) değerleri ve empedans ölçümlerinden elde edilen polarizasyon direnç (R_p) değerleri Tablo 6.1' de verilmiştir. Korozyon akım yoğunluğu ve polarizasyon direnç değerlerinden alüminyumu korozyona karşı en iyi PPy kaplamanın koruduğu belirlenmiştir.

Tablo 6. 1: Alüminyum üzerinde oluşturulan PPy, PPy │metal kompozitleri, PANi ve PANi │metal kompozitlerinin potonsiyodinamik polarizasyon ölçümlerinden elde edilen korozyon akım yoğunluğu (I_{kor}) ve empedans ölçümleri sonucunda elde edilen polarizasyon direnç (R_p) değerleri.

	I_{kor} ($\mu A/cm^2$)	**Rp (Ω)**		**I_{kor} ($\mu A/cm^2$)**	**Rp (Ω)**
Al	339	197,79	**Al**	339	197,79
Al│PPy	8,46	1690	**Al│PANi**	61,4	1083,6
Al│PPy-Cu (10 döngü)	374	158,9	**Al│PANi-Cu (10 döngü)**	1290	50,39
Al│PPy-Cu (30 döngü)	487	65,26	**Al│PANi-Cu (30 döngü)**	1500	17,598
Al│PPy-Zn (10 döngü)	11,6	728	**Al│PANi-Zn (10 döngü)**	137	315,36
Al│PPy-Zn (30 döngü)	16,8	395,6	**Al│PANi-Zn (30 döngü)**	143	215,5
Al│PPy-Fe (10 döngü)	9,61	1240	**Al│PANi-Fe (10 döngü)**	124	293,9
Al│PPy-Fe (30 döngü)	13,8	1158	**Al│PANi-Fe (30 döngü)**	129	255,79
Al│PPy-Ni (10 döngü)	32,6	570,8	**Al│PANi-Ni (10 döngü)**	148	205,7
Al│PPy-Ni (30 döngü)	51,7	230	**Al│PANi-Ni (30döngü)**	178	200,8

6.2. Bakır Üzerinde Oluşturulan PPy, PPy|Metal Kompozitleri, PANi ve PANi|Metal Kompozitlerinin Korozyon Koruma Davranışı

Bakır üzerinde PPy kaplanması için önce bakır elektrota 0,1 M okzalik asit çözeltisinde -0,5 ile 1 V arasında bir ön pasivasyon işlemi uygulandı. Pasive edilen bakır elektrot üzerine PPy kaplanması için ortam koşulları ve elektrokimyasal parametreler belirlendi. Daha sonra bu kaplamalar üzerine yine elektrokimyasal yöntem kullanılarak farklı metal katyonları (bakır, çinko, demir ve nikel) katkılandı ve elde edilen PPy|metal kompozit filmlerinin korozyon davranışları incelendi. Filmlerin korozyon davranışları 0,1 M H_2SO_4 ortamında, potansiyodinamik, kronoamperometrik ve empedans ölçüm teknikleri kullanılarak araştırıldı. Kaplamaların yüzey yapısı SEM ile incelendi. Deneysel çalışmaların sonuçları aşağıda özetlenmiştir:

- Bakır üzerine bir ön pasivasyon işlemi yapıldıktan sonra yüzeyde oldukça sıkı ve yapışkan siyah PPy kaplamalar elde edildi.

- Bakır üzerinde oluşturulan PPy ve PPy|metal kompozit filmlerinin bakırın korozyonunu azalttığı gözlenmiştir.

- Anodik akım potansiyel eğrilerinden, PPy ve PPy|metal kompozitlerinin anodik akım değerlerinin, pasive edilen bakıra kıyasla düşük olduğu gözlenmiştir. PPy üzerine metal katkılanması ile anodik akım değerlerinde görülen azalma eğilimi artarak devam etmiştir.

- Kronoamperometrik ölçümlerden elde edilen akım-zaman değişimleri, PPy ve PPy|metal kompozitlerinin akım değerlerinin pasive bakıra kıyasla oldukça düşük olduğunu göstermiştir. PPy üzerine bakır, çinko, demir ve nikel katkılanmış kaplamaların daha düşük akım değerine sahip olduğu belirlenmiştir.

- Empedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist eğrileri, bakır üzerindeki PPy kaplamaya ait polarizasyon direncinin pasive edilen bakıra göre yüksek olduğunu göstermiştir. Kompozit filmlerin polarizasyon dirençlerinin ise, hem pasive bakıra hem de PPy kaplı bakıra kıyasla daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

- Metal katkılanmış PPy yüzeyinde, metal katyonlarının miktarına ve dağılımına bağlı olarak kaplamaların polarizasyon dirençleri artmıştır. Katyon dağılımının çinko ve nikel kaplamalarda oldukça homojen olduğu (Şekil 5.67 ve 5.69) gözlenmiştir. Bakır katkılamada katyonlarının PPy yüzeyini tamamen kapatamadığı belirlendi (Şekil 5.66). Demir katkılamada ise yüzeyde yer yer çatlaklar olduğu gözlendi (Şekil 5.68). PPy yüzeylerinde katyonların kapatamadığı bölgelerden geçen korozif çözeltinin, geçirgen PPy tabakasını kolayca geçerek bakırın korozyonunu arttırdığı belirlenmiştir.

- Uzun daldırma süreleri sonunda, PPy yüzeyinde metal katyonu ile kaplanamayan bölgelerden geçen korozif çözelti, kaplamaların şişmesine neden olmuştur. Buna bağlı olarak da, kaplamaların bariyer etkisi azalmış ve korozyon hızı artmıştır.

- Tüm kaplamaların bakırı korozyondan koruma etkisi PPy|Zn ≅ PPy|Ni > PPy|Fe≅PPy|Cu> PPy sırasını izlemiştir.

- Bakır yüzeyinde oluşturulan PPy, PPy|Cu, PPy|Zn, PPy|Fe ve PPy|Ni kaplamalar için potansiyodinamik, kronoamperometrik ve empedans ölçüm teknikleri ile elde edilen sonuçlar birbiri ile uyumludur. Ayrıca elde edilen sonuçlar SEM görüntüleri ile desteklenmiştir.

Çalışmanın devamında bakır elektrot üzerinde PANi ve PANi|metal kompozit filmleri kaplanmıştır. Bakır üzerinde elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi ile PANi ve PANi|metal kompozit kaplamaları oluşturulmadan önce bakır elektrota ön pasivasyon işlemi uygulandı.

Bakır elektrotta öncelikle iyi adezyona sahip PANi filmleri oluşturmak için ortam koşulları ve elektrokimyasal parametreler belirlendi Daha sonra bu kaplamalar üzerine yine elektrokimyasal yöntem kullanılarak farklı metal katyonları (bakır, çinko, demir ve nikel) katkılandı ve elde edilen PANi|metal kompozit filmlerinin korozyon davranışları incelendi. Filmlerin korozyon davranışları 0,1 M H_2SO_4 ortamında, potansiyodinamik, kronoamperometrik ve empedans ölçüm teknikleri kullanılarak araştırıldı. Kaplamaların yüzey yapısı SEM ile incelendi. Deneysel çalışmaların sonuçları aşağıda özetlenmiştir:

- Bakır üzerine yapılan PANi kaplama, okzalik asit ortamında bir ön pasivasyon işleminin ardından, 0,1 M okzalik asit ve 0,1 M anilin içeren ortamda -0,5 ile 1,8 V arasında (30 döngü tarama) dönüşümlü voltametri tekniği ile sentezlendi. Bu işlem sonunda bakır yüzeyinde koyu yeşil renkte ve oldukça yapışkan PANi kaplamalar elde edildi.

- Bakır üzerinde oluşturulan PANi ve PANi|metal kompozit filmlerinin bakırın korozyon direncini arttırdığı gözlenmiştir.

- Anodik akım potansiyel eğrilerinden, PANi ve PANi|metal kompozit filmlerinin pasive edilen bakıra göre akım yoğunluğunu azalttığı belirlenmiştir. Potansiyelin artmasıyla birlikte korozif çözeltinin polimer gözeneklerine girme miktarı artarak, kaplamanın akım değerinin pasive edilen bakır için elde edilen akım değerlerine yaklaştığı gözlenmiştir.

- Kronoamperometrik ölçümlerden elde edilen akım-zaman değişimlerinden, PANi ve PANi|metal kompozitlerinin akım değerlerinin pasive edilen bakırla kıyaslandığında, pasive edilen bakıra göre kaplamaların akım değerlerini azalttığı gözlenmiştir. PANi filmine metal katyonlarının (bakır, çinko, demir ve nikel) katkılanmasıyla akım değerindeki azalma eğilimleri artmıştır. Bunun yanı sıra PANi yüzeyine katkılanan metal katyonun miktarı arttıkça (artan döngü sayısıyla), akım değerlerindeki azalmanın da arttığı belirlenmiştir.

- Empedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist eğrileri, bakır üzerindeki PANi kaplamaya ait polarizasyon direncinin pasive edilen bakıra göre yüksek olduğunu göstermiştir. Kompozit filmlerin polarizasyon dirençlerinin ise, hem pasive bakıra hem de PANi kaplı bakıra kıyasla daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

- Korozif çözelti içinde farklı daldırma süreleri sonunda ölçülen Nyquist eğrilerinden, kaplamaların bakır elektrotu 72 saat süresince koruduğu gözlenmiştir. Daldırıldıktan sonra kaplamaların polarizasyon direnci birinci saatten sonra önce artma (5 ve 24. saatlerde), sonra azalma (48 ve 72.saat) eğilimi göstermektedir. Bu durum, metal yüzeyine ulaşan korozif çözeltinin metali anodik çözünmeye uğratması sonucunda metal yüzeyinde daha fazla koruyucu bakır oksit türlerinin oluşmasıyla açıklanabilir. Yüzeyde bulunan polimer filmi hızla indirgenir ve metal/ polimer ara yüzeyinde gerçekleşir. Polimer filminin indirgenmesi ve metalin yükseltgenmesiyle yüzeyde pasifliğin bozulduğu bölgelerde pasifliğin hızla sağlanması gerçekleşir.

72.saatten daha uzun daldırma sürelerinde ise, kaplamadan geçen korozif çözeltinin metali çözme hızının arttığı, polimerin koruma özelliğinin azaldığı ve bu yüzden de polarizasyon direncinin azaldığı gözlenmektedir. Ayrıca korozif ortamda kalan kaplamaların korozif çözeltiden çıkarıldığında kaplamada açıklıklar olduğu gözlenmiştir.

- PANi ve PANi|metal kompozitlerinin SEM görüntüleri incelendiğinde, PANi kaplamanın kılcal çatlaklar içerdiği gözlenmiştir. PANi üzerine katkılanan metal katyonlarının dağılımı ve miktarı PANi kaplamanın bariyer etkisini güçlendirmektedir. PANi kaplamaya bakır katkılandığında, bakırın PANi yüzeyine homojen olarak kaplanmadığı ve kübik kristal yapıda olduğu gözlenirken (Şekil 5.88), demir katkılandığında ise yine film yapısı yerine topaklanmış tanecik yapısında olduğu gözlenmektedir (Şekil 5.90). PANi filmine çinko ve nikel katkılandığında ise, çinko ve nikelin PANi yüzeyinde homojen bir film yapısı oluşturduğu gözlenmiştir (Şekil 5.89 ve 5.91).

• Tüm kaplamaların bakırı korozyondan koruma etkisi PANi <PANi |Fe ≅ PANi |Cu < PANi |Zn ≅ PANi |Ni sırasını izlemiştir.

• Pasive edilen bakır yüzeyinde oluşturulan PANi, PANi | Cu, PANi | Zn, PANi | Fe ve PANi | Ni kaplamalar için 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde potansiyodinamik, kronoamperometrik ve empedans ölçüm teknikleri ile elde edilen sonuçların birbiri ile uyumlu olduğu gözlenmektedir. Ayrıca bakır yüzeyinde oluşturulan tüm kaplamaların SEM görüntüleri de yukarıda belirtilen sonuçları desteklemektedir.

Pasive edilen bakır üzerinde oluşturulan PPy, PPy | metal kompozitleri, PANi ve PANi | metal kompozitlerinin empedans ölçümleri sonucunda elde edilen polarizasyon direnç (R_p) değerleri Tablo 6.2' de verilmiştir.

Tablo 6. 2: Pasive edilen bakır üzerinde oluşturulan PPy, PPy │metal kompozitleri, PANi ve PANi │metal kompozitlerinin empedans ölçümlerinden elde edilen polarizasyon direnç (R_p) değerleri.

	0.saat		**1.saat**
	Rp (Ω)		**Rp (Ω)**
Cu (pasive)	318	**Cu (pasive)**	154,19
Cu (pasive) │PPy	544	**Cu (pasive) │PANi**	732,15
Cu (pasive) │PPy │Cu (10 döngü)	517,701	**Cu (pasive) │PANi │Cu (10 döngü)**	599,223
Cu (pasive) │PPy │Cu (30 döngü)	832,62	**Cu (pasive) │PANi │Cu (30 döngü)**	890,17
Cu (pasive) │PPy │Zn (10 döngü)	1131,473	**Cu (pasive) │PANi │Zn (10 döngü)**	1026,55
Cu (pasive) │PPy │Zn (30 döngü)	1283,22	**Cu (pasive) │PANi │Zn (30 döngü)**	1074,73
Cu (pasive) │PPy │Fe (10 döngü)	493,81	**Cu (pasive) │PANi │Fe (10 döngü)**	735,536
Cu (pasive) │PPy │Fe (30 döngü)	852,33	**Cu (pasive) │PANi │Fe (30 döngü)**	788,92
Cu (pasive) │PPy │Ni (10 döngü)	656,54	**Cu (pasive) │PANi │Ni (10 döngü)**	840,89
Cu (pasive) │PPy-Ni (30 döngü)	1616,82	**Cu (pasive) │PANi │Ni (30döngü)**	1147,016

Polarizasyon direnç değerleri incelendiğinde, bakır üzerinde kaplanan PANi kaplamanın PPy kaplamaya göre yüksek olduğu belirlenmiştir. Tüm kaplamaların polarizasyon direnç değerleri incelendiğinde ise en yüksek değere sahip kaplamaların PPy ve PANi yüzeyine 30 döngü çinko ve nikel katkılanması ile oluşturulan kompozit filmlere ait olduğu gözlenmektedir.

Bu çalışmalara ilave olarak aşağıda bazı öneriler verilmektedir;

● Alüminyum ve bakır üzerinde PPy, PPy│metal kompozitleri, PANi ve PANi│metal kompozit filmlerinin kaplanmasında dönüşümlü voltametri tekniği yerine diğer elektrokimyasal polimerizasyon teknikleri (potansiyostatatik, galvanostatik..vs) kullanılarak filmlerin korozyon direnci incelenebilir.

● Alüminyum ve bakır üzerinde oluşturulan PPy ve PANi filmleri oluşturulurken okzalik asit dışında farklı destek elektrolitler kullanılarak filmlerin korozyon dirençleri araştırılabilir. Destek elektrolitin değiştirilmesiyle oluştulan PPy ve PANi filmlerine metal katyonlarının katkılanmasıyla kaplamaların korozyon direncine etkileri çalışılabilir.

● Alüminyum ve bakır üzerinde oluşturulan PPy│metal ve PANi│metal kompozitlerinin hazırlanmasında değişik konsantrasyonlarda, farklı metal katyonları katkılanabilir.

● PPy ve PANi filmleri üzerine katkılanan metal katyon miktarlarıını belirlemek amacıyla kompozit filmlerinin EDX (Enerji Dağılımlı X-ışını Spektrometresi) analizleri yapılabilir.

● Bu çalışma, korozyon konusunda yol göstermekle birlikte oluşturulan polimerik kompozitler, iletken polimerlerle yapılan diğer çalışmalara da yol gösterici olabilir.

KAYNAKLAR

[1] Üneri, S., "Korozyon ve Önlenmesi", ***Korozyon Derneği***, Ankara, (1998).

[2] Demir, A., 2010 İletken Polimerler [online], http://www.polimerler.com/iletken%20polimerler/iletken%20polimerler.htm (Ziyaret Tarihi 10 Kasım 2011).

[3] Sachin, H. P., Achary, G., Naik, Y. A., Venkatesha, T. V., "Protection of mild steel against corrosion by polynitroaniline films", ***Materials Chemistry And Physics***, 104, 422-428, (2007).

[4] Martins, J. I., Bazzaoui, M., Reis, T. C., Bazzaoui, E. A., Martins, L., "Electrosynthesis of homogeneous and adherent polypyrrole coatings on iron and steel electrodes by using a new electrochemical procedure", ***Synthetic Metals***, 129, 221-228, (2002).

[5] Sachin, H. P., Achary, G., Naik, Y.A., Venkatesha, T. V., "Protection of mild steel against corrosion by polynitroaniline films", ***Materials Chemistry and Physics***, 104, 422-428, (2007).

[6] Shah, K. G., Akundy,G. S., Iroh, J. O., "Polyaniline Coated on Aluminum (Al-2024-T3): Characterization and Electrochemical Studies", ***Journal of Applied Polymer Science***, 85, 1669-1675, (2002).

[7] Yağan, A., Pekmez, N. Ö., Yıldız, A.,"Investigation of protective effect of poly(N-ethylaniline) coatings on iron in various corrosive solutions", ***Surface&Coatings Technology***, 201, 7339-7345, (2007).

[8] Yağan, A., Pekmez, N. Ö., Yıldız, A., "Corrosion inhibition by poly(N-ethylaniline) coatings of mild steel in aqueous acidic solutions", ***Progres in Organic Coatings***, 57, 314-318, (2006).

[9] Karpagram, V., Sathiyanarayanan, S., Venkatachari, G., "Studies on corrosion protection of Al2024 T6 alloy by electropolymerized polyaniline coating", ***Current Applied Physics***, 8, 93-98, (2008).

[10] Hosseini, M. G., Sabouri, M., Shahrabi, T., "Corrosion protection of mild steel by polypyrrole phosphate composite coating", ***Progres in Organic Coatings***, 60, 178-185, (2007).

[11] Martins, N. C. T., Mourea e Silva, T., Montemora, M. F., Fernandes, J. C. S., Ferreira, M. G. S., "Electrodeposition and characterization of polypyrrole films on aluminium alloy 6061-T6", ***Electrochimica Acta***, 53, 4754-4763, (2008).

[12] Ogurtsov, N. A., Puda, A.a., Kamarchik, P., Shapoval, G.S., " Corrosion İnhibition of Aluminum Alloy in Chloride Mediums by Undoped and Doped Forms of Polyaniline", ***Synthetic Metals,*** 143, 43-47, (2004).

[13] Bereket, G., Hür, E., Şahin, Y., "Electrodeposition of polyaniline, poly(2-iodoaniline), and poly(aniline-co-2-iodoaniline) on steel surfaces and corrosion protection of steel", ***Applied Surface Science***, 252, 1233-1244, (2005).

[14] Martins, J. I., Reis, T. C., Bazzaoui, M., Bazzaoui, E. A., Martins, L.,"Polypyrrole coatings as a treatment for zinc-coated steel surfaces against corrosion", ***Corrosion Science***, 46, 2361-2381, (2004).

[15] Popovic, M. M., Grgur, B. N., Miskovic-Stankovic, V. B., "Corrosion studies electrochemically deposited PANI and PANI/epoxy coatings on mild steel in acid sulfate solution", ***Progres in Organic Coatings***, 52, 359-365, (2005).

[16] Redondo, M. I., Breslin, C. B., "Polypyrrole electrodeposited on copper from an aqueous phosphate solution: Corrosion protection properties", ***Corrosion Science***, 49, 1765-1776, (2007).

[17] Kousik, G., Pitchumani, S., Rengenathan, N. G., "Electrochemical characterization of polythiophene-coated steel", ***Progres in Organic Coatings***, 43, 286-291, (2001).

[18] Yağan, A., Pekmez, N. Ö., Yıldız, A., "Inhibition of corrosion of mild steel by homopolymer and bilayer coatings of polyaniline and polypyrrole", ***Progres in Organic Coatings***, 59, 297-303, (2007).

[19] Biallozor, S., Kupniewska, A., "Conducting Polymers Electrodeposited on Active Metals", ***Synthetic Metals***, 155, 443-449, (2005).

[20] Spinks, G. M., Dominis, A. J., Wallace, G. G., Tallman, D. E., "Electroactive conducting polymers for corrosion control", ***Journal Solid State Electrochem***, ***Solid State Electrochem***, *6*, 85-100, (2002).

[21] Pournaghi-Azar, M.H., Habibi, B., "Electropolymerization of aniline in acid media on the bare and chemically pre-treated aluminum electrodes A comparative characterization of the polyaniline deposited electrodes", ***Electrochimica Acta***, 52, 4222–4230, (2007).

[22] Tsakova, V., "How to affect number, size, and location of metal particles deposited in conducting polymer layers", ***Journal Solid State Electrochem***, 12, 1421-1434, (2008).

[23] Saidman, S. M., Quinzani, O. V., "Characterisation of polypyrrole electrosynthesised on aluminium", ***Electrochimica Acta***, 50, 127-134, (2004).

[24] Akundy, G. S., Iroh, J.O., "Polypryrrole coatings on aluminum–synthesis and characterization", ***Polymer***, 42, 9665-9669, (2001).

[25] Martyak, N. M., "Accelerated Corrosion of Polyaniline-Coated Steel in High pH Media", ***Materials Science and Engineering,*** 371, 57-64, (2004).

[26] Akundy, G. S., Rajagopalan R., Iroh J. O., " Electrochemical Deposition of Polyaniline-Polypyrrole Composite Coatings on Aluminum", ***Journal of Applied Polymer Science***, 83, 1970-1977, (2002).

[27] Conroy, K. G., Breslin, C. B., " The Electrochemical Deposition of Polyaniline at Pure Aluminium: Electrochemical Activity and Corrosion Protection Properties" ***Electrochimica Acta*** ,48 ,721-732 ,(2003).

[28] Breslin, C.B., Fenelon K. G., Conroy, K.G., " Surface Engineering: Corrosion Protection Using Conducting Polymers", ***Materials and Design***, 26, 233-237,(2005).

[29] Duran, B., Turhan, M. C., Bereket, G., Saraç, A. S., "Electropolymerization, characterization and corrosion performance of poly(N-ethylaniline) on copper", ***Electrochimica Acta,*** 55, 104-112, (2009).

[30] Aitout, R., Makhloufi, L., Saidani, B., "Kinetics of copper elctrodeposition onto polypyrrole films previously synthesised onto iron in oxalic aqueous solution Application to electrocatalysis", ***Thin Solid Films,*** 515, 1992-1997, (2006).

[31] Martins dos Santos, L. M., Lacroix, J. C., Chane-Ching, K. I., Adenier, A., Abrantes, L. M., Lacaze, P. C., "Electrochemical synthesis of polypyrrole films on copper electrodes in acidic and neutral aqueous media", ***Journal of Electroanalytical Chemistry***, 587, 67-78, (2006).

[32] Hammache, H., Makhloufi, L., Saidani, B., "Corrosion protection of iron by polypyrrole modified by copper using the cementation process", ***Corrosion Science,*** 45, 2031-2042, (2003).

[33] Tüken, T., Yazıcı, B., Erbil, M., "Polypyrrole films on nickel-plated copper", ***Progress in Organic Coatings,*** 54, 372-376, (2005).

[34] Shinde, V., Gaikwad, A. B., Patil P. P., "Synthesis and characterization of corrosion protective poly(2,5-dimethylaniline) coatings on copper", ***Applied Surface Science,*** 253, 1037-1045, (2006).

[35] Prissanaroon, W., Brack, N., Pigram, P. J., Liesegang, J., "Electropolymerisation of pyrrole on copper in aqueous media", ***Synthetic Metals,*** 142, 25-34, (2004).

[36] Camelet, J. L., Lacroix, J. C, Nguyen, T. D., Aeiyach, S., Pham, M. C., Petitjean , J., "Laceze, P. C., Aniline electropolymerization on platinum and mild steel from neutral aqueous media", ***Journal of Electroanalytical Chemistry***, 485, 13-20, (2000).

[37] Fenelon,A. M., Breslin, C.B., "The electropolymerization of pyrrole at a CuNi electrode: corrosion protection properties", ***Corrosion Science,*** 45, 2837-2850, (2003).

[38] Fenelon, A. M., Breslin, C. B., "The electrochemical synthesis of polypyrrole at a copper electrode: corrosion protection propertries", ***Electrochimica Acta,*** 47, 4467-4476, (2002).

[39] Kumar, S. A., Meenakshi, K. S., Sankaranarayanan, T. S. N., Srikanth, S., '' Corrosion Resistant Behaviour of PANI–Metal Bilayer Coatings'', ***Progress in Organic Coatings,*** 62, 285–292, (2008).

[40] Tansuğ, G., "Epoksi boyaların ve elektrokimyasal kaplamaların (PANi ve PPy) karbon çeliğinin klorürlü / sülfatlı ortamlarda korozyon davranışı", Yüksek Lisans Tezi, ***Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Adana, (2004).

[41] Erbil, M.,"Korozyon Ders Notları", ***Çukurova Üniversitesi***,Adana, (1984).

[42] Doğan, P., "Farklı sıcaklıklarda demir ve alüminyumun asidik korozyonuna sodyumdodesilbenzensulfonatın(SDBS) etkisinin araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, ***Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, (2004).

[43] Yakar,E., "Elektropolimerizasyon Yöntemiyle Polipirol ve Polianilin ile Kaplanmış Alüminyumun Asidik Korozyonunun Önlenmesinde Ferklı Anyonların Etkileri", Yüksek Lisans Tezi, ***Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Kocaeli, (2005).

[44] Konuş, M.T., "Alüminyum-Bakır-Silisyum Alaşımlarının Sulu Ortamlardaki Korozyonuna Lantanitlerin Etkisi", Yüksek Lisans Tezi, ***Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Ankara, (2005).

[45] Trachli, B., Keddam, M., Takenouti, H., Srhiri, A., "Protective effect of electropolymerized 3-amino 1, 2, 4-triazole towards corrosion of copper in 0,5 M NaCl", ***Corrosion Science***, 44, 997-1008, (2002).

[46] Özyılmaz, A. T., Erbil, M., Yazıcı, B., "The influence of polyaniline (PANI) top coat on corrosion behaviour of nickel plated copper", ***Applied Surface Science,*** 252, 2092-2100,(2005a).

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

[48] Demir, Ü., "Döngüsel Voltametri ve Kronoamperometri", ***Emin Dikman 1. Uygulamalı Elektrokimya Lisansüstü Yaz Okulu***, Ege Üniversitesi Basımevi,14-17 Eylül,İzmir (2010).

[49] Çekirdek, P., " Voltametrik Metodlarla Ditiyofosfonat Anyonlarının Elektrokimyasal Davranışlarının incelenmesi" Doktora Tezi, ***Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Ankara, (2005).

[50] Çoban, K., "Ketonik Bazlı Reçinelerle Paslanmaz Çelik ve Bakırın Korozyonun Önlenmesi", Yüksek Lisans Tezi, ***İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, İstanbul, (2006).

[51] Suematsu, S., Oura, Y., Tsusimoto, H., Kanno, H. And Naoi,K.,"Conducting Polymer Films of Cross-Linked Structure and Their QCM Analysis", ***Electrochimica Acta***, 45, 3813-3821,(2000).

[52] Lingenfelter, P. T.,"Electronic and Ionic Sensitivity of Bilayers of Poly (3,4-Ethylenedioxythiophene) and Poly(Dibenzo-18-Crown-6)", Yüksek Lisans Tezi, ***Abo Akademi Üniversity***, 1- 89, (2000).

[53] Kumar, D., Sharma, R.C.,"Advances in Conducting Polymers", ***European. Polymer. Journel.***, 34, 1053-1060, (1998).

[54] Scrosati, B., "Polymer Electrodes Solid State Electrochemistry ***Edited by Peter G. Bruce***", 229-263, (1995).

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

[56] Kiremitçi, H., "Polianyonlarla katkılanmış polipirol filmlerinin elektrokimyasal sentezi ve karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, ***Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, (2004).

[57] Kaner, B. R."Electrochemical Science Of Technology Of Polymer ", ***Edited by R. G. Linford",*** 97-148 ,(1987).

[58] Basan, S., "Polimer Kimyası", ***Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları***, (2001).

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

[60] Saidman, S. B., "The Effect of pH on The Electrochemical Polymerisation Of Pyyrole On Aluminium", ***Journal Of Electroanalytical Chemistry,*** 39-45, (2002).

[61] Grgur, B. N., Gvozdenovic, M. M., Miskovic-Stankovic, V. B., Kacarevic-Popovic, Z., "Corrosion behavior and thermal stability of electrodeposited PANI / epoxy coating system on mild steel in sodium chloride solution", ***Progres in Organic Coatings***, 56, 214-219, (2006).

[62] Schultze, J.W., Karabulut, H., "Application potential of conducting polymers", ***Electrochimica Acta***, 50, 1739-1745, (2005).

[63] Stenger-Smith, J. D., "Intrinsically Electrically Conducting Polymers. Synthesis, Characterization and Their Applications, ***Progress in Polymer Science,*** 23, 57-79, (1998).

[64] Enginger, M., "Zn-Phthalocyanine / C60 Solar Cells", Yüksek Lisans Tezi, ***Johannes Kepler Universität,*** Linz, April,(2005).

[65] Ahuja, T., Mir, I.A., Kumar, Rajesh, "Biomolecular immobilization on conducting polymers for biosensing applications", ***Biomaterials*** , 28, 791–805, (2007)

[66] Alonso, J.L., Ferrer, J.C., Cotarelo, M.A., Montilla, F., Fernandez de Avila, S., "Influence of the thickness of electrochemically deposited polyaniline used as hole transporting layer on the behaviour of polymer light-emitting diodes", ***Thin Solid Films***, 517, 2729–2735, (2009).

[67] Pile, D.L., Hillier, A.C., "Electrochemically modulated transport through a conducting polymer membrane", ***Journal of Membrane Science***, 208, 119–131, (2002).

[68] Li, W., Chen, J., Zhao, J., Zhang, J., Zhu, J., "Application of ultrasonic irradiation in preparing conducting polymer as active materials for supercapacitor", ***Materials Letters,*** 59, 800– 803,(2005).

[69] Azazi, S., "Yumuşak ve Paslanmaz Çelik Elektrot Yüzeylerinin Elektrokimyasal Olarak o-Toluidin Polimeri İle kaplanması ve Korozyon Performanslarının Belirlenmesi", Yüksek Lisans Tezi, ***Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Antakya, (2007)

[70] Saçak, M.,. Polimer Kimyası, ***Gazi Kitabevi***, Ankara, (2002).

[71] Koryta, J., Dvorak, J. and Kavan, L.,"Principles Of Electrochmistry", ***Edited by Wiley, Jhon. & Sons***.(1993).

[72] Wallace, G. G., Spinks, G. M., Kane-Maguire, L.A.P., Teasdale, P.R., "Conductive Electroactive Polymers, ***CRC Press***, Third Edition, (2009).

[73] Lesueur, D. and Alberola, N. D., "Dynamic Mechanical Behaviour of Electrochemically Synthesied Polypyrrole Films", ***Synthetic Metals***, 88, 133-138, (1997).

[74] Naoi, K., Takeda, M., Kano, H., Sakakura, M., Shimada, A., "Simultaneous electrochemical formation of Al_2O_3/ polypyrrole layers (I): effect of electrolyte anion in formation process", ***Electrochimica Acta***, 45, 3413-3421, (2000).

[75] Lemon, P., Szczur, N. and Haigh, J.,"On A Novel Polypyrrole Morphology" ***Metarials Research Bulletin***, 33, 909-914, (1998).

[76] Martins, J. I., Costa, S. C., Bazzaoui, M., Gonçalves, G., Fortunato, E., Martins, R., "Conditions to prepare PPy/Al_2O_3/Al used as a solid-state capacitor from aqueous malic solutions", ***Journal of Power Source***, 160, 1471-1479, (2006).

[77] Martyak, M. M., McAndrew, P., McCaskie, J.E., Dijon, J., "Electrochemical polymerization of aniline from an oxalic acid medium", ***Progress in Organic Coatings***, 45 ,23–32, (2002).

[78] Martyak, N., "Chronoamperometric studies during the polymerization of aniline from an oxalic acid solution", ***Materials Chemistry and Physics***, 81, 143–151, (2003).

[79] Ansari, R. and Keivani, M.B**.,** **"**Polyaniline Conducting Electroactive Polymers: Thermal and Environmental Stability Studies" , ***E-Journal of Chemistry***, 3, 13, 202-217, (2006).

[80] Cecchetto, L., Delabouglise, D., Petit, J-P., "On the mechanism of the anodic protection of aluminium alloy AA5182 by emeraldine base coatings Evidences of a galvanic coupling", ***Electrochimica Acta***, 52, 3485–3492, (2007).

[81] Tsirimpis, A., Kartsonakis, I., Danilidis, I., Liatsi, P., Kordas, G., "Synthesis of conductive polymeric composite coatings for corrosion protection applications", ***Progress in Organic Coatings,*** 67, 389-397, (2010)

[82] Tüken, T., "Elektrokimyasal olarak oluşturulacak polipirol (PPy) kaplamanın demirli malzemelerin korozyon davranışları üzerine etkilerinin incelenmesi", Doktora Tezi, ***Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Adana, (2005).

[83] Kamaraj, K., Sathiyanarayanan, S., Venkatachari, G., "Electropolymerised polyaniline films on AA 7075 alloy and its corrosion protection performance", ***Progress in Organic Coatings,*** 64, 67-73, (2009).

[84] Herrasti, P., Del Rio, A.I., Recio, J., "Electrodeposition of homogeneous and adherent polypyrrole on copper for corrosion protection", ***Electrochimica Acta***, 52, 6496-6501, (2007).

[85] Duran, B., Bereket, G., Turhan, C., M., Virtanen, S., "Bakır Üzerinde Poli(N-Metil Anilin) Filmlerinin Elektrokimyasal Sentezi ve Korozyon Performansı" ***Uluslararası Korozyon Sempozyumu***, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi ,347-357, 06-09 Ekim 2010, (2010).

[86] Duran, B., Çakmakçı, İ., Bereket, G., "Bakır Üzerinde Pirol ve N-Metil Pirolün Kopolimeri ile Çift Kaplamaların Sentezi ve Korozyon Performanslarının Arttırılması", ***Uluslararası Korozyon Sempozyumu***, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi ,125-135, 06-09 Ekim 2010, (2010)

[87] Tüken, T., Erbil, M., Yazıcı, B.," Corrosion Research Trends", ***Nova Science Publishers,*** Bölüm 8, (2007)

KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER

● Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler (SCI)

[1] Zor S., Özkazanç H., Bingul M.,'' Effect of Ethylene Diaminetetraacetic acid on the corrosion of aluminum in chloride solutions'', ***Materials Science,*** 44, 850-856 (2008).

[2] Zor S., Özkazanç H., Arslan T., Kandemirli F., '' İnhibition Effects of 4-Phenyl-3-Thiosemicarbazide on the Corrosion of Aluminum in 0,1 M HCl: Theoretical and Experimental Studies'', ***Corrosion***, 66, 4, (2010).

[3] Zor S., Zeren M., Ozkazanc H., Karakulak E., "Effect of Cu content on the corrosion of Al_Si eutectic alloys in acidic solutions ", ***Anti-Corrosion Methods and Materials,*** 57,4, 185-191, (2010).

[4] Ozkazanc E., Zor S., Ozkazanc H., "Structural and Dielectric Properties of $CuCl_2$ and $ZnCl_2$ Doped Polyaniline", ***Polymer Composites***, 31,11, 1862-1868, (2010).

[5] Zor S., Ozkazanc H., "The Inhibition Effect of Amides on Aluminium Corrosion in Chloride Solutions", ***Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces***, 46, 6, 657-663 (2010).

[6] Ozkazanc E., Zor S., Ozkazanc H.,Abaci, U., "Electrical Properties of Polyaniline-Manganese Chloride Composites", ***Polymer Engineering & Science***, 51, 4, 617-623, (2011).

● Ulusal hakemli dergilerde yayınlanan makaleler

[1] Zor S., Zeren M., Özkazanç H., Karakulak E ,"Al-Si Ötektik Alaşımlarının Korozyon Özelliklerine Titanyum İlavesinin Etkisi", ***Metal Dünyası***, 183, 105-107, (2008).

[2] Zeren M., Zor S., Karakulak E., Özkazanç H., "Al-Si Ötektik Alaşaımlarına Cu İlavesinin Etkisi", ***Metal Dünyası***, 191, 93-95 (2009).

● Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan bildiriler

[1] Özkazanç H., Arca M., '' Polianyonlarla Katkılanlanmış Polipirol Filmlerinin Elektrokimyasal Sentezi ve Karakterizasyonu***''7. Elektrokimya Günleri***, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, ,(2006).

● Ulusal bilimsel etkinliklere ait kitaplarda poster ve özeti yayınlanan bildiriler

[1] Özkazanç E., Zor S., Özkazanç H., "$CuCl_2$ ve $ZnCl_2$ katkılanmış PANI'nin karakterizasyonu ve ac iletkenliği", ***3. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi***, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, (2010).

● Uluslararası bilimsel etkinliklere ait kitaplarda poster ve özeti yayımlanan bildiriler

[1] Zor S., Özkazanç H., ''The inhibition effect of amides on aluminum corrosion in 0,1 M NaCl'' , ***8th International Electrochemistry Meeting*** , Antalya, (2009).

[2] Özkazanç H., Zor S., ''Electrochemical synthesis of polypyrrole on aluminum by cation doping and investigation of anti-corrosive properties'', ***8th International Electrochemistry Meeting*** , Antalya, (2009).

● Katıldığı Kurs ve Yaz Okulları

[1] Emin Dikman 1. Uygulamalı Elektrokimya Yaz Okulu, Ege Üniversitesi, 14-17 Eylül, 2010

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Isparta ‘da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Isparta’da tamamladı. 1995 yılında Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümüne girdi. 1996 yılında Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Mühendisliğine geçiş yaptı. 1999 yılında Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Mühendisliğinden mezun oldu. 2000 yılında Orta Doğu Teknik Üniversitesinde bir yıl İngilizce hazırlık öğrenimi gördü. Eylül-2001 yılında Kocaeli Üniversitesi Kimya Bölümünde başladığı yüksek lisans eğitimini Nisan-2004 yılında tamamladı ve aynı yıl doktora eğitimime başladı.

2001 yılında Kocaeli Üniversitesi Kimya Bölümünde Arş. Görevlisi olarak başladığı görevine halen devam etmektedir.