

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ  
ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**OKZALİK ASİT VE DODESİL BENZEN SÜLFONİK ASİT KARIŞIM  
ELEKTROLİTİNDE ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE  
ALÜMİNYUM ÜZERİNE KAPLANAN PPY|NANO-METAL OKSİT  
KOMPOZİTLERİNİN KOROZYON KORUMA DAVRANIŞLARININ  
İNCELENMESİ**

**MERVE SARIGÜL**

**KOCAELİ 2020**

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ**  
**ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**OKZALİK ASİT VE DODESİL BENZEN SÜLFONİK ASİT**  
**KARIŞIM ELEKTROLİTİNDE ELEKTROKİMYASAL**  
**YÖNTEMLE ALÜMİNYUM ÜZERİNE KAPLANAN PPY|**  
**NANO-METAL OKSİT KOMPOZİTLERİNİN KOROZYON**  
**KORUMA DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

**MERVE MENKÜER**

**Doç.Dr. Hatice ÖZKAZANÇ**

**Danışman, Kocaeli Üniversitesi**

.....

**Prof.Dr. Mahmut ÖZACAR**

**Jüri Üyesi, Sakarya Üniversitesi**

.....

**Doç.Dr. Ümüt AY**

**Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi**

.....

**Tezin Savunulduğu Tarih: 15.06.2020**

## ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Korozyon, metal ve alaşımlarının kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu bozunmaya uğrayarak fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerini kaybetmeleri olarak tanımlanır. Tanklar, makineler, yer altı boru hatları, gemiler gibi birçok farklı alanda kullanılan metallerin korozyona uğramaları ekonomik açıdan oldukça zararlıdır. Maddi kayıpların yanı sıra korozyon, çevreye ve insan sağlığına da ciddi zararlar vermektedir. Korozyonu tamamen yok etmek mümkün olmamakla birlikte, neden olduğu zararları en aza indirmek amacıyla çeşitli araştırmalar yapılmaktadır. Çevreye zararlı maddeler içermeyen iletken polimerler ile yapılan kaplamalar bu önlemlerin başında gelmektedir.

Bu çalışmada, endüstriyel öneme sahip alüminyum-1050'i korozyondan korumak amacıyla elektrokimyasal yöntemle farklı miktarlarda nanometal-oksit katkılanmış polipirol esaslı kompozit kaplamalar elde edilmiştir. Kompozit filmlerin oluşturulmasında, katkı maddesi olarak hem oldukça kararlı bir yapıya sahip hem de polimer matrix'te ortaya çıkabilecek gözenekleri kapatabilecek nano boyutta  $\text{Co}_3\text{O}_4$  metal-oksit parçacıkları kullanılmıştır. Çalışmanın diğer ilgi çeken özelliği ise kaplamanın metal elektrod yüzeyine daha iyi tutunmasını sağlamak amacıyla okzalik asit (OXA) ve dodesil benzen sülfonik asit (DBSA) karışım elektroliti kullanılmasıdır. DBSA gibi büyük anyonlar polimerik kaplamayı önemli oranda homojen ve kararlı yapabilirken, OXA gibi küçük anyonlar da bu kaplamanın metal elektrod yüzeyine son derece kuvvetli şekilde tutunmasını sağlayabilmektedir. Çalışmada, belirlenen en uygun elektrokimyasal polimerizasyon koşullarında OXA-DBSA karışım elektroliti içerisinde hazırlanan  $\text{PPy}|\text{Co}_3\text{O}_4$  kompozit filmlerinin yapısal, termal ve morfolojik karakterizasyonu yapıldıktan sonra, asidik ortam içinde korozyon koruma davranışları incelenmiştir.

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve tecrübesinden yararlandığım ve beni her konuda yönlendiren danışman hocam Sayın Doç. Dr. Hatice ÖZKAZANÇ'a ve çalışmalarında tüm laboratuvar imkânlarını kullanmama olanak sağlayan Polimer Fiziği Araştırma Laboratuvarı koordinatörü Doç. Dr. Ersel ÖZKAZANÇ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yanımda olamasa da her zaman kalbimde olan biricik annem Ayşe MENKÜER'e, bana her zaman destek olan babam Durali MENKÜER'e, abime ve ablalarım, sevgili eşim Nurullah SARIGÜL'e ve tüm aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez, Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (Proje No: 2019/088) tarafından Yüksek Lisans Tezlerini Destekleme Projeleri kapsamında desteklenmiştir.

Nisan - 2020

Merve SARIGÜL

## İÇİNDEKİLER

|   |      |
|---|------|
| ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR .....   | i    |
| İÇİNDEKİLER .....   | ii   |
| ŞEKİLLER DİZİNİ .....   | iv   |
| TABLolar DİZİNİ .....   | vi   |
| SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....                                    | vii  |
| ÖZET .....  | viii |
| ABSTRACT .....  | ix   |
| GİRİŞ .....   | 1    |
| 1. KOROZYON .....   | 3    |
| 1.1. Korozyon Önleme Yöntemleri .....                                   | 5    |
| 1.1.1. Malzeme seçimi .....   | 5    |
| 1.1.2. Ortamın değiştirilmesi .....                                     | 5    |
| 1.1.3. Tasarım .....  | 5    |
| 1.1.4. Metal yüzeylerinin ön işleme .....                               | 5    |
| 1.1.5. Kaplamalar .....   | 6    |
| 1.1.6. Anodik koruma .....  | 6    |
| 1.1.7. Katodik koruma .....   | 6    |
| 1.1.8. İnhibitörler .....   | 6    |
| 1.2. Korozyon Çalışmalarında Kullanılan Elektrokimyasal Yöntemler ..... | 7    |
| 1.2.1. Potansiyodinamik yöntem .....                                    | 7    |
| 1.2.2. Galvanostatik yöntem .....                                       | 7    |
| 1.2.3. Potansiyostatik yöntem .....                                     | 8    |
| 1.2.4. Kronoamperometri .....   | 8    |
| 1.2.5. Kronopotansiyometri .....  | 9    |
| 1.2.6. Dönüşümlü voltametri .....                                       | 9    |
| 1.2.7. Tafel polarizasyon yöntemi .....                                 | 11   |
| 1.2.8. Çizgisel polarizasyon yöntemi .....                              | 13   |
| 1.2.9. Empedans spektroskopisi .....                                    | 14   |
| 1.2.10. Galvanik eşleşme .....  | 15   |
| 2. İLETKEN POLİMERLER .....   | 16   |
| 2.1. İletken Polimerlerin Sentezi .....                                 | 17   |
| 2.2. İletken Polimerlerde Katkılama .....                               | 18   |
| 2.3. PiroL'ün Elektrokimyasal Polimerizasyonu .....                     | 19   |
| 2.4. İletken Polimer Kaplamaların Korozyon Koruma Mekanizmaları .....   | 22   |
| 3. MALZEME VE YÖNTEM .....  | 23   |
| 3.1. Malzeme .....  | 23   |
| 3.1.1. Elektrotlar .....  | 23   |
| 3.1.2. Elektrokimyasal ölçümler .....                                   | 23   |
| 3.2. Yöntem .....   | 24   |
| 4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....   | 27   |
| 4.1. Al-1050 Üzerine PPy ve Kompozit Filimlerinin Kaplanması .....      | 27   |
| 4.2. FT-IR Spektrumu .....  | 28   |
| 4.3. Potansiyodinamik Polarizasyon Ölçüm Sonuçları .....                | 29   |

|   |    |
|---|----|
| 4.4. AC Empedans Ölçüm Sonuçları .....                                      | 30 |
| 4.5. Al-1050 Üzerine Kaplanan PPy ve Kompozit Filmlerin Yüzey Morfolojileri | 40 |
| 4.6. Termogravimetrik Analiz.....   | 43 |
| 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....   | 45 |
| KAYNAKLAR .....   | 46 |
| KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER .....  | 53 |
| ÖZGEÇMİŞ .....  | 54 |



## ŞEKİLLER DİZİNİ

|             |  |    |
|-------------|--|----|
| Şekil 1.1.  | HCl ortamında metalin korozyonu sırasında gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar. ....   | 4  |
| Şekil 1.2.  | Kronoamperometri grafiklerinde (a) potansiyel- zaman değişimi (b) konsantrasyon- zaman değişimi (c) akım-zaman değişimi .....  | 9  |
| Şekil 1.3.  | Potansiyel–zaman değişimi.....   | 10 |
| Şekil 1.4.  | Geri Dönüşümlü tipik bir döngülü voltogram eğrisi, $O + ne- \leftrightarrow R$ .....   | 11 |
| Şekil 1.5.  | Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri.....   | 12 |
| Şekil 1.6.  | Çizgisel polarizasyon yöntemiyle korozyon hızı belirlenmesinde akım potansiyel eğrisi .....  | 13 |
| Şekil 1.7.  | Nyquist diyagramı.....   | 15 |
| Şekil 2.1.  | Bazı iletken polimerlerin yapıları .....   | 17 |
| Şekil 2.2.  | Bazı metal ve iletken polimerlerin iletkenlik şeması.....  | 19 |
| Şekil 2.3.  | Pirol'ün elektrokimyasal polimerizasyon mekanizması .....  | 20 |
| Şekil 3.1.  | Deney düzeneği.....  | 24 |
| Şekil 3.2.  | PPy ve kompozit kaplamaların hazırlama prosedürü.....  | 25 |
| Şekil 4.1.  | PPy, A ve B filmlerin galvanostatik sentezi süresince potansiyel-zaman değişimi.....   | 27 |
| Şekil 4.2.  | PPy, A ve B-kompozit filmlerin FT-IR spektrumları .....  | 28 |
| Şekil 4.3.  | Kaplanmamış alüminyum, PPy, A ve B filmleri ile kaplanmış alüminyum için yarı logaritmik akım potansiyel eğrileri .....  | 29 |
| Şekil 4.4.  | (a) kaplanmamış ve (b) PPy, (c) A, (d) B ile kaplanmış alüminyum elektrotların çeşitli daldırma süreleri için 0,1 M HCl içerisinde Nyquist (sol taraf) ve Bode (sağ taraf) grafikleri .....  | 32 |
| Şekil 4.5.  | (a) Kaplanmamış Al-1050'nin tüm daldırma süreleri ve B filmleri 24,72 ve 120 saat için; (b) PPy 'nin tüm daldırma süreleri ve A'nın 24,72,120 saat için ve (c) A ve B filmleri için 1saat sonundaki daldırma sonucu elde edilen Nyquist eğrilerinin fit edilmesinde kullanılan eşdeğer devre modelleri. .... | 33 |
| Şekil 4.6.  | Kaplanmamış Al-1050'nin ilk saatinde elde edilen empedans eğrisi için: (a) deneysel verilerin eşdeğer devreye fit eğrisi, (b) bu fit eğrisi kullanılarak çizilen Cole-Cole diyagramı .....   | 36 |
| Şekil 4.7.  | B kompozit filmi ile kaplı Al-1050'nin ilk saatinin sonunda elde edilen empedans eğrisi için; (a) deneysel verinin eşdeğer devreye fit eğrisi; (b) bu fit eğrisi kullanılarak çizilen Cole-Cole diyagramı.....   | 37 |
| Şekil 4.8.  | (a) kaplanmamış, (b) PPy, (c) A ve (d) B kaplı Al-1050 elektrotların daldırmadan önceki, (e) kaplanmamış, (f) PPy, (g) A ve (h) B kaplı elektrotların 120 saat daldırmadan sonraki fotoğraf görüntüleri .....  | 39 |
| Şekil 4.9.  | Korozif çözeltiye 120 saat daldırıldıktan sonraki B filmin bant testi .....  | 40 |
| Şekil 4.10. | (a) $CO_3O_4$ nanoparçacıklarının SEM ve (b) AFM görüntüleri .....   | 40 |

|   |    |
|---|----|
| Şekil 4.11. (a) PPy, (b) A ve (c) B filmlerinin SEM görüntüleri .....   | 41 |
| Şekil 4.12. (a) PPy, (b) A ve (c) B film ile kaplanmış Al-1050<br>elektrotlarının SEM görüntülerinden elde edilen<br>kalınlık ölçümleri ..... | 42 |
| Şekil 4.13. A ve B kompozit filmlerinin EDS analizleri.....   | 43 |
| Şekil 4.14. Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> nanoparçacıklarının ve kaplamalarının sıcaklığa<br>bağlı ağırlık kaybı değişimi.....               | 44 |



## TABLULAR DİZİNİ

|            |   |    |
|------------|---|----|
| Tablo 4.1. | Kaplanmamış Al-1050 ve PPy, A ve B filmleri ile kaplanmış Al-1050' nin 0,1 M HCl çözeltisinde elde edilen elektrokimyasal parametreler .....      | 29 |
| Tablo 4.2. | Al-1050 elektrotunun 0,1 M HCl'de çeşitli daldırma süreleri için elektrokimyasal empedans parametreleri .....                                     | 34 |
| Tablo 4.3. | PPy, A ve B filmleri ile kaplanmış alüminyumun 0,1 M HCl'de çeşitli daldırma sürelerinde elde edilen elektrokimyasal empedans parametreleri ..... | 34 |
| Tablo 4.4. | Cole-Cole çiziminden elde edilen $R_{ct}$ , $R'_{ct}$ ve $R_p$ değerleri .....  | 38 |
| Tablo 4.5. | Kütle kaybı adımları için başlangıç ve bitiş sıcaklığı değerleri ve kütle kayıp miktarları .....  | 44 |



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

|            |   |
|------------|---|
| A          | : Yüzey Alanı   |
| C          | : Konsantrasyon   |
| D          | : Difüzyon Katsayısı  |
| d          | : Yoğunluk  |
| E          | : Elektromotor Kuvveti  |
| EW         | : Eşdeğer Ağırlık   |
| $E_{kor}$  | : Korozyon Potansiyeli  |
| F          | : Faraday Sabiti  |
| $I_{kor}$  | : Korozyon Akım Yoğunluğu   |
| i          | : Akım  |
| mpy        | : Korozyon Sonucu Metal Kalınlığında Bir Yılda Meydana Gelen Azalma, mm/yıl (mpy) |
| n          | : Elektron Sayısı   |
| $R_s$      | : Çözelti Direnci   |
| $R_{ct}$   | : Yük Transfer Direnci  |
| $R_L$      | : İndüktif Direnç   |
| $R_f$      | : Film Direnci  |
| $R_p$      | : Polarizasyon Direnci  |
| t          | : Zaman   |
| Z          | : Empedans  |
| $\beta_a$  | : Anodik Tafel Eğimi  |
| $\beta_c$  | : Katodik Tafel Eğimi   |
| $\Delta G$ | : Serbest Entalpi Değişimi  |
| $\omega$   | : Açısal Frekans  |

### Kısaltmalar

|      |   |
|------|---|
| AFM  | : Atomic Force Microscope (Atomik Kuvvet Mikroskobu)                                    |
| DBSA | : Dodesil Benzen Sülfonik Asit  |
| DS   | : Dodesil Sülfat  |
| FTIR | : Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi) |
| OXA  | : Oxalic Acid (Okzalik Asit)  |
| PPy  | : Polypyrrole (Polipirol)   |
| SEM  | : Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)                           |
| SCE  | : Saturated Calomel Electrode (Doymun Kalomel Elektrot)                                 |
| TG   | : Termogravimetri   |

# OKZALİK ASİT VE DODESİL BENZEN SÜLFONİK ASİT KARIŞIM ELEKTROLİTİNDE ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE ALÜMİNYUM ÜZERİNE KAPLANAN PPy|NANO-METAL OKSİT KOMPOZİTLERİNİN KOROZYON KORUMA DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

## ÖZET

Bu çalışmada, endüstriyel öneme sahip alüminyum-1050 (Al-1050) yüzeyinde, okzalik asit (OXA) ve dodesil benzen sülfonik asit (DBSA) karışım elektrolitinde galvanostatik yöntem ile farklı miktarlarda kobalt oksit ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) içeren PPy| $\text{Co}_3\text{O}_4$  kompozit kaplamalar elde edilmiştir. Bu kaplamaların 0,1 M HCl korozif çözelti içerisindeki koruma etkisi Tafel polarizasyon yöntemi ve empedans ölçüm teknikleri ile incelendi. Kaplamaların karakterizasyonu ve yüzey morfolojileri, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) Spektroskopisi, Termogravimetri (TG), Enerji Dağıtıcı X-ışınlı Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDS) ve Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) analizleri ile çalışıldı.

OXA-DBSA karışım elektrolitinin kullanılması, filmlerin homojenliğini ve yapışkanlığını önemli ölçüde artırdı. Kobalt nanoparçacıkları, PPy filminin kalınlığını yaklaşık dört kat azalttı. En yüksek katkı oranına sahip kompozit film, %100'e yakın koruma verimliliği gösterdi. Cole-Cole çizimlerinden belirlenen polarizasyon direnci değerleri, PPy filminin Al-1050'nin direncini yaklaşık 15 kat arttırdığını, kompozit filmlerin ise katkılama miktarına bağlı olarak yaklaşık 125 kat arttırdığını gösterdi. Korozif ortamdaki kaplamaların tümünün, beşinci günün sonunda bile Al-1050'nin yüzeyini oldukça iyi koruduğu belirlendi.

**Anahtar Kelimeler:** Alüminyum, Asit Korozyonu, Elektrokatlanmış Filmler, Galvanostatik, Polimer Kaplamalar.

# INVESTIGATION OF CORROSION PROTECTION BEHAVIORS OF PPy|NANO-METAL OXIDE COMPOSITES COATED ON ALUMINUM VIA ELECTROCHEMICAL POLYMERIZATION METHOD IN OXALIC ACID AND DODECYL BENZENE SULFONIC ACID MIX ELECTROLYTE

## ABSTRACT

In this study, Polypyrrole|cobalt oxide (PPy|Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) composite films having various amounts of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> were obtained on the surface of the industrial important aluminum-1050 (Al-1050) by using the galvanostatic method in oxalic acid (OXA) and dodecyl benzene sulfonic acid (DBSA) mixture electrolyte. The corrosion protective effect of these films in a 0.1 M HCl corrosive medium was investigated by Tafel polarization method and impedance measurements. Characterization and surface morphology of the films were examined by Fourier Transform Infrared (FT-IR), Thermogravimetry (TG), Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-ray (SEM-EDS) and Atomic Force Microscopy (AFM).

The OXA-DBSA mix electrolyte significantly increased the homogeneity and adhesion of the films. Cobalt nanoparticles decreased the thickness of the PPy film about four times. The composite film with the highest filling level showed protection efficiency close to 100%. Polarization resistance values determined from the Cole-Cole plots showed that PPy film increased the resistance of Al-1050 by about 15 times, while the composite films increased the film resistance of Al-1050 approximately 125 times, depending on the filling level. It was observed that all of the coatings in the corrosive medium protected the surface of the Al-1050 quite well even at the end of the fifth day.

**Keywords:** Aluminum, Acid Corrosion, Electrodeposited Films, Galvanostatic, Polymer Coatings.

## GİRİŞ

Korozyon, metal ve alaşımların kimyasal veya elektrokimyasal olarak termodinamik bakımdan doğada kararlı olduğu bileşiklerine dönüşme eğilimidir. Metallerin korozyona uğrama miktarı, oksijen ilgilerine oldukça bağlıdır. Serbest halde kararlı olan metallerin (altın, platin vb.) korozyon dayanımları daha yüksek iken, oksijen ilgisi daha fazla olan aktif metaller (demir, alüminyum, bakır vb.) daha kolay oksitlenmektedir [1].

Korozyon doğal kaynakları tüketerek yatırımların boşa gitmesine neden olmakta ve ülke ekonomilerini büyük zarara uğratmaktadır. Ayrıca korozyondan kaynaklanabilen çeşitli kazalar, can kayıpları ve ürün verimliliğinde azalma gibi olumsuz etkenler korozyonun önlenmesi gerekliliğini göstermektedir. Güncel verilere göre korozyon kaynaklı ekonomik hasarların, ulusal gelirin (gayri safi milli gelir) % 4-6 civarında olduğu bilinmektedir. Bu oranı tamamen yok etmek mümkün olmasa da en aza indirmek için birçok çalışma yapılmaktadır [1].

Korozyonu engellemek veya azaltmak için kullanılan yöntemlerin başında organik kaplama, fosfatlama ve kromatlama yöntemleri gelmektedir. Kaplamalar, metalin korozyon ortam ile etkileşimini engelleyerek kaplamanın altında oluşabilecek anodik ve katodik reaksiyonların oluşumunu önlemektedir. Fosfatlama ve kromatlama gibi ön işlemler, genellikle korozyon ortamla uzun süreli temaslarda kaplamaların koruma sürelerini uzatmak için tercih edilmektedir. Ancak, bu tür kaplamalar her zaman çok iyi sonuç vermemekle birlikte, kaplamada oluşabilecek çok küçük bir boşluk bu bölgelerde korozyona neden olmaktadır. Ayrıca, bu uygulamalar toksik madde içerdiğinden dolayı canlılara ve çevreye zararlı olup, birçok ülkede tarafından yasaklanmıştır. Bu nedenle metalleri korozyondan korumak amacıyla alternatif kaplama yöntemleri araştırılmaktadır. Bu yöntemlerden biri olan iletken polimerler kaplamalar, hem düşük maliyetli hem de çevreye zararsız olmalarından dolayı son yıllarda oldukça ilgi çekmektedir [2, 3].

İletken polimerler mekaniksel dayanım, elektriksel iletkenlik, korozyon direnci, metal yüzeyine iyi tutunma ve toksik olmama gibi önemli özelliklerinden dolayı birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, hem kimyasal hem de elektrokimyasal yöntemle sentezlenebilmeleri, sulu çözeltilerden kolaylıkla elde edilmeleri ve düşük maliyetleri önemli avantajlarından bazılarıdır [4, 5].

İletken polimerler arasında Polipirol (PPy), kimyasal olarak kararlı, çevreye uyumlu ve yüksek korozyon direncine sahip olmasından dolayı metal ve alaşımlarını korozyondan korumak amacı ile en çok çalışılan polimerlerden biridir [2, 5].

Bu çalışmada, endüstriyel öneme sahip alüminyum-1050 yüzeyinde, OXA-DBSA karışım elektrolitinde elektrokimyasal yöntem ile farklı miktarlarda  $Co_3O_4$  içeren homojen ve yapışkan PPy| $Co_3O_4$  kompozit filmlerin elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu kaplamaların korozyon koruma davranışları, potansiyodinamik polarizasyon ve empedans spektroskopisi ile incelenmiştir. Filmlerin karakterizasyonu ve yüzey morfolojileri FT-IR, TGA, SEM-EDS ve AFM analizleri ile gerçekleştirilmiştir.

## 1. KOROZYON

Korozyon, en genel ifadeyle reaktif bir malzemenin korozif bir ortamda kendiliğinden bozunması olarak tanımlanmaktadır. Metal ve alaşımlarının, anodik ve katodik reaksiyon sonucu ortamdaki yük transferi nedeniyle korozyonun elektrokimyasal bir olay olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, hem korozyon oranını hem de mekanizmalarını belirlemek için, korozyon süreçlerinin incelenmesinde elektrokimyasal teknikler yaygın olarak kullanılmaktadır [6].

Korozyon sürecini ve oranlarını değerlendirmek için gerekli olan bilimsel altyapı termodinamik yasaları ile sağlanmaktadır. Bu yasalar, korozyonda anodik ve katodik reaksiyonlar hakkında bilgi vermektedir. Metaller, su, hava, gaz ve buhar gibi etkenlerden dolayı zamanla aşınırlar yani korozyona uğrarlar. Korozyonun temel nedeni, reaksiyon sırasında açığa çıkan serbest entalpinin azalmasıdır. Serbest entalpi değişimi ( $\Delta G$ ), reaksiyonun kendiliğinden oluşma eğiliminin bir ölçüsüdür. Termodinamik açıdan reaksiyonun kendiliğinden oluşabilmesi için,  $\Delta G$ 'nin negatif olması gerekmektedir. Böylece metalin korozyona uğrama eğilimi ve elektromotor kuvvetinin ( $E$ ) pozitif değeri de artmış olur [7,8].

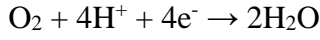
$$\Delta G = -n.F. E \quad (1.1)$$

Burada  $\Delta G$  söz konusu elektrot tepkimesi için serbest entalpi farkı,  $n$  tepkimede alınan ya da verilen elektron sayısını,  $E$  elektromotor kuvvetini ve  $F$  Faraday sabitini ifade etmektedir.

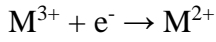
Korozyon olayı, anotta yükseltgenme ve katot da indirgenme şeklinde aynı anda yürüyen iki elektrokimyasal reaksiyon sonucu meydana gelir. Sulu çözeltilerde korozyon, anotta metalin yükseltgendiği, katot da ise çözeltideki reaktifin indirgendiği elektrokimyasal tepkimeler sonucu gerçekleşir. Her iki tepkime de metal yüzeyinde aynı anda ve aynı hızda gerçekleşir, yani korozyon sırasında anottaki yükseltgenme hızı katottaki indirgenme hızına eşittir. Metal yüzeyinden ayrılan metal atomu, metal

iyonuna dönüşürken iki elektronunu metal'e bırakır. Bu elektronlar hidrojen iyonlarının indirgenmesi sırasında kullanılırlar (Şekil 1.1).

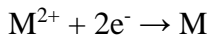
Metal atomunun elektron vererek metal iyonuna dönüşmesi anodik tepkime olarak adlandırılır. Katodik tepkime ise hidrojen oluşumu reaksiyonudur. Katodik tepkimelere başka örneklerde verilebilir;



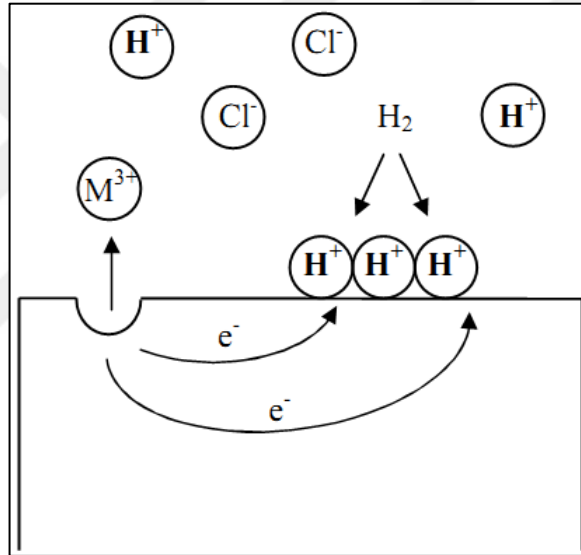
Oksijen indirgenmesi



Metal iyonu indirgenmesi



Metal çökmesi



Şekil 1.1. HCl ortamında metalin korozyonu sırasında gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar [9, 10].

Asidik ortamlarda katot reaksiyonu hidrojen iyonunun indirgenmesi ile oluşur. Diğer katodik tepkimeler ise daha az gerçekleşebilir. Korozyon olayının gerçekleşmesi için elektrolit içinde mutlaka çözülmüş oksijen olması gerekir. Metal yüzeyinde daha fazla oksijen alan bölgeler katot, daha az oksijen alan bölgeler ise anottur. Bir alaşım korozyona uğradığında, içerisindeki her metal kendi iyonlarına dönüşerek çözeltiliye geçeceğinden birden fazla yükseltgenme tepkimesi gerçekleşir. Eğer, HCl çözeltisi içerisinde çözülmüş O<sub>2</sub> bulunuyorsa, hem hidrojen çıkışı hem de O<sub>2</sub> indirgenmesi gerçekleşir. Korozyon sırasında yükseltgenme hızı indirgenme hızına eşit olacağından,

bu tepkimelerden birindeki artış diğzerinin de artmasına neden olacaktır. Yani oksijen içeren HCl çözeltisi, içermeyenden daha çok korozif olacaktır [10].

Korozyon iki metal veya alaşımın; yapısal, kimyasal, mekanik veya ısıl farklılıklar gösteren bölgeleri arasında potansiyel fark oluşmasıyla, birbirine temas etmesi nedeniyle potansiyel fark oluşmasıyla ve ortamın katodik olarak indirgenen bileşenlerinin, metalin değişik bölgelerinde farklı oranlarda bulunması nedeniyle potansiyel farkı oluşmasıyla gerçekleşebilir [11].

## **1.1. Korozyon Önleme Yöntemleri**

### **1.1.1. Malzeme seçimi**

Korozyonu engellemenin en temel yolu kullanıldığı yere uygun metal ve alaşımların seçilmesidir. Metal ve alaşımların korozyona dayanımı konusunda uygulanabilecek bazı kurallar vardır. Asit ve sulu çözeltiler gibi indirgeyici ortamlar ya da yükseltgeyici olmayan ortamlar için genellikle nikel, bakır ve alaşımları kullanılır. Yükseltgeyici ortamlar için, krom içeren alaşımlar ve çok güçlü yükseltgeyici ortamlar için ise, titan ve alaşımları yüksek dayanıma sahiptir [12].

### **1.1.2. Ortamın değiştirilmesi**

Ortamın değiştirilmesi, korozyonun önemli ölçüde yavaşlamasını sağlayabilmektedir. Bunlar, sıcaklığın değiştirilmesi, hızın azaltılması, oksijenin ve yükseltgeyicilerin uzaklaştırılması şeklinde aşağıdaki gibi sıralanabilir [12].

### **1.1.3. Tasarım**

Bir yapının tasarımında seçilen araç ve gereçler oldukça önemlidir. Aynı zamanda mekanik dayanım ve korozyon direnci de hesaba katılmalıdır. Böylece bir yapının tasarımı malzemenin özelliklerine bağlı olmaktadır. [12].

### **1.1.4. Metal yüzeylerinin ön işleme**

Metal yüzeylerde kaplama işleminden önce yüzeylerin yağ, tuz gibi kirlerden ve pas gibi oksit katmanlarından temizlenmeleri gerekir. Bunun için yüzeye uygun bir



parlatma işlemi yapılır. Bu ön parlatma işlemi elektrolitik kaplama işlemlerinde çok önemlidir [12].

### **1.1.5. Kaplamalar**

Metalik ve inorganik malzemelerin kaplanması, metal ile ortam arasında bir engel oluşturmakta ve korozyonu yavaşlatmaktadır. Bilinen bazı metal kaplama yöntemleri; püskürtme, giydirme, elektrolizle kaplama (elektrolitik) ve difüzyon olarak sıralanabilir [12].

### **1.1.6. Anodik koruma**

Anodik koruma, elektrokimyasal bir koruma yöntemidir. Demir, nikel, krom, titan ve bunların alaşımları gibi aktif-pasif geçiş gösteren metallere anodik akım uygulandığında metaller pasifleşir ve metalin çözünme hızı azalır. Ancak aktif-pasif geçiş göstermeyen bir metal'e anodik akım uygulanırsa metalin çözünme hızı artar. Bir metali anodik olarak korumak ancak bir potansiyostat cihazı kullanılarak sağlanır. Potansiyostatlar hem elektroliz devresine akım veren bir elektrik kaynağı, hem de elektroliz hücresinde metalin potansiyelini belirli bir değerde tutmak için akım şiddetini ayarlayan düzenleyicilerdir [12].

### **1.1.7. Katodik koruma**

Bir dış kaynaktan yapının tüm yüzeyine katodik akım uygulanır. Eğer akım miktarı uygun olarak ayarlanırsa, yapı üzerindeki bütün anodik bölgelerden boşalan korozyon akımının yerine, bu noktalardan yapının yüzeyine net bir akım oluşur ve böylece tüm yüzey de katodik koruma meydana gelir. Katodik koruma, dışarıdan akım uygulanarak ve galvanik anot kullanarak gerçekleştirilebilir[1, 13].

### **1.1.8. İnhibitörler**

İnhibitörler, bir ortama eklendiği zaman metalin bulunduğu ortam ile etkileşimini azaltan ya da önleyen kimyasal maddelerdir. Çeşitli tip ve bileşimde bulunan inhibitörler, anot ve katot tepkimelerinin veya her ikisinin hızını azaltarak korozyonu yavaşlatabilirler. İyi bir inhibitör korozif ortamda metalin asitten etkilenmesini azaltabilir, ancak yükseltgeyicilerin metal yüzeyine etkisini önleyemez [12].

## **1.2. Korozyon Çalışmalarında Kullanılan Elektrokimyasal Yöntemler**

### **1.2.1. Potansiyodinamik yöntem**

Birçok korozyon olayı elektrokimyasal reaksiyonlar ile açıklanabilmektedir. Belirli koşullar altında potansiyel ilişkilerin ölçümü, korozyon oranları, kaplamalar, filmler, pasiflik, çukurlaşma eğilimleri ve diğer veriler hakkında bilgi verebilir. Potansiyodinamik polarizasyon yöntemi, bir metal numunenin mevcut potansiyel ilişkisi ile karakterize edilmesidir. Numune potansiyeli, pozitif yönde yavaşça taranır ve bu nedenle anot gibi davranır. Böylece oksit kaplaması korozyona uğrar. Bu ölçümler, sulu ortamlardaki metal numunelerinin korozyon özelliklerini belirlemede yaygın olarak kullanılmaktadır [14].

Potansiyodinamik ölçümde, potansiyostat'ın voltajı bir elektrik motoru yardımı ile sürekli olarak değiştirilirken akım da sürekli olarak ölçülür. Voltaj değişimi 1V/dk ile 1V/saat arasında yapılabilir. Bu yöntem, metallerin pasifleştirme özelliğinin incelenmesinde kullanılır.

### **1.2.2. Galvanostatik yöntem**

Elektrokimyasal yöntemler ile korozyon hızını ölçmek için katodik ve anodik polarizasyon eğrileri kullanılmaktadır. Polarizasyon eğrilerini elde etmek için sıkça kullanılan yöntemlerden biri galvanostatik yöntemdir. Bu yöntemde anodik ve katodik polarizasyon eğrisi elde etmek için korozyon davranışı incelenen metal anot olarak bağlanır ve elektroda belirli bir akım uygulanır. Yüksek dirençli bir voltmetre ile bu akımlara karşılık gelen potansiyel değerleri ölçülür [12].

Bu teknikte, metal-çözelti ara yüzeyine sabit bir akım verilir ve elektrokimyasal tepki zamanın fonksiyonu olarak ölçülür. Bu yöntem, pasivasyon oranlarının belirlenmesinde, katodik veya anodik koruma tekniklerinin değerlendirilmesinde, pasif filmlerin veya elektrolizle kaplanmış tabakaların kalınlığının ölçülmesinde kullanılabilir.

Galvanostatik yöntemin korozyon mekanizmalarının araştırılmasına yönelik çalışmalarda birçok farklı uygulaması olduğu bilinmektedir. Bu yöntemde, etkilenen akım veya akım yoğunluğu, tipik başlangıç değerinden son değerine getirilir. Daha

sonra, son akım değeri belli bir süre korunur. Bu işlem sırasında numune potansiyeli sürekli olarak izlenir. Numune potansiyeli, önceden belirlenen değere ulaştığında ortaya çıkan grafik, potansiyel-zaman değişimini vermektedir [15].

### 1.2.3. Potansiyostatik yöntem

Polarizasyon eğrilerini belirlemek için kullanılan bir diğer yöntem ise potansiyostatik yöntemdir. Bu yöntem de potansiyostat cihazı elektroliz devresine akım veren bir elektrik kaynağıdır. Ayrıca elektroliz hücresinde, metalin potansiyelini önceden belirlenmiş bir değerde tutmak için gereken akım şiddetini ayarlar. İncelenecek metalin potansiyeli ayarlandıktan sonra, akımın yönü ve miktarı ölçülerek polarizasyon eğrileri elde edilir ve bu eğri sayesinde korozyon hızını veren korozyon akımı hesaplanır [12].

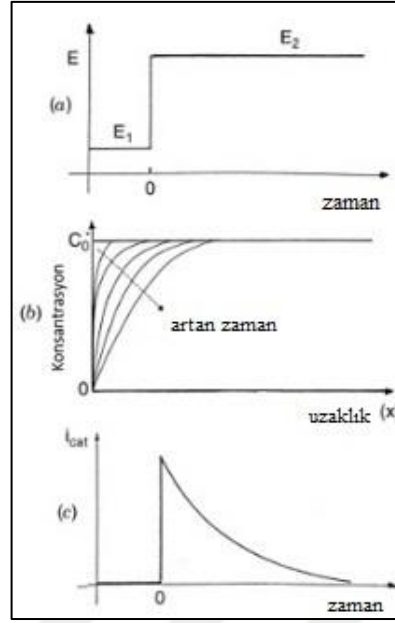
### 1.2.4. Kronoamperometri

Kronoamperometri yönteminde, başlangıç potansiyeli,  $E_0$  ile  $E_1$  potansiyel aralığında akımın zamana bağlı olarak değişimi ölçülür. Bu yöntem, kimyasal kinetik incelemeler için kullanılan bir tekniktir.

Kronoamperometri yönteminde çalışma elektrotunun potansiyelinin Faraday reaksiyonu meydana gelmeyen bir değerden yüzey konsantrasyonu'nun sıfır olduğu değere kadar basamaklı olarak artırılması gerekmektedir. Ayrıca, sabit bir çalışma elektrotu ile karıştırılmayan çözelti kullanılır. Sonuçta meydana gelen akım-zaman değişimi izlenir. Zamanla azalan akımın değeri ise Cottrell denklemi ile verilir;

$$i(t) = \frac{nFACD^{1/2}}{\pi^{1/2}it^{1/2}} = kt^{-1/2} \quad (1.2)$$

Bu eşitlikte;  $i$  akım,  $n$  elektron sayısı,  $F$  Faraday sabiti,  $A$  yüzey alanı,  $C$  konsantrasyon,  $D$  difüzyon katsayısı ve  $t$  zamanı gösterir.  $it^{1/2}$  sabiti genellikle "Cottrell davranışı" olarak adlandırılır. Bu tür davranışlardan sapmalar uzun bir zaman diliminde doğal konveksiyonun etkisi ya da mikro elektrot kullanımı ile yüksek çevre/alan sonucu ortaya çıkar.



Şekil 1.2. Kronoamperometri grafiklerinde (a) potansiyel-zaman değişimi (b) konsantrasyon-zaman değişimi (c) akım-zaman değişimi

Kronoamperometri yöntemi genellikle elektro aktif türlerin ya da çalışma elektrotunun yüzeyinin difüzyon katsayısını hesaplama çalışmalarında kullanılır [16].

### 1.2.5. Kronopotansiyometri

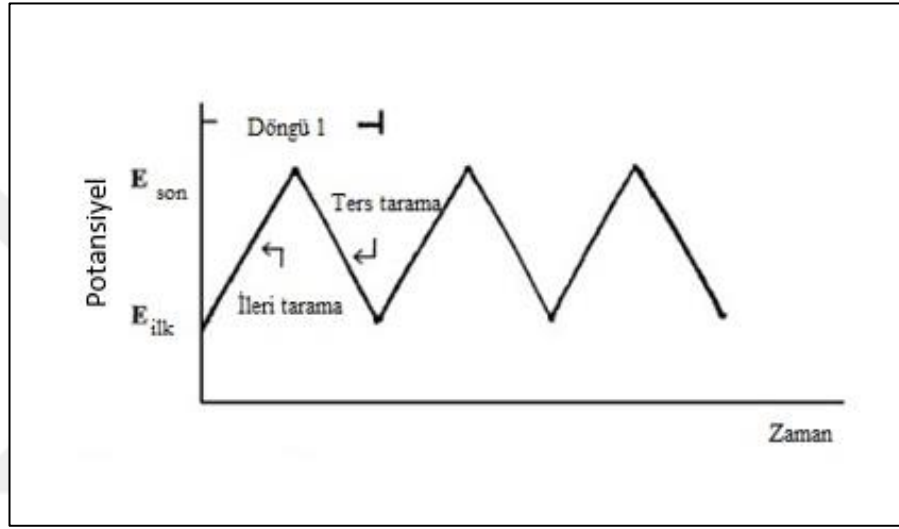
Sabit bir akım uygulanarak potansiyelin zamanla değişimi incelenir. Potansiyelin zamana bağlı olarak sabit kalması veya çok fazla değişiklik göstermemesi kaplamanın kararlı olduğunu gösterir. Elde edilen eğride görülen her bir yükseklik ise, elektroaktif türlerin redoks potansiyelini işaret eder. Bu potansiyellerin meydana geldiği zaman aralığı aynı zamanda bu türlerin derişimi ve difüzyon katsayısı ile ilgilidir. Kronopotansiyometri yönteminde çalışma elektrodu ile yardımcı elektrot arasında belirli bir akım uygulanır ve çalışma elektrodunun potansiyeli zamanın fonksiyonu olarak belirlenir [17].

### 1.2.6. Dönüşümlü voltametri

Dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal reaksiyonlar ile ilgili nitel bilgi edinmek için kullanılan en yaygın tekniktir. Bu tekniğin önemi, redoks süreçlerinin

termodinamikleri, heterojen elektron-transfer reaksiyonlarının kinetiği ve kimyasal reaksiyonlar ve adsorpsiyon süreçleri hakkında önemli bilgiler sağlamasıdır.

Dönüşümlü voltametri, genellikle elektroanalitik çalışmalarda yapılan ilk deneydir. Özellikle, elektroaktif türlerin redoks potansiyellerini belirlerken, uygun bir şekilde ortamın redoks potansiyellerine etkisini inceler. Bu yöntem, doğrusal bir üçgen potansiyelini dalga şeklinde kullanarak sabit olan çalışma elektrotunun potansiyelini tarar (Şekil 1.3).

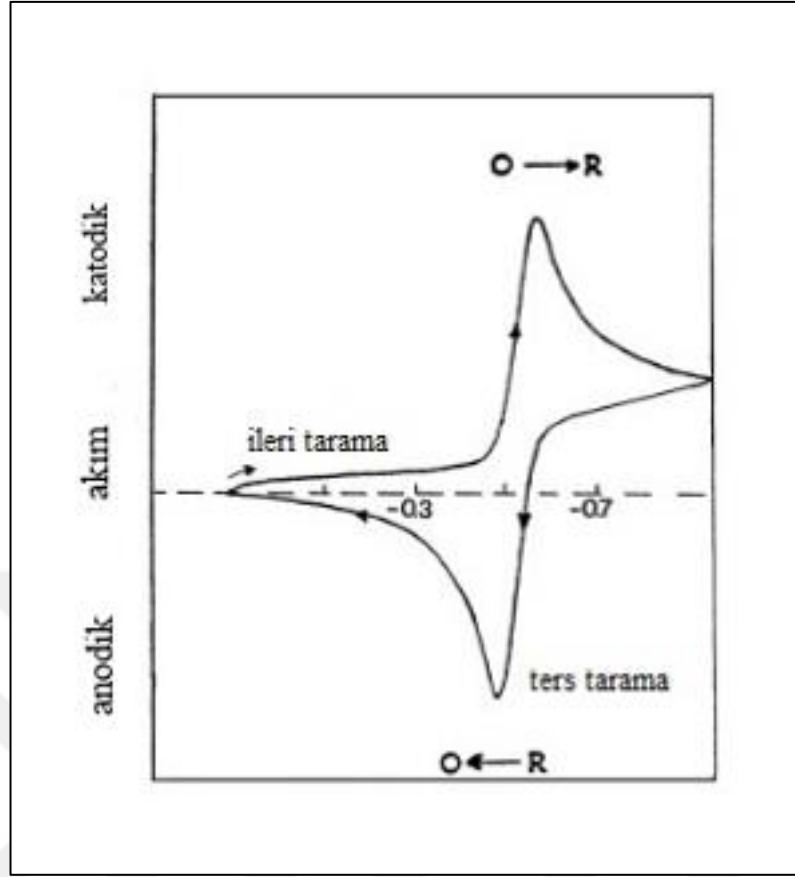


Şekil 1.3. Potansiyel-zaman değişimi

Potansiyostat, uygulanan potansiyelden kaynaklanan akımı ölçer. Sonuç olarak, oluşan akım-potansiyel eğrisi döngümlü voltamogram olarak adlandırılır. Başka bir deyişle, dönüşümlü voltametri çok sayıda fiziksel ve kimyasal parametrelerin zamana bağlı fonksiyonudur.

Şekil 1.4'te, tek potansiyel döngüsünün, redoks reaksiyonunda karşılığı görülmektedir. Başlangıçta, yükseltgenme durumu olan O'nun bulunduğu kabul edilmektedir. Böylece, ilk yarı döngü için herhangi bir azalmanın olmadığı bir değerden başlanarak negatif potansiyel tarama seçilir.

Uygulanan potansiyel redoks işlemi için karakteristik olan  $E^0$  değerine yaklaştıkça, bir pik değerine ulaşıncaya kadar katodik akım artmaya başlar. Daha sonra indirgenmenin olduğu potansiyel aralığı geçildiğinde potansiyelin yönü değişir. Ters yönde tarama esnasında R molekülleri yükseltgenerek O şekline döner ve anodik (pozitif) pik oluşur.



Şekil 1.4. Geri dönüşümlü tipik bir döngülü voltogram eğrisi,  $O + ne^- \leftrightarrow R$

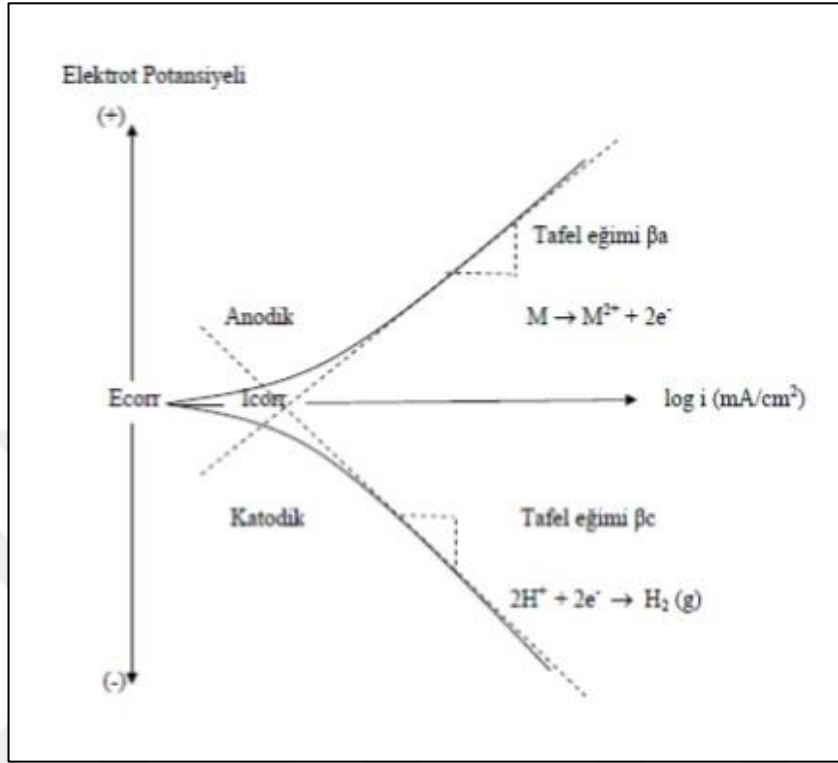
Dönüşümlü voltametrideki karakteristik pikler, genellikle elektrot yüzeyine yakın difüzyon tabakasının oluşumundan kaynaklanır [18].

### 1.2.7. Tafel polarizasyon yöntemi

Tafel polarizasyon yöntemi korozyon hızının ( $I_{kor}$ ) ölçülmesi için kullanılır. Bir tafel grafiği doğrudan  $I_{kor}$  veya tafel sabitlerini ( $\beta_a$  ve  $\beta_c$ ) verebilir. Böylece metalin ve/veya alaşımlarının uğramış olduğu korozyon oranı hesaplanabilir.

Tarama hızı tipik olarak 0,1 mV/sn olarak belirlenir. Ortaya çıkan eğri, ölçülen akımın logaritmasına karşı uygulanan potansiyelin bir grafiğidir.  $I_{kor}$ 'u belirlemenin bir yolu, anodik veya katodik eğrinin doğrusal kısmı boyunca düz bir çizginin üst üste konması ve  $E_{kor}$  yoluyla ekstrapolasyon yapılmasıdır. İdeal koşullar altında, tafel grafiği bazı potansiyelerde doğrusal olacaktır. Katodik bir tafel grafiği,  $E_{kor}$ 'a karşı -50 mV ile 250 mV arasında gerçekleşir. Anodik bir Tafel grafiği,  $E_{kor}$ 'a karşı +50 mV ile +250

mV arasında gerçekleşir. İstenilen en uygun düz çizgi  $E_{kor}$  aracılığıyla belirlenirse,  $E_{kor}$ 'daki kesişme noktası  $I_{kor}$  değerini vermiş olur.



Şekil 1.5. Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri [17]

Korozyon hızını ( $I_{kor}$ ) belirlemek için en doğrusal tafel grafiğini kullanmak gerekmektedir. Tafel ölçümünden elde edilen verilere göre düz çizginin eğimine “tafel sabiti ( $\beta$ )” denir. Anodik doğrusal bölgeden “anodik tafel sabiti ( $\beta_a$ )”, katodik doğrusal bölgeden “katodik tafel sabiti ( $\beta_c$ )” belirlenir. Korozyon hızı belirlendikten sonra, korozyon oranını hesaplamak için aşağıdaki denklem kullanılır;

$$\text{Korozyon oranı (mpy)} = \frac{0.13 I_{kor} \cdot (\text{E.W.})}{A \cdot d} \quad (1.3)$$

E.W = eşdeğer ağırlık (g)

A = alan ( $\text{cm}^2$ )

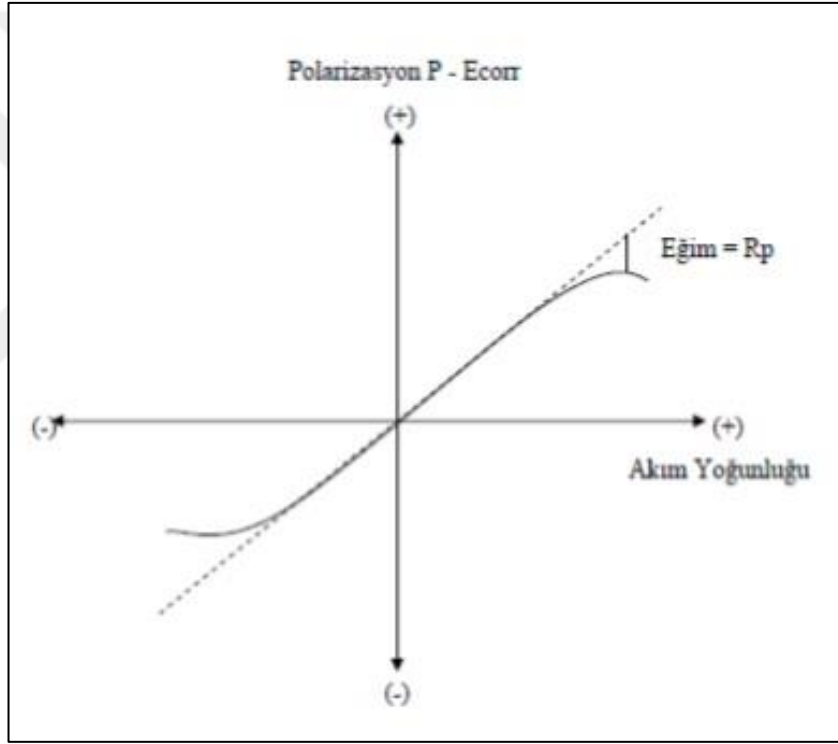
d = yoğunluk ( $\text{g/cm}^3$ )

0,13 = metrik ve zaman ölçüm faktörü

En doğru korozyon hızı ölçümü için  $\beta_a$ ,  $\beta_c$ ,  $R_p$  değerlerini belirlemek için ayrı ayrı ölçümler yapılır. Her ölçüm için yeni bir numune ve yeni bir çözelti kullanılması gerekir [15].

### 1.2.8. Çizgisel polarizasyon yöntemi

Polarizasyon direnci, elektrokimyasal yöntemle yılda mil (mpy) olarak ifade edilen korozyon oranını ölçmek için kullanılmaktadır. Ayrıca korozyon hızını belirleme yöntemlerinden biridir. Polarizasyon direnci ölçümleri genellikle on dakikadan daha kısa sürede yapılmaktadır. Polarizasyon direnci yöntemine “çizgisel polarizasyon yöntemi” de denilmektedir. Bu ölçüm yönteminde korozyon potansiyeline ( $E_{kor}$ ) çok yakın bir potansiyel aralığında taranarak gerçekleştirilir. Potansiyel aralığı genellikle  $E_{kor}$  için  $\pm 25$  mV'dir. Elde edilen akımın potansiyele karşı çizdiği grafik çizgisel polarizasyon direncini verir [14].



Şekil 1.6. Çizgisel polarizasyon yöntemiyle korozyon hızı belirlenmesinde akım potansiyel eğrisi [17]

Bu yöntem 1957'de Stern ve Geary tarafından ortaya atılmıştır. Bu iki bilim adamına göre korozyon akımı ( $I_{kor}$ ) grafiğin eğimi ile bağlantılıdır.

$$\frac{\Delta E}{\Delta \dot{I}} = \frac{(\beta_a \cdot \beta_c)}{2.3 I_{kor} (\beta_a + \beta_c)} \quad (1.4)$$

$\Delta E / \Delta \dot{I}$  = polarizasyon direnci grafiğinin eğimi

Denklem yeniden düzenlenirse;



$$I_{kor} = \frac{(\beta_a \cdot \beta_c)}{2.3 (\beta_a + \beta_c)} \cdot \frac{\Delta i}{\Delta E} \quad (1.5)$$

Buradan aşağıdaki denkleme göre korozyon akımı, korozyon oranı ile doğrudan ilişkilendirilebilir [14].

$$\text{Korozyon oranı (mpy)} = \frac{0.13 I_{kor} \cdot (E.W.)}{d} \quad (1.6)$$

E.W = eşdeğer ağırlık (g)

d = yoğunluk (g/cm<sup>2</sup>)

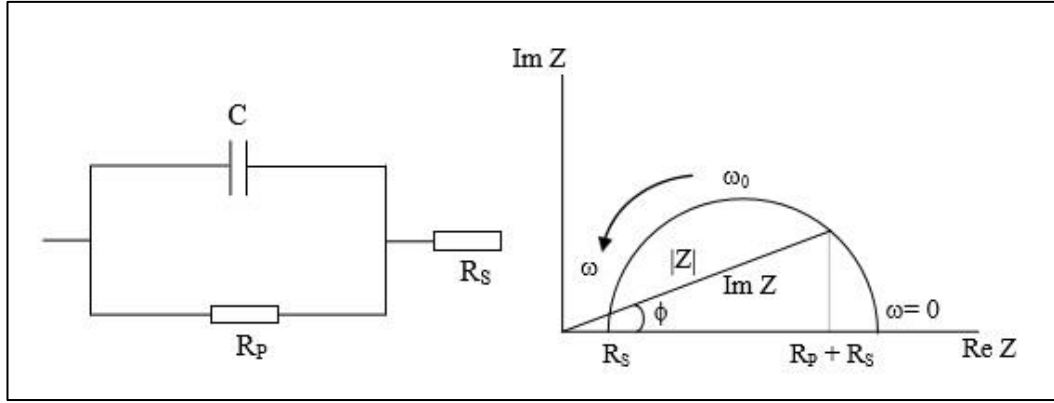
I<sub>kor</sub> = korozyon akım yoğunluğu (μA/cm<sup>2</sup>)

### 1.2.9. Empedans spektroskopisi

Empedans spektroskopisi, malzemenin elektriksel özelliklerini ve elektronik iletken elektrotlarla ara yüzeylerini karakterize etmek için kullanılan bir yöntemdir. İyonik, yarı iletken, elektronik-iyonik ve dielektrikler gibi her türlü katı veya sıvı malzemenin ara yüzey bölgelerindeki yük dinamiklerini araştırmak için kullanılabilir.

Elektrot ve/veya elektrolitle materyallerin elektrokimyasal davranışını incelemek için elektriksel ölçümler genellikle dairesel bir silindir şeklinde numunenin yüzeyine uygulanan iki özdeş elektrota sahip hücrelerde yapılır. Sonuç olarak, elektrot'a bir elektrik alanı uygulanmasıyla ortaya çıkan akım veya voltaj gözlemlenir [6].

Bu yöntemde malzemenin yüzey yapısı zarar görmemektedir. Ancak, tafel ekstrapolasyonu ve polarizasyon direnci gibi yöntemlerde uygulanan akımın etkisiyle yüzey zarar görebilir. Elektronların geçişini engelleyen empedans büyüklükleri kompleks bir sayı ile ifade edilir. Direnç kompleks sayının reel kısmını, X<sub>C</sub> (Kapasitans) ve indüktans (X<sub>L</sub>) imajiner kısmını oluşturur. Şekil 1.7'de empedans ölçümünde kullanılan bir devre için imajiner ile reel empedansın değişimi Nyquist diyagramı ile verilmiştir.



Şekil 1.7. Nyquist diyagramı [17]

$R_p$ ; polarizasyon direnci,

$R_s$ ; çözelti direnci,

$Z$ ; empedans

$\omega$ ; açısal frekansı gösterir.

### 1.2.10. Galvanik eşleşme

Galvanik korozyon tekniği, bir metalin korozyona uğrayıp uğramayacağını nitel olarak anlamak için kullanılmaktadır. Korozif bir ortama iki farklı metalin daldırılmasıyla aralarında oluşan potansiyel farktan ve metallerin bir iletkenle bağlanmasından dolayı bir metalden diğerin elektron akışı olur. Korozif ortama daha az dirençli olan metal anot olurken, diğer metal ise katot olur ve böylece galvanik korozyon meydana gelir. Bu korozyon sıfır dirençli bir ampermetre yardımıyla ölçülebilir. Cihaz aynı anda iki farklı elektrot arasında geçen akımı ve potansiyeli ölçer.

Galvanik korozyon çalışma prensibine göre, çalışılan elektrot ve karşıt elektrot arasındaki akım ve akım yoğunluğu oluşan korozyonun derecesini verir ve bu değer zamana karşı kaydedilir. Anot ve katot olan metallerin polarizasyon davranışından dolayı aralarındaki akımlar zamana karşı bir değişim meydana getirir. Bu değişimden galvanik korozyon hakkında bilgi edinilebilir [19].

## 2. İLETKEN POLİMERLER

Polimerler, elektriksel yalıtkanlığı yüksek olan maddelerdir ve bu nedenle elektriksel yalıtkanlığın önemli olduğu kabloların kılıflanması gibi alanlarda kullanılır. Polimerlerin kolay işlenmeleri, esnek ve hafif olmaları ve kimyasal açıdan inert olmaları gibi bazı avantajları vardır. Metaller ise polimerlerin aksine elektriksel iletkenliği oldukça yüksek malzemeler olmasına rağmen polimerlerden daha ağır ve pahalı olup, kolay şekil alamazlar ve korozyona karşı dayanıksızlardır. Bu iki maddeyi birleştirip tek bir malzeme üretmek çoğu araştırmaya konu olmuştur [20].

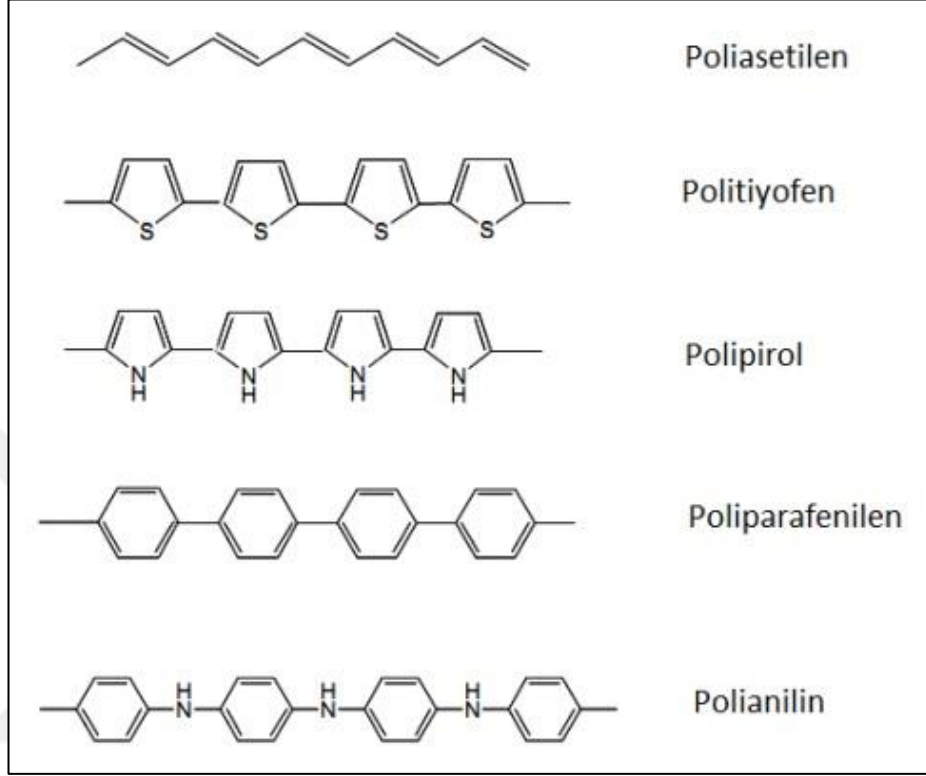
1970'lerin ortalarında keşfedilen iletken polimerler pek çok akademik alanda araştırmacıların ilgi odağı olmuştur. Hideki Shirakawa, Alan J. Heeger ve Alan G. MacDiarmid yaptıkları çalışmada poliasetilen'i iyot, klor ve brom buharı ile katkılayarak onun iletkenliğini arttırmışlar ve 2000 yılında kimya alanında Nobel ödülünü alarak büyük bir başarıya imza atmışlardır. Bu araştırmalar, iletken polimer esaslı ürünlerin endüstriyel gelişimini desteklemiş ve bu ürünlerin kimyası, fiziği ve malzeme bilimi hakkında temel bir anlayış sağlanmıştır. Günümüzde iletken polimerler elektronikten tıba kadar pek çok alanda kullanılmaktadır [21, 22, 23].

En yaygın çalışılan iletken polimerlere örnek olarak Polipirol (PPy), polianilin (PANİ), politiyofen (PTh), poliparafenilen, poliparafenil vinilen (PPV), polifuran (PF), poliasetilen, poli(N-vinil karbazol) verilebilir ve bu polimerlerden bazılarının toz, süspansiyon, film ve levhalar halinde ticari üretimi yapılmaktadır [20, 23, 24, 25]. Şekil 2.1'de bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları gösterilmiştir.

İletken polimerler, şarj edilebilen piller, ışık saçan diyotlar (LED), fotovoltaiik piller, membranlar, kapasitörler, enerji depolama sistemleri, sensörler, elektrokromik ekran cihazları ve korozyon önleme gibi uygulamalarda son 20 yıldır yoğun olarak kullanılmaktadırlar [23, 26, 27].

Son yıllarda korozyonu önlemek için iletken polimerlerin kullanımı ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmaktadır. İletken polimerlerin diğer birçok kaplamaya göre en

önemli avantajları çevreye zararlı toksik maddeler içermemesi, kaplama işleminin oldukça kolay ve düşük maliyetli olmasıdır. Ayrıca, hem fiziksel hem de elektriksel olarak birçok kaplamaya göre daha da iyi koruma sağlamalarıdır [28].



Şekil 2.1. Bazı iletken polimerlerin yapıları [25]

## 2.1. İletken Polimerlerin Sentezi

İletken polimerler; kimyasal, elektrokimyasal, fotokimyasal, emülsiyon, plazma polimerizasyonu gibi farklı polimerizasyon teknikleri ile sentezlenebilmektedir. Bu teknikler arasında en çok kullanılanı elektrokimyasal ve kimyasal polimerizasyon teknikleridir [29]. Kullanılan polimerizasyon yöntemine bağlı olarak sentezlenen ürünün kimyasal ve fiziksel özellikleri değişiklik gösterebilmektedir.

Kimyasal polimerizasyon yönteminin en önemli avantajı istenen miktarda iletken polimer sentezlenebilmesidir. Genel olarak amonyum peroksidisülfat, permanganat, bikromat anyonları ve hidrojen peroksit gibi güçlü kimyasal yükseltgeyiciler ile polimerizasyon işlemi gerçekleştirilir. Ancak bu yöntem ile iletken polimer çökeleğinin tanecik boyutunu ve yapısını kontrol etmek oldukça zordur. Ayrıca, elde

edilen polimerin işlenebilirliğinin sınırlı olması bu yöntemin diğer bir dezavantajıdır [23].

Elektrokimyasal sentez, bilinen yöntemler arasında en önemlisidir. Basit ve düşük maliyetli bu yöntem ile istenilen kalınlıkta ve oldukça homojen film elde edilebilmektedir. Bu yöntemde elektroaktif monomerler anodik yükseltgenir. Katodik indirgenme nispeten daha az kullanılmaktadır [29]. Elektrokimyasal polimerizasyon sistemi; elektroliz hücresi, elektrotlar, elektrolit, monomer ve çözücüden oluşur. Bu hücrede çalışma elektrotu, karşıt ve referans olmak üzere üç elektrot bulunmaktadır. Elektrokimyasal sentez yönteminde polimer, çalışma elektrotunun yüzeyinde bir film tabakası olarak oluşturulur [23].

Polimer filmlerinin iletkenlik özellikleri ve yüzey morfolojileri; sentez yöntemi, monomer ve katkılayıcı konsantrasyonu, katkılayıcı tipi, sıcaklık, çözelti pH'ı ve elektropolimerizasyon süresince uygulanan potansiyel/akım gibi parametrelere bağlıdır [30]. Sentezlenen polimer filmlerinin kararlılığı anyon boyutuna da bağlıdır. Küçük boyutlu anyonlar (örneğin  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $HSO_4^-$ ), p-toluen sülfonat (pTS) gibi orta boyutlu anyonlar ve dodesil benzen sülfonat (DBSA) ve polivinil sülfonat (PVS) gibi büyük boyuttaki polimerik anyonlar, yükseltgenme sırasında film ile birleşebilir. Büyük boyuttaki anyonların polimer matrisi'nden kolayca ayrılmaması, polimer filmin kararlı olmasını sağlamaktadır [30]. DBSA gibi fonksiyonel protonik asit eklenmesi, hem polimer filminin homojenliğini artırır hem de reçineler içinde iletken polimer partiküllerinin işlenebilirliğini ve çözünürlüğünü artırır [31-37].

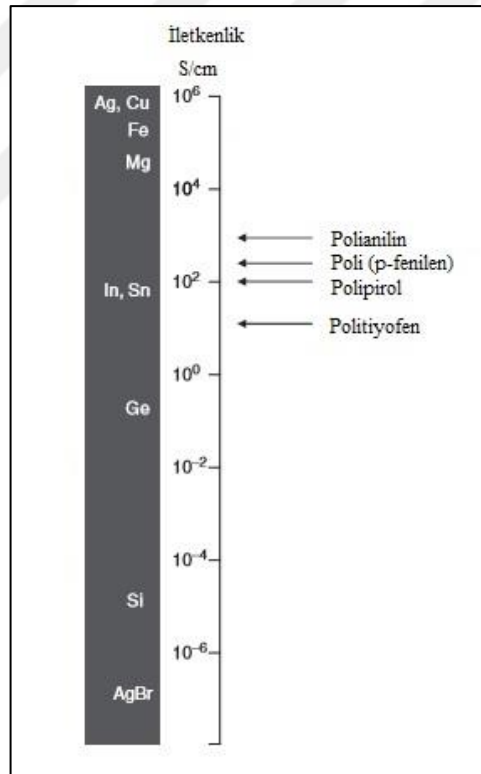
## **2.2. İletken Polimerlerde Katkılama**

Çoğu iletken polimerin ortak özelliği, polimer zincirinde yükün yer değiştirmesini ve hareketliliğini sağlayan tek ve çift bağlar bulunmasıdır. Bu şekildeki sıralı bağ yapısına "konjugasyon" denir. Polimer zincirinde iletkenlik, yapıdaki delokalize  $\pi$ -elektronlarının sıçrama hareketiyle gerçekleşir. Polimerleri elektriksel iletken hale getirmek için katkılama işlemi yapılır. Uygun yöntemler kullanılarak bir polimere elektron verilmesine veya uzaklaştırılma işlemine katkılama denir. Kullanılan atom veya molekül katkılayıcı olarak adlandırılır. Katkılama işlemi ile polimerin iletkenliğinde önemli bir artış olur. Yükseltgemi ile yapılan katkılama işlemine "p-tipi" (2.1), indirgenerek yapılan katkılama işlemine ise "n-tipi" (2.2) katkılama denir.

Alkali metallere genel olarak n-tipi katkılama yapılır. Çoğunlukla iletken polimerler yükseltgenerek yani p-tipi katkılanırlar [38].



Katkılanmamış konjuge polimerler düşük bant aralığına sahip yarı iletkenlerdir ve oda sıcaklığında iletkenlikleri  $10^{-8}$  S/cm veya daha düşük seviyededir. Katkılama ile elektriksel iletkenliğin büyük ölçüde arttığı bilinmektedir ve bu özellik, iletken polimerleri diğer tüm polimerlerden ayırır. Bilinen en yüksek iletkenliğe sahip polimer iyot katkılı poliasetilen'dir ( $>10^5$  S/cm) [24]. İletken polimerlerin elektriksel iletkenlik düzeyleri Şekil 2.2'de karşılaştırılmalı olarak verilmiştir.



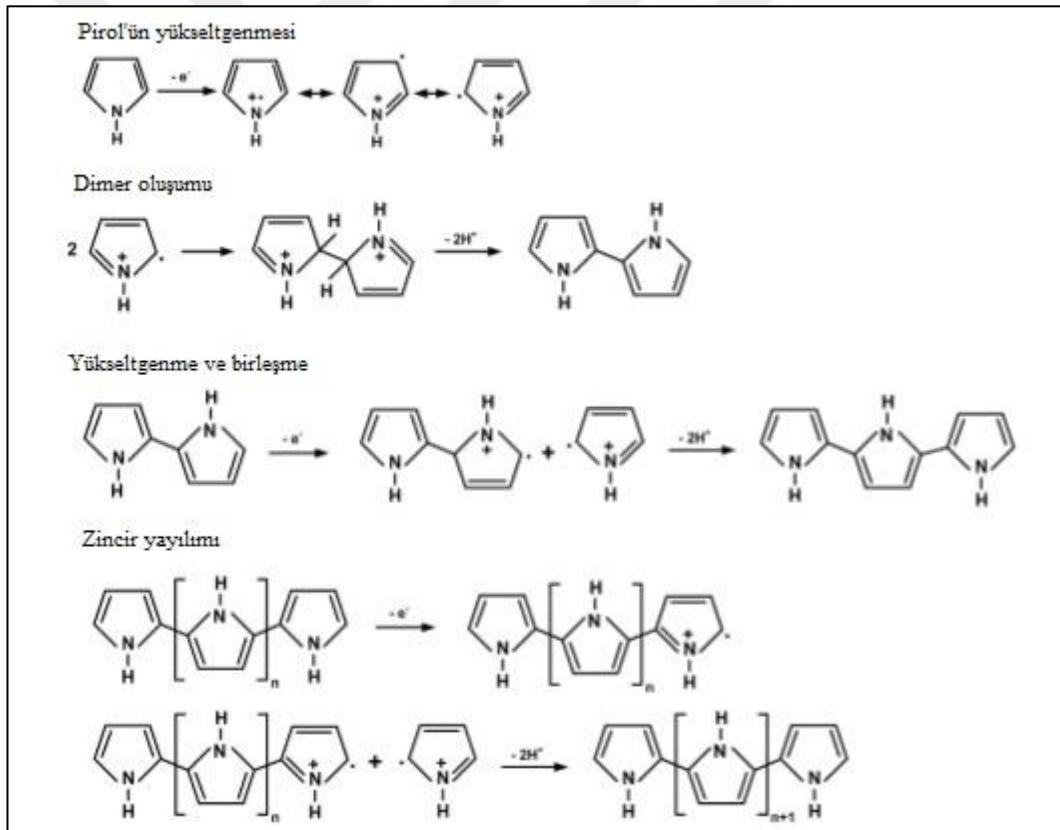
Şekil 2.2. Bazı metal ve iletken polimerlerin iletkenlik şeması [23]

### 2.3. Pirol'ün Elektrokimyasal Polimerizasyonu

Önemli iletken polimerlerden biri olan polipirol (PPy), yüksek iletkenlik ve kararlılığa sahip olup sulu çözelti ortamında metaller üzerine kolayca kaplanabilmektedir [39-42]. Şekil 2.3'deki mekanizmada pirol'ün anodik oksidasyon polimerizasyonu

gösterilmektedir. Buna göre, ilk aşamada başlangıç yükseltgenme basamağı bir dimer oluşturmak üzere başka bir radikal katyonla etkileşen veya monomere elektrofilik olarak saldıran radikal katyon oluşmasıdır. İkinci aşamada, polimerin oluşması sırasında akım zamanla doğrusal olarak değişir. Potansiyel, elektroliz süresince pirol konsantrasyonundan bağımsızdır. Bu durum, elektrokimyasal reaksiyonun elektrot yüzeyinde olduğunu gösterir. Son olarak elektrot yüzeyindeki dimer, trimer ve son olarak polimer pirol monomerinden düşük potansiyelde yükseltgenir. Bundan dolayı birleşme oligomer radikal katyonları arasında elektrot yüzeyinde gerçekleşir.

Polimerizasyon koşulları değiştirilerek (çözücü, elektrolit, pH, monomer konsantrasyonu gibi), hem soy metaller (altın, platin gibi) hem de aktif metaller (alüminyum, çelik, bakır gibi) üzerinde polipirol kaplamalar elde edilebilir [43].



Şekil 2.3. Pirol'ün elektrokimyasal polimerizasyon mekanizması [43]

Korozyondan korumak için metal yüzeyine yapılan organik kaplamalarda karşılaşılan en büyük problem, kaplamaların genellikle gözenekli yapıya sahip olmasıdır. Bu gözeneklerden geçen korozif türler metali korozyona uğratabilmektedir. Kaplamanın gözenekli yapısı, elektrokimyasal polimerizasyon yöntemiyle organik veya inorganik

materyallerin polimerik yapının içine gömülmesiyle en aza indirilebilir [44]. TiNT (titan nano tüp) [44], TiO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [45] ve ZnO [46], SiO<sub>2</sub> [47,48], Ni [49] gibi mikron ya da mikrondan daha küçük parçacıkların PPy ile yaptığı kompozit kaplamalarda korozyon direncinin ve mekanik özelliklerin arttığı rapor edilmiştir. Bununla birlikte büyük boyutlu parçacıkların polimerlerde homojen olmayan bir dağılıma sebep olduğu, nano ölçekli parçacıkların ise taneciklerin dağılımını iyileştirebileceği öne sürülmüştür [44]. Nanokompozitlerdeki nano boyuttaki bileşenler, organik polimer kaplamaların bariyer özelliğini ve kaplama ömürlerini önemli derecede geliştirmektedir [45].

Sentez yöntemleri arasında elektrokimyasal yöntem, organik-inorganik hibrit iki katmanlı kaplamaların elde edilmesinde kullanılan uygun ve yaygın bir yöntemdir. Potansiyostatik, galvanostatik, potansiyodinamik veya pulse metotları gibi klasik elektrokimyasal metotların kullanılması, polimer yüzeyinde veya polimerik faz içinde hem katkılanan polimer/metal çift tabakanın miktarını hem de metalik tabakanın veya katkılanan metal parçacıkların yapısının kontrol edilmesine olanak sağlar. Metal katkılama işlemi ve polimer matrisindeki metalik fazın özellikleri, polimerik tabakanın yapısını ve morfolojisini etkilemektedir. Bu nedenle, iletken polimer-metal kaplamaların elektrokimyasal davranışı, katkılanan metalik parçacıkların büyüklüğüne ve miktarına ve polimerik tabakadaki konumlarına bağlıdır. PPy-metal kaplamanın sentezi için uygun bir elektrokimyasal yöntem seçilirken dikkate alınması gereken diğer önemli bir faktör ise kaplamanın metal yüzeyine yapışkan olup olmamasıdır [49].

P-tipi bir metal oksit olan Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, sensörler, heterojen katalizörler, lityum piller, magnetik materyaller, optoelektronik cihazlar gibi birçok uygulama alanında yaygın olarak kullanılmaktadır [50-53]. Ancak bildiğimiz kadarıyla PPy/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kompozitinin alüminyumun üzerine kaplanarak korozyon davranışı üzerine bir çalışmaya rastlanamamıştır. Katkılama amacıyla kullandığımız Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>'ün hem oldukça yüksek kararlılığa sahip olması hem de nano-ölçekte olmasının Al-1050 elektrodu üzerindeki PPy filminin bariyer etkisini arttırabileceği düşünülmektedir.



## 2.4. İletken Polimer Kaplamaların Korozyon Koruma Mekanizmaları

İletken polimer kaplamaların metalleri koruma mekanizması hala tam olarak aydınlatılamamıştır. Ancak, iletken polimerlerin metal ve alaşımlarını korozyondan koruma mekanizmaları başlıca bariyer, inhibitör ve anodik koruma olmak üzere üç ana başlıkta sınıflandırılabilir [54].

- Bariyer etkisi;

İletken polimer kaplamalar, metal ile korozif çözelti arasında bir bariyer oluşturur. Böylece metal yüzeyi korozif ortam ile etkileşimden korunmuş olur. Herhangi bir şekilde metalin çizilmesi veya kaplamada iğne ucu kadar bir delik oluşması bile korozif çözeltinin içeri sızmasına ve metal yüzeyin etki etmesine neden olur. Bu durumda korozyon süreci başlar.

- Korozyon inhibitör etkisi;

İnhibitör etkisinde monomoleküler bir koruma sağlamak için organik moleküllerin metal yüzeyine tutunması gerekmektedir. Soğurulan moleküller anodik ve katodik reaksiyonu engelleyerek korozyonu yavaşlatmaya yardımcı olmaktadır.

- Anodik koruma etkisi;

Anodik koruma, elektrolit çözelti içerisindeki metalin korozyon potansiyelinin aktif bölgeden pasif bölgelere taşınmasıyla oluşur. İletken polimer kaplamalar, uygulandığı metalin açıkta kalan yüzeyini pasifleştirir. Bu tür kaplamalar elektriksel açıdan iletken yapıda oldukları için, pasif bölgede metalin yüzeyinde, korozif ortamla etkileşimini engelleyen koruyucu bir tabaka oluşturduğu bilinmektedir [54].

### **3. MALZEME VE YÖNTEM**

#### **3.1. Malzeme**

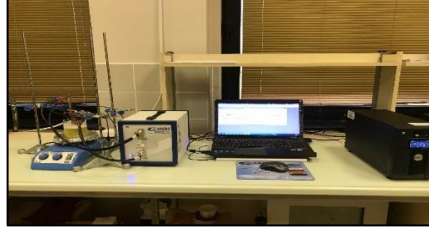
Kullanılan Kimyasallar: Piro1 ( $C_4H_5N$ ) (%97), hidroklorik asit (HCl) ve okzalik asit ( $H_2C_2O_4$ ) Merck'ten,  $Co_3O_4$  (<50 nm) ve dodesil benzen sülfonik asit ( $C_{18}H_{30}O_3S$ ) (%70 izopropanol) ise Aldrich'ten temin edildi. Piro1 (97%)'e saflaştırma işlemi yapılmadı. Çözeltiler, destile su kullanılarak hazırlandı. Monomer olarak pirol, elektrolit olarak OXA-DBSA karışımı ve korozif ortam olarak da 0,1 M HCl çözeltisi kullanıldı.

#### **3.1.1. Elektrotlar**

Çalışma elektrodu olarak Al-1050, referans elektrot olarak doygun kalomel elektrot (SCE) ve karşıt elektrot olarak da platin tel kullanıldı. Al-1050 elektrot sırasıyla % 99,72; 0,155; 0,078; 0,00 ve 0,001 Al, Fe, Si, Mg ve Cu içeren elementel bileşime sahiptir. Silindirik alüminyum elektrotlar polyester blok ile kaplandı. Böylece taban alanlarından sadece biri açıkta kaldı ve yüzey alanı  $1,76\text{ cm}^2$  olan elektrotlar elde edildi. SEM analizleri için  $1\times 1$  cm büyüklüğünde kare levha alüminyum elektrotlar kullanıldı. Sentez işleminden hemen önce, çalışma elektrotlarının yüzeyleri mekanik bir parlaticıda (METKOM) çeşitli kalınlıklarda (180, 400, 800, 1200) zımpara kâğıtları ile parlatıldı. Daha sonra sırasıyla çeşme suyu, saf su ve aseton ile yıkama işlemi uygulandı ve ardından kurutuldu.

#### **3.1.2. Elektrokimyasal ölçümler**

Tüm elektrokimyasal ölçümler için, Reference 3000 Potansiyostat/Galvanostat/ZRA cihazı kullanıldı. Elde edilen eğrilerin fit edilmesi işlemi, Echem analiz programı kullanıldı. Şekil 3.1'de yapılan çalışmalarda kullanılan deney düzeneği gösterilmiştir.



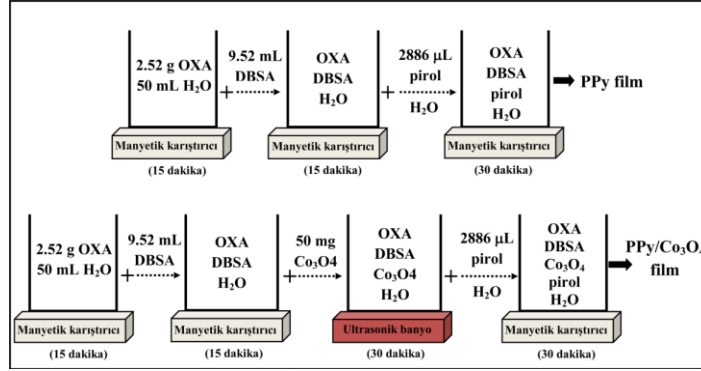
Şekil 3.1. Deney düzeneği

### 3.2. Yöntem

Pirol'ün elektrokimyasal polimerizasyonu: PPy filmi, 0,1 M OXA ve 0,1 M DBSA karışım elektrolitinde ve 0,2 M pirol monomeri içeren çözeltide galvanostatik yöntem ile alüminyum elektrot üzerine kaplandı. Kaplama işlemi, 2 mA/cm<sup>2</sup> akım uygulanarak 3600 s'de gerçekleştirildi. Al-1050 elektrot kaplama işleminde, 1 saatin altındaki farklı süreler denendi, ancak elektrot yüzeyi tam olarak kaplanmadı. Kaplamanın bazı bölgelerinde boşluklar olduğu ve kaplamanın yüzeye iyi tutunamadığı gözlemlendi. Kaplama süresi 1 saate çıkarıldığı zaman kaplamaların yüzeyi tamamen kapladığı ve oldukça yapışkan kaplamalar elde edildiği belirlendi.

PPy|Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kompozit filmlerinin elektrokimyasal polimerizasyonu: ilk olarak, 50 mL saf su içerisinde 2,52 g OXA manyetik karıştırıcıda 15 dakika karıştırıldı. Daha sonra OXA çözeltisine 9,40 mL DBSA damla damla ilave edildi ve 15 dakika boyunca tekrar karıştırıldı. Elde edilen son karışıma, 20 mg Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ilave edildi ve nanopartiküllerin toplanmasını önlemek amacıyla bu karışım 30 dakika ultrasonik banyoda karıştırıldı. Okzalik asit + DBSA + Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> karışımına 2886 µL pirol monomeri ilave edildikten sonra bu son karışıma saf su eklenerek toplam çözelti hacmi 200 mL'ye tamamlandı (çözeltideki pirol 0,2 M ve OXA-DBSA konsantrasyonu 0,1 M'dir). Son karışım 30 dakika daha magnetik karıştırıcıda karıştırılarak, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>'in çözelti içerisinde tamamen dağılması sağlandı. Al elektrot üzerine, 0,2 M pirol + 0,1 M okzalik asit + 0,1 M DBSA + 20 mg Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> içeren çözeltide, galvanostatik yöntemle (2 mA/cm<sup>2</sup>) 1 saat sonunda PPy|Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (I) kompozit kaplaması elde edildi. PPy|Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (II) kompozit kaplamasında da, yukarıda bahsedildiği gibi aynı miktarda monomer, OXA ve DBSA kullanıldı ve aynı şekilde kaplama çözeltisi hazırlandı. Ancak, 50 mg Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> eklendi (Şekil 3.2).

Al-1050 üzerinde elde edilen PPy/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (I) ve PPy/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (II) kaplamalarının metin içerisindeki takibini kolaylaştırmak için, bu kaplamalar sırasıyla A ve B filmleri olarak etiketlendi.



Şekil 3.2. PPy ve kompozit kaplamaların hazırlama prosedürü

Korozyon ölçümleri: Kaplanmamış Al-1050 elektrot, PPy, A ve B filmleri ile kaplanmış alüminyum elektrotların korozyon davranışları, 0,1 M HCl sulu çözeltisinde gerçekleştirilen tafel polarizasyonu ve elektrokimyasal empedans teknikleri ile incelendi. Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri, 5 mV/s sabit tarama hızında ve -250 ile +250 mV potansiyel aralığında gerçekleştirildi. Yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri kullanılarak, korozyon potansiyeli ( $E_{kor}$ ), korozyon akım yoğunluğu ( $I_{kor}$ ), anodik tafel eğimi ( $\beta_a$ ), katodik tafel eğimi ( $\beta_c$ ) ve korozyon hızı (mpy) belirlendi.

Kaplanmamış alüminyumun ve alüminyum üzerindeki kaplamaların empedans ölçümleri, farklı daldırma sürelerinde (1, 24, 72 ve 120 saat) 10 mV AC genlik değeri için,  $10^5$  ile 0,01 Hz frekans aralığındaki açık devre potansiyelinde gerçekleştirildi.

SEM ölçümleri: Kare şeklindeki (1×1 cm) alüminyum elektrot üzerine yapılan kaplama işlemi, silindir elektrot için uygulanmış olan elektrokimyasal koşullarda gerçekleştirildi. Kaplamalar, saf su ile yıkanıp kurutulduktan sonra, SEM (JEOL JSM 6060) cihazı ile yüzey analizleri yapıldı. Yüzey topografileri AFM (Nanosurf-NaioAFM) görüntüleri ile incelendi. AFM analizi için, toz nanoparçacıklar bir ultrasonik banyo ile kloroform içinde dağıtıldı ve daha sonra kaplama cihazında 1000 devir/dk'da cam (1×1 cm) üzerine kaplandı.

FTIR ölçümleri: Al-1050 üzerine kaplanan PPy, A ve B filmleri saf su ile yıkayıp kurutulduktan sonra yüzeyden kaldırıldı. KBr pelletleri hazırlanan örneklerin 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  arasında FT-IR (Agilent Cary 630) ölçümleri gerçekleştirildi.

Termogravimetrik analiz: Filmlerin TG analizi, 35-900°C arasında ve 10°C/dk tarama hızında (azot atmosferinde) Perkin Elmer TGA 4000 cihazıyla incelendi.

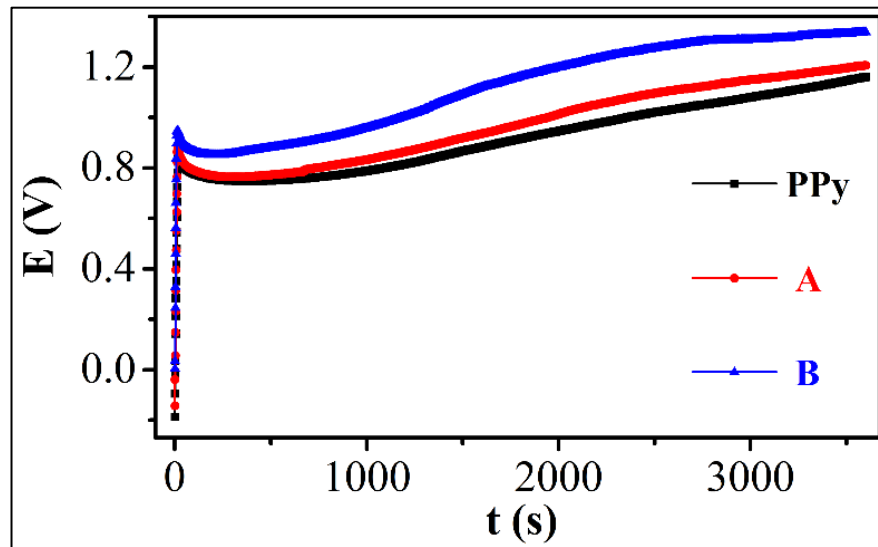


## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Al-1050 Üzerine PPy ve Kompozit Filimlerinin Kaplanması

Al-1050 üzerine galvanostatik yöntemle kaplanan PPy, A ve B filmlerinin potansiyel zaman değişimleri Şekil 4.1’de verilmektedir. Alüminyum üzerine elektrokimyasal yöntemle yapılan önceki çalışmalar, pirol konsantrasyonu’nun, asidik ortam içerisinde PPy birikimine olanak sağlaması için 0,1 M’den daha yüksek olması gerektiğini ortaya koymuştur [55, 56]. Bu çalışmada tüm kaplamalar için pirol konsantrasyonu, OXA konsantrasyonu ve DBSA konsantrasyonu sabit tutularak, sırasıyla 0,2; 0,1 ve 0,1 M olarak kullanıldı.

Al-1050, kendisinin aktif durum potansiyelinden itibaren bir akıma maruz kaldığında, elektropolimerizasyon süreci birkaç saniye veya en geç bir dakika içerisinde başlamaktadır (daldırma işlemi yapılır yapılmaz). Bunun nedeni, kendiliğinden oluşan yüzey oksit filminin metalin çözünmesini engellemesi ve elektropolimerizasyonu kolaylaştırmasıdır. Bu durumda monomer yükseltgenmesi uygulanan anodik akım ile birlikte hemen gerçekleşir [57]. Çözelti, nanometal oksit dağılımının polimerizasyon süresince devam etmesi için sürekli karıştırılmıştır.



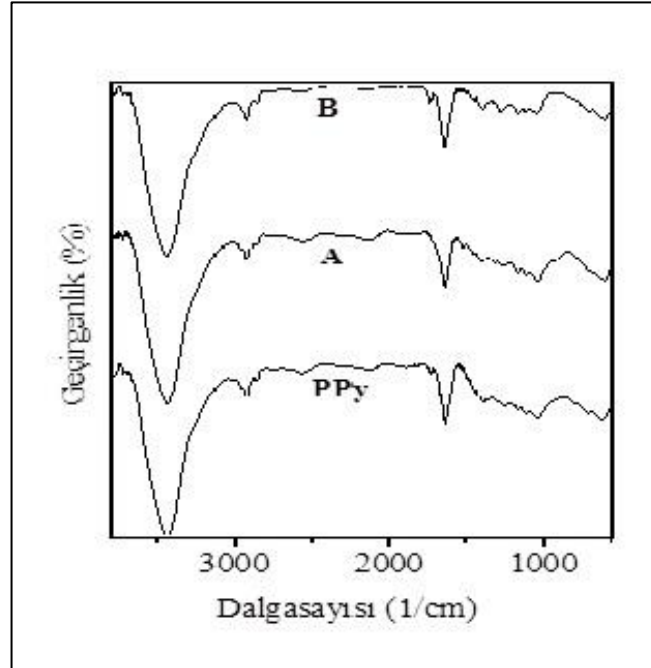
Şekil 4.1. PPy, A ve B filmlerin galvanostatik sentezi süresince potansiyel-zaman değişimi

## 4.2. FT-IR Spektrumu

Şekil 4.2, alüminyum üzerine kaplanan PPy, A ve B filmlerinin FT-IR spektrumlarını göstermektedir. Spektrumlarda PPy'nin karakteristik pikleri net olarak görülmektedir. Bunlar,  $3437\text{ cm}^{-1}$  N-H gerilme titreşimi,  $2926\text{ cm}^{-1}$  asimetrik  $\text{CH}_2$  gerilme titreşimi,  $2854\text{ cm}^{-1}$  simetrik  $\text{CH}_2$  gerilme titreşimi,  $1663\text{ cm}^{-1}$  C-N gerilme titreşimi,  $1383\text{ cm}^{-1}$  N-H titreşimi,  $1265\text{ cm}^{-1}$  C-H düzlem deformasyonu,  $1036\text{ cm}^{-1}$  C-H titreşimi ve  $615\text{ cm}^{-1}$  halka bükülmesini göstermektedir [58-61]. Karışım elektrolitinde kullanılan DBSA'ya ait  $1118$  ve  $701\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler ise, sırasıyla  $\text{SO}_3$  ve S=O gerilimine aittir [35].

A ve B kompozit kaplamalarının FT-IR spektrumlarında da hem polimer matriks'e hem de DBSA'ya ait karakteristik pikler net olarak gözlenmektedir. Bunların yanı sıra, A ve B filmleri için yaklaşık  $633\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen nispeten zayıf bant ise, katkılama işleminden kaynaklanan Co-O metal oksijen geriliminden kaynaklanmaktadır [62].

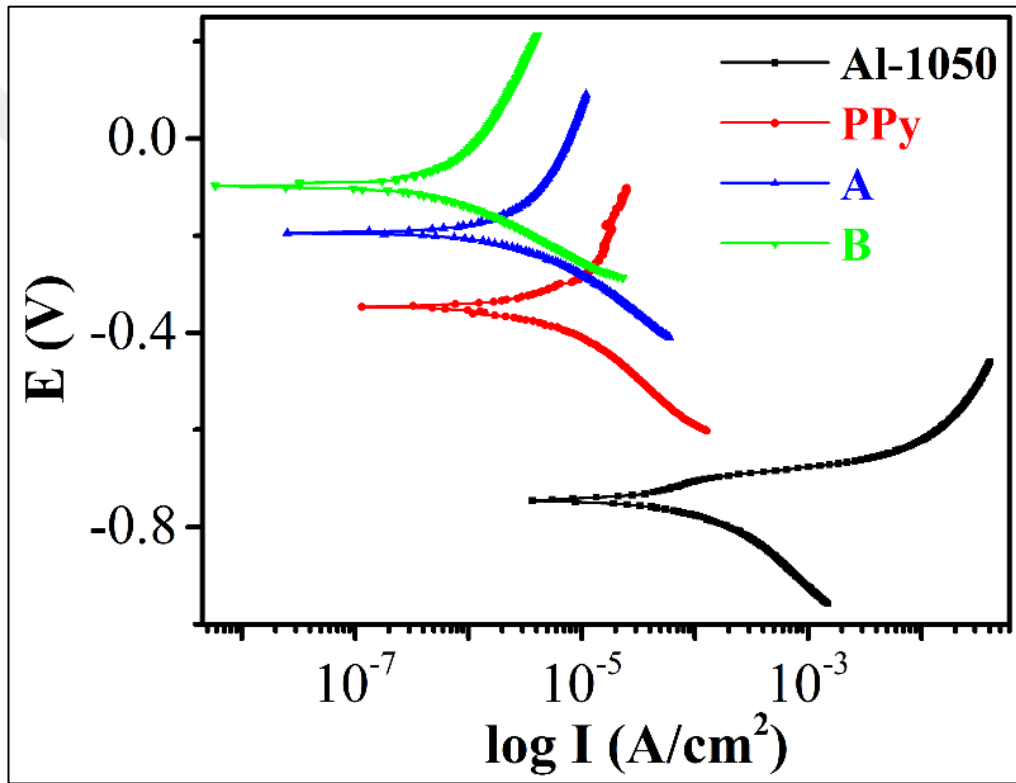
Katkılama işlemine bağlı olarak PPy spektrumunda belirgin bir kayma olmaması,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoparçacıklarının polimer zincirleri ile zayıf bir elektrostatik etkileşimin olduğunu düşündürmektedir.



Şekil 4.2. PPy, A ve B-kompozit filmlerin FT-IR spektrumları

### 4.3. Potansiyodinamik Polarizasyon Ölçüm Sonuçları

Kaplanmamış alüminyum, PPy, A ve B filmleri ile kaplanmış alüminyum elektrotların, korozif çözeltilerde elde edilen Tafel eğrileri Şekil 4.3’de gösterilmiştir. Bu eğrilere ait elektrokimyasal parametreler ise Tablo 4.1’de verilmiştir. Alüminyum elektrotların korozyon potansiyeli incelendiğinde, kaplanmış elektrotların korozyon potansiyelinin kaplanmamış elektroda göre daha pozitif potansiyellere kaydığı gözlenmiştir (anodik koruma). Bu potansiyelindeki artış, Al-1050 yüzeyinde koruyucu bir pasif tabakanın oluştuğunu ve metali korozyona karşı koruduğunu göstermektedir.



Şekil 4.3. Kaplanmamış alüminyum, PPy, A ve B filmleri ile kaplanmış alüminyum için yarı logaritmik akım potansiyel eğrileri

Tablo 4.1. Kaplanmamış Al-1050 ve PPy, A ve B filmleri ile kaplanmış Al-1050’ nin 0,1 M HCl çözeltisinde elde edilen elektrokimyasal parametreler

| Kaplamalar | $E_{kor}$<br>(mV) | $I_{kor}$<br>( $\mu A/cm^2$ ) | $\beta_c$<br>(mV) | $\beta_a$<br>(mV) | Korozyon hızı<br>(mpy) | PE%   |
|------------|-------------------|-------------------------------|-------------------|-------------------|------------------------|-------|
| Al-1050    | -745              | 65.90                         | 98.30             | 132.7             | 48.22                  | ----  |
| PPy        | -347              | 3.71                          | 143.4             | 127               | 2.713                  | 94.3  |
| A          | -194              | 3.1                           | 135.7             | 473.8             | 2.27                   | 95.2  |
| B          | -97               | 0.148                         | 50.1              | 64.9              | 0.108                  | 99.77 |



Kaplama yapılmayan alüminyum, PPy, A ve B filmleri ile kaplanan alüminyum elektrotların  $I_{kor}$  değerleri sırasıyla 65,90; 3,71; 3,1 ve 0,148  $\mu A$  olarak belirlendi. PPy, A ve B kaplanmış filmlerinin kaplanmamış Al-1050'ye göre düşük  $I_{kor}$  değerlerine sahip olması, tüm kaplamaların korozif türlere karşı belirgin bir bariyer etkisi yaptığını göstermektedir. Kaplamaların koruma verimliliği ise aşağıda verilen Eşitlik 4.1'e göre hesaplanmıştır.

$$PE\% = [(I_{kor} - I_{kor(c)}) / I_{kor}] \times 100 \quad (4.1)$$

Burada,  $I_{kor}$  ve  $I_{kor(c)}$ , sırasıyla kaplamanın yokluğundaki ve varlığındaki korozyon akım yoğunluk değerleridir [63]. Hesaplamalar, tüm kaplamaların koruma verimliliğinin yüksek olduğunu, B kaplamasının verimliliğinin ise neredeyse %100'e yaklaştığını göstermiştir.

#### 4.4. AC Empedans Ölçüm Sonuçları

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) analizleri tipik olarak Nyquist ve Bode diyagramları ile birlikte değerlendirilir. Nyquist diyagramı daha çok mekanizma hakkında bilgi verirken, empedansın frekansla ilişkisi hakkında tam bir bilgi verememektedir. Bu nedenle, empedansın frekans ve faz açısı ile ilişkisi Bode diyagramları ile daha kolay bir şekilde incelenebilir [64]. Çeşitli daldırma süreleri için korozif ortamdaki Bode ve Nyquist diyagramları, kaplanmamış ve kaplanmış Al-1050 elektrotları için Şekil 4.4'te gösterilmektedir.

Şekil 4.4a, kaplanmamış Al-1050 için tüm daldırma sürelerinde yüksek frekans bölgesinde bir kapasitif lup ve ardından düşük frekans bölgesinde de bir indüktif lup göstermektedir. Hem Nyquist hem de Bode diyagramlarında bir tane sabit faz elementi içeren yarım daire vardır. Buna göre, kaplanmamış Al-1050'nin korozyon davranışı tek bir mekanizma ile açıklanabilir. Buradaki korozyon işlemi genellikle elektrot/çözelti ara yüzündeki yük transferinden kaynaklanmaktadır [47,65].

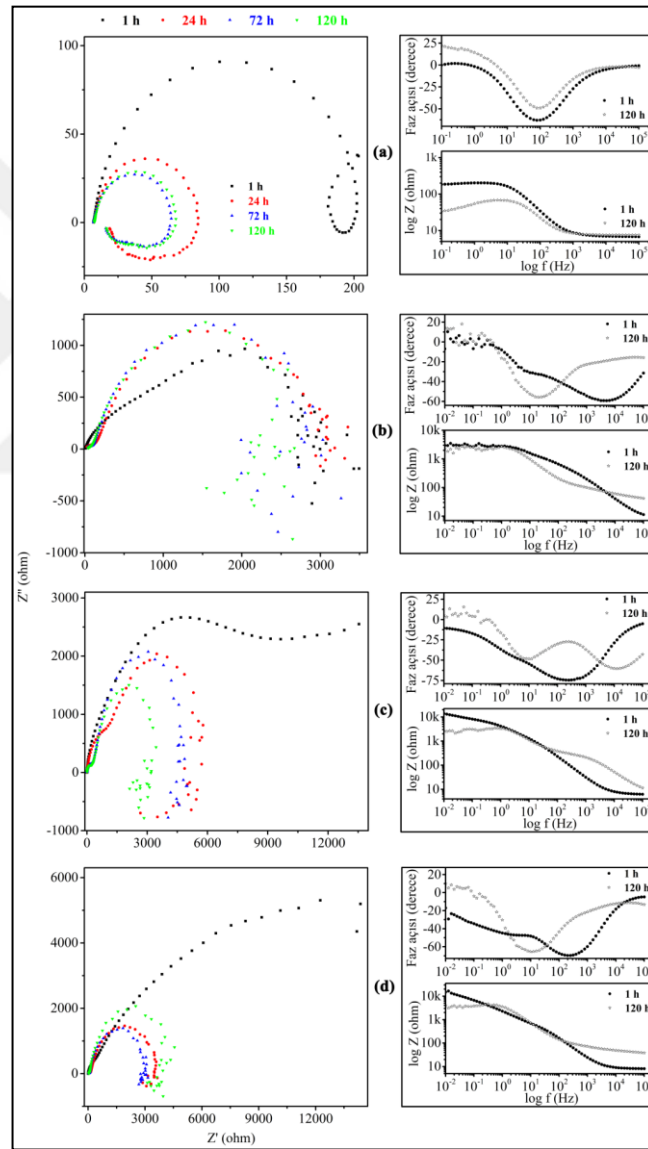
Tüm daldırma süreleri için düşük frekans bölgesinde gözlenen indüktif lup, yüzeye zayıf tutunan çeşitli korozyon ürünlerinin bulunduğunu göstermektedir. Bu indüktif bölge genellikle çukur korozyonu ve çözünen ara yüzey ile ilişkilendirilir. Bu nedenle, eşdeğer devre belirlenirken indüktif elemanlar da dikkate alınmalıdır. Kaplanmamış

alüminyum elektrotunun Nyquist eğrilerini fit etmek için, Şekil 4.5a' da verilen eşdeğer devre modeli [ $R_s (CPE_t (R_{ct} (LR_L)))$ ] kullanılmıştır. Burada  $R_s$ ; çözelti direncini,  $n$ ; elektrokimyasal tepkimede elektrot/çözelti ara yüzeyinde alınıp verilen elektron sayısını ( $0 < n < 1$ ),  $CPE_t$  homojen olmayan sistemler için kapasitans (C) yerine kullanılan sabit faz elementini ve  $R_{ct}$  yük transfer direncini verir. Bu eşdeğer devre aynı zamanda yukarıda belirtildiği üzere  $R_L$  ve  $L$  gibi indüktif elementleri içerir [66]. Burada  $R_L$ , korozyon ürünleri, moleküler ve/veya iyonlar gibi biriken türlerin toplam direncidir. Buna göre, kaplanmamış Al-1050'nin tüm daldırma süreleri için elde edilen Nyquist eğrilerinin Şekil 4.5a'da görülen eşdeğer devreye fit edilmesiyle elde edilen elektrokimyasal empedans parametreleri Tablo 4.2'de verilmiştir.

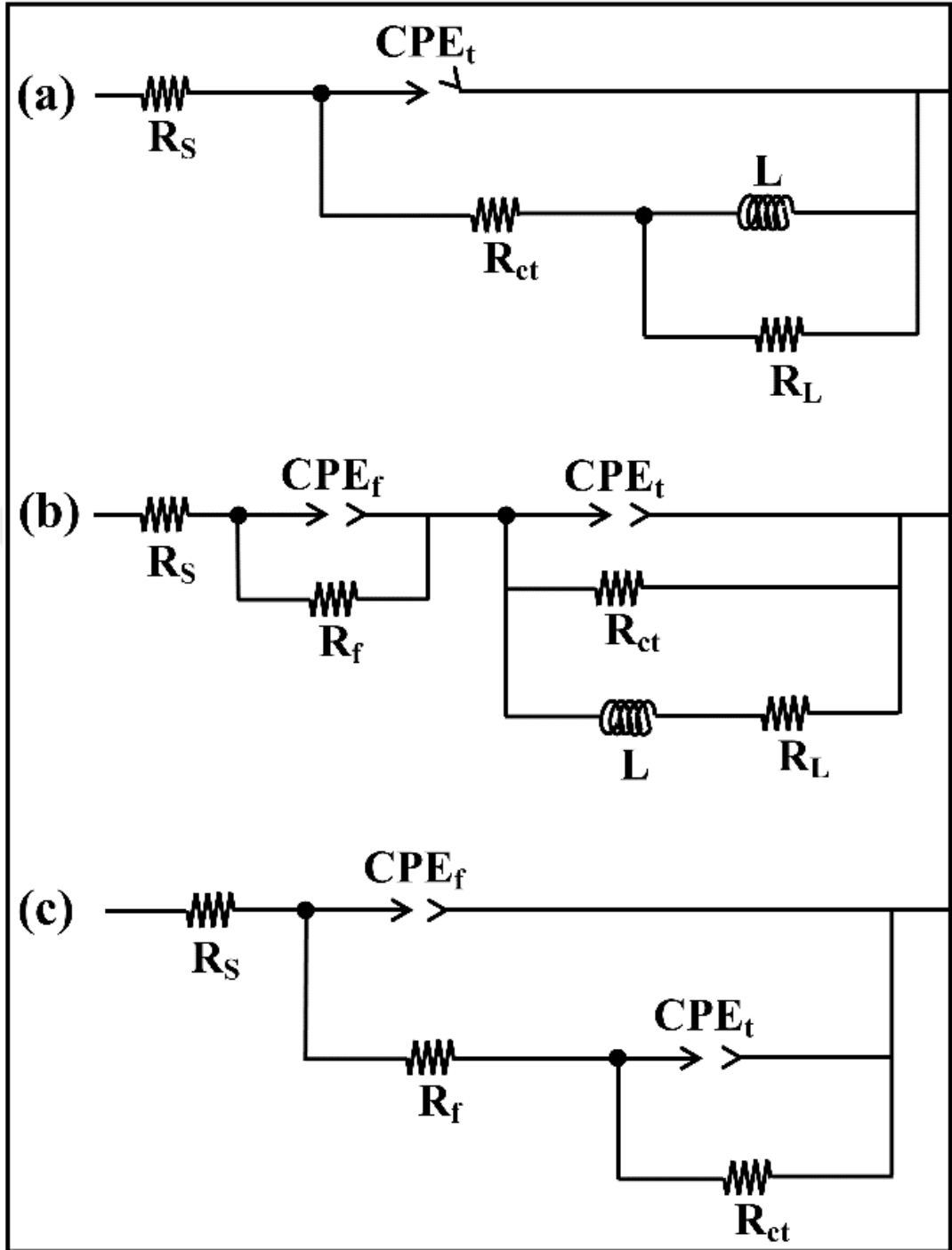
PPy kaplı Al-1050'nin Nyquist ve Bode diyagramları incelendiğinde (Şekil 4.4b), frekansa bağlı üç lup gözlenmektedir. Bode faz diyagramında biraz daha net görülebilen ilk iki küçük lup, düşük frekans bölgesindeki indüktif direnç ve orta frekans bölgesindeki film direncinden kaynaklanmaktadır. Yüksek frekans bölgesinde gözlenen nispeten daha belirgin gözlenen lup ise, yük transfer direnci ile ilgilidir. Buna göre, PPy kaplı Al-1050'e ait empedans eğrileri için en uygun eşdeğer devre [ $R_s (CPE_f R_f) (CPE_t R_{ct} (LR_L))$ ] Şekil 4.5b'de verilmiştir [67]. Bu eşdeğer devrede  $R_f$  film direncini ve  $CPE_f$  ise filmin sabit faz elementini ifade etmektedir. Eşdeğer devrede gösterilen diğer devre elemanları yukarıda belirtildiği gibidir.

Kompozit filmlerin Nyquist ve Bode diyagramları daldırma sürelerine göre farklılıklar göstermektedir. 1 saatin sonunda, A filminin Nyquist ve Bode diyagramlarında iki lup gözlenmektedir (Şekil 4.4c). Yüksek frekans bölgesindeki ilk lup film direnci ile ilişkilendirilirken, orta frekans bölgesinde gözlenen ikinci lup yük transfer direnci ile ilgilidir. Bu durumda, A filminin 1. saatin sonunda elde edilen Nyquist eğrisi için en uygun eşdeğer devre [ $R_s (CPE_f (R_f (CPE_t R_{ct})))$ ] Şekil 4.5c'de verilmiştir. A kaplamasının 1. saat için polarizasyon direnci ( $R_p$ ), yük transfer direnci ve film direncinin toplamından bulundu. Bu kaplamasının diğer daldırma süreleri için (24, 72 ve 120 saat) elde edilen Nyquist eğrilerinde, korozif türlerden kaynaklanan ek bir indüktif lup gözlemlendi. Bu nedenle bu daldırma süreleri için Şekil 4.5b'deki eşdeğer devre kullanıldı.

B filmi için 1. saatin sonunda, A filmindeki gibi iki lup gözlemlendi ve buna göre Şekil 4.5c'deki eşdeğer devre kullanıldı. 1. saat için  $R_p$ , yük transferi ve film dirençlerinin toplamından hesaplandı. B filminin diğer daldırma süreleri için (24, 72 ve 120 saat), film direnci ile ilişkili olan orta frekans bölgesindeki lup gözlenmedi. Ancak düşük frekans bölgesinde korozif türlerden kaynaklanın indüktif lup gözlemlendi (Şekil 4.4d). B filminin bu daldırma süreleri için Şekil 4.5a' da verilen eşdeğer devre [ $R_s$  ( $CPE_t$  ( $R_{ct}$  ( $LR_L$ )))] kullanıldı. PPy, A ve B kaplamalarının yukarıda belirtilen eşdeğer devrelere fit edilmesiyle elde edilen empedans parametreleri Tablo 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.4. (a) kaplanmamış ve (b) PPy, (c) A, (d) B ile kaplanmış alüminyum elektrotların çeşitli daldırma süreleri için 0,1 M HCl içerisinde Nyquist (sol taraf) ve Bode (sağ taraf) grafikleri



Şekil 4.5. (a) Kaplanmamış Al-1050'nin tüm daldırma süreleri ve B filmleri 24,72 ve 120 saat için; (b) PPy 'nin tüm daldırma süreleri ve A'nın 24,72,120 saat için ve (c) A ve B filmleri için 1saat sonundaki daldırma sonucu elde edilen Nyquist eğrilerinin fit edilmesinde kullanılan eşdeğer devre modelleri.

Tablo 4.2. Al-1050 elektrotunun 0,1 M HCl'de çeşitli daldırma süreleri için elektrokimyasal empedans parametreleri

| Daldırma Süreleri (saat) | $R_s$ ( $\Omega$ ) | $CPE_t$ ( $Ss^{-n}$ ) | n      | $R_{ct}$ ( $\Omega$ ) | L (H) | $R_L$ ( $\Omega$ ) |
|--------------------------|--------------------|-----------------------|--------|-----------------------|-------|--------------------|
| 1                        | 6.92               | $8.31 \times 10^{-5}$ | 0.9148 | 178.8                 | 5.567 | 27.6               |
| 24                       | 7.37               | $4.76 \times 10^{-5}$ | 0.9726 | 14.11                 | 36.74 | 57.1               |
| 72                       | 7.15               | $7.13 \times 10^{-5}$ | 0.9835 | 12.2                  | 22.62 | 39.7               |
| 120                      | 7.71               | $8.25 \times 10^{-5}$ | 0.9919 | 12.05                 | 30.92 | 41.8               |

Tablo 4.3. PPy, A ve B filmleri ile kaplanmış alüminyumun 0,1 M HCl'de çeşitli daldırma sürelerinde elde edilen elektrokimyasal empedans parametreleri

|            | $R_s$ ( $\Omega$ ) | $CPE_f$ ( $Ss^{-n}$ ) | n    | $R_f$ ( $\Omega$ ) | $CPE_t$ ( $Ss^{-n}$ )  | n    | $R_{ct}$ ( $\Omega$ ) | L (H)                  | $R_L$ ( $\Omega$ ) |
|------------|--------------------|-----------------------|------|--------------------|------------------------|------|-----------------------|------------------------|--------------------|
| <b>PPy</b> |                    |                       |      |                    |                        |      |                       |                        |                    |
| 1saat      | 7.16               | $2.39 \times 10^{-5}$ | 0.72 | 2831               | $6.54 \times 10^{-6}$  | 0.80 | 355.8                 | 9.145                  | 798.1              |
| 24 saat    | 19.51              | $3.02 \times 10^{-5}$ | 0.77 | 3094               | $1.33 \times 10^{-6}$  | 0.80 | 101.5                 | 1.626                  | 309.5              |
| 72 saat    | 56.74              | $2.38 \times 10^{-5}$ | 0.86 | 2691               | $10^{-5}$              | 0.80 | 242                   | $2.6 \times 10^{-3}$   | 87.1               |
| 120 saat   | 47.45              | $2.17 \times 10^{-5}$ | 0.90 | 2359               | $10^{-5}$              | 0.80 | 220.5                 | $14.7 \times 10^{-4}$  | 95.9               |
| <b>A</b>   |                    |                       |      |                    |                        |      |                       |                        |                    |
| 1saat      | 6.29               | $1.21 \times 10^{-5}$ | 0.90 | 1023               | $8.42 \times 10^{-5}$  | 0.45 | 14490                 | -                      | -                  |
| 24 saat    | 7.77               | $1.66 \times 10^{-5}$ | 0.80 | 4733               | $5.5 \times 10^{-6}$   | 0.83 | 1059                  | 10                     | 1865               |
| 72 saat    | 4.99               | $3.15 \times 10^{-5}$ | 0.80 | 4715               | $10^{-5}$              | 0.73 | 3773                  | $36.94 \times 10^{-3}$ | 335.2              |
| 120 saat   | 6.01               | $2.78 \times 10^{-5}$ | 0.80 | 3012               | $3.3 \times 10^{-6}$   | 0.80 | 423.1                 | $55.72 \times 10^{-3}$ | 423.1              |
| <b>B</b>   |                    |                       |      |                    |                        |      |                       |                        |                    |
| 1saat      | 8.12               | $1.69 \times 10^{-5}$ | 0.90 | 569.1              | $15.11 \times 10^{-5}$ | 0.55 | 22720                 | -                      | -                  |
| 24 saat    | 97.64              | -                     | -    | -                  | $4.5 \times 10^{-5}$   | 0.80 | 2890                  | 4867                   | 840.9              |
| 72 saat    | 61.18              | -                     | -    | -                  | $5.3 \times 10^{-5}$   | 0.80 | 2891                  | 285.8                  | 1251               |
| 120 saat   | 52.39              | -                     | -    | -                  | $4.7 \times 10^{-5}$   | 0.80 | 3651                  | 936.8                  | 2385               |

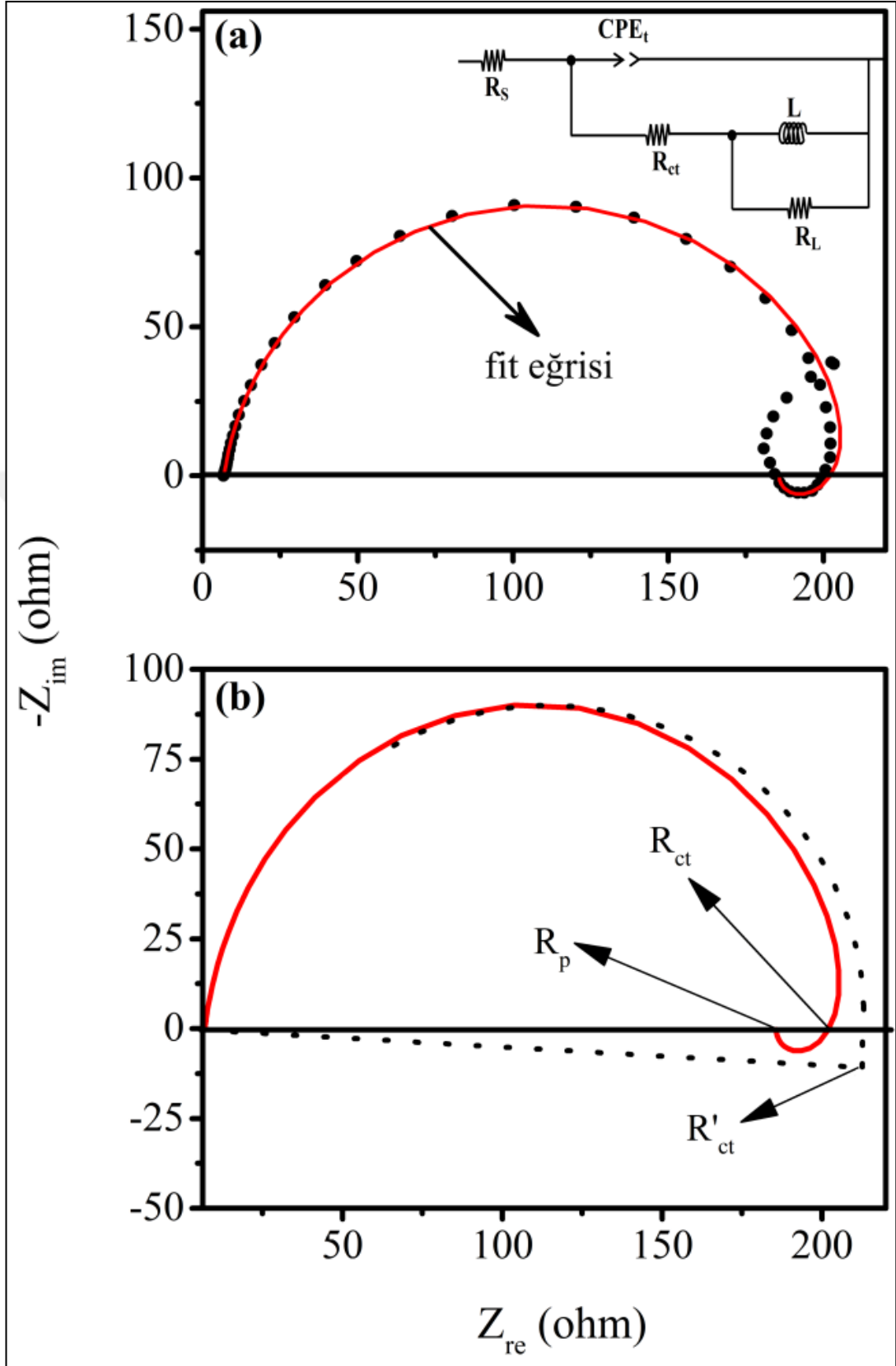
Literatürde, özellikle indüktif lup içeren empedans eğrileri ile ilgili çalışmalar incelendiğinde, bazı araştırmacıların  $R_p$ 'nin belirlenmesinde fit devrelerini kullandığı, bazı araştırmacıların ise kesinlikle fit devrelerini kullanmadıkları görülmektedir. Metikoš-Huković ve arkadaşları [68] yük transferi, kütle taşınımı ve kimyasal reaksiyon gibi faktörleri içeren karmaşık sistemlerde  $R_p$ 'nin hesaplanmasının oldukça zor olduğunu rapor etmişlerdir. Elkin ve arkadaşları [69] ise, indüktif lup içeren empedans eğrileri için fit devrelerinin kullanılmaması gerektiğini rapor etmişlerdir. Çünkü düşük manyetik duyarlılığa sahip olan elektrolit ortamlarda, metal elektrot yüzeyinde biriken manyetik alan kaynaklı enerji ile indüktans'ın ilişkilendirilmesi son derece zordur. Hatta Córdoba-Torres ve arkadaşlarının [70] belirttiği üzere, bazı araştırmacılar indüktif lupun dikkate değer bir fiziksel anlamı olmadığını bile öne sürmüşlerdir. Bunların yanı sıra, eşdeğer devrelerdeki dirençleri kullanarak  $R_p$ 'i hesaplayan araştırmacıların kullandıkları yöntemler arasında da farklılıklar gözlenebilmektedir. Örneğin  $R_p$  değerininin hesaplanmasında bazı araştırmacılar

eşdeğer devredeki dirençlerin paralel veya seri bağlı durumlarını göz önüne alarak ( $R_p=R_{ct}+R_f+R_L$ ) dirençleri toplarken [71,72], bazı araştırmacılar ise  $R_{ct}$ 'den  $R_L$ 'i çıkararak ( $R_p = R_{ct} - R_L$ ) hesaplamışlardır [73].

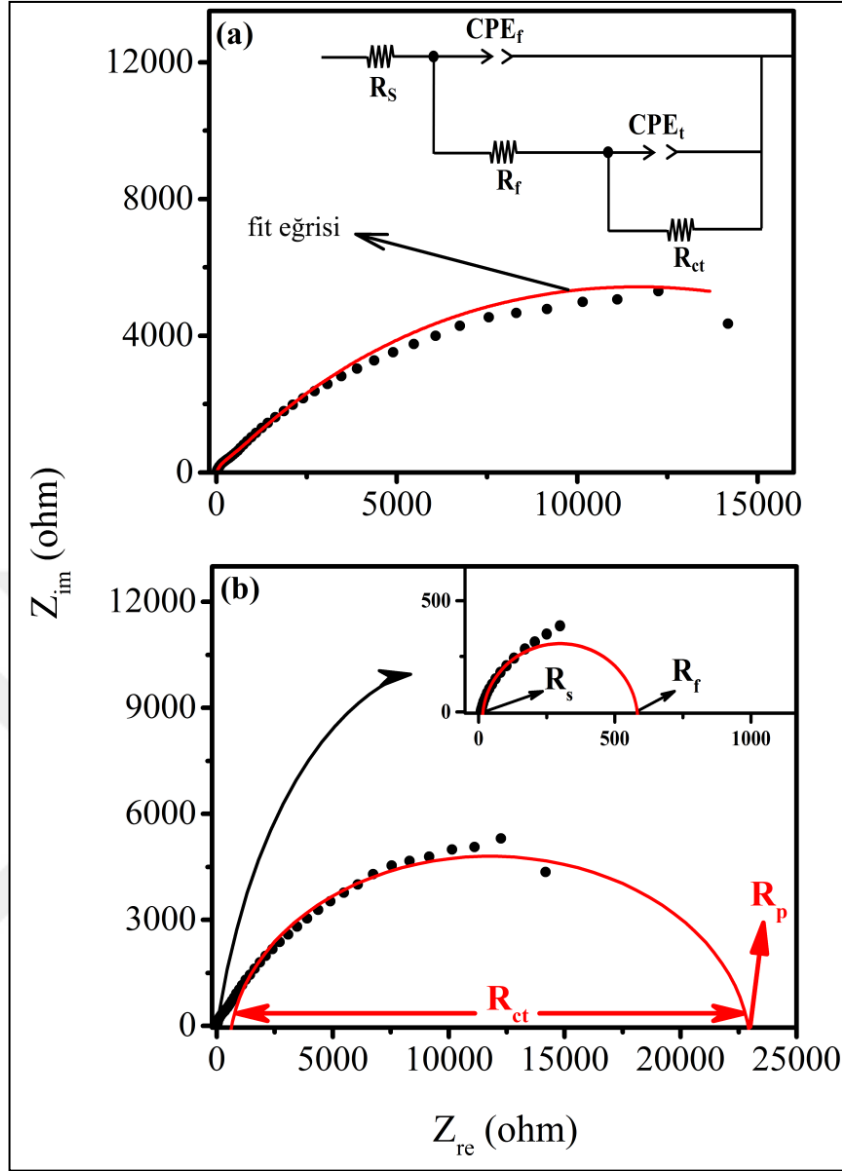
Yapılan detaylı literatür incelemeleri sonunda, özellikle indüktif lup içeren empedans eğrileri için  $R_p$  değerinin belirlenmesinde en uygun yöntemin, Lorenz ve Mansfeld'in [74] belirttiği üzere, Cole-Cole diyagramı veya Faradic empedans çizim yöntemleri olduğu belirlendi. Harrington ve Driessche'nin [75], empedansta indüktör'ün baskın olduğu durumda,  $R_{ct}$ 'nin  $R_p$ 'den daha büyük olduğunu rapor etmişlerdir. Buna göre, bu çalışmada indüktif lup içeren empedans eğrileri için  $R_p$ 'nin  $R_{ct}$ 'den daha büyük olduğu Cole-Cole diyagramı kullanıldı (Şekil 4.6 ve 4.7).

Şekil 4.6a' da kaplanmamış Al-1050 için bir saatlik daldırma süresi sonunda elde edilen Nyquist eğrisi ve eşdeğer devreye göre belirlenen fit eğrisi örnek olarak verilmiştir. Şekil 4.6b'de ise, Cole-Cole diyagramından  $R_p$  ve  $R_{ct}$ 'nin belirlenmesine ilişkin çizimler verilmektedir. Burada  $R_{ct}$ , yarım daire çizimine göre,  $R_{ct}$ 'nin Cole-Cole düzeltmesi yapılmış değeridir. Benzer şekilde, Şekil 4.7a'da B örneği için 1. saat sonunda, indüktif lup içermeyen Nyquist eğrisi ve Şekil 4.7b' de yine Cole-Cole diyagramından  $R_p$  ve  $R_{ct}$ 'nin belirlenmesine ilişkin çizimler verilmiştir [76]. Buna göre, kaplanmamış Al-1050, PPy, A ve B filmleri ile kaplanmış Al-1050 için Cole-Cole diyagramlarından elde edilen  $R_p$ ,  $R_{ct}$ ,  $R'_{ct}$  değerleri Tablo 4.4' te verilmiştir.

İndüktif lup içeren EIS datalarının eşdeğer devreye fit işleminden elde edilen  $R_{ct}$  değerleri (Tablo 4.2 ve 4.3) ile Cole-Cole çiziminden elde edilen  $R_{ct}$  değerleri (Tablo 4.4) arasında fark gözlenmiştir. Ancak, indüktif lup içermeyen EIS datalarının (A ve B'nin 1. saat sonundaki eğrileri) fit işleminden ve Cole-Cole çiziminden belirlenen  $R_{ct}$  değerlerinin yakın olduğu görülmektedir. Buna ek olarak, fit işleminden belirlenen  $R_f$  ve  $R_{ct}$  dirençlerinin toplamından bulunan  $R_p$  ile Cole-Cole diyagramından elde edilen  $R_p$  değerleri de oldukça yakındır.



Şekil 4.6. Kaplanmamış Al-1050'nin ilk saatinde elde edilen empedans eğrisi için: (a) deneysel verilerin eşdeğer devreye fit eğrisi, (b) bu fit eğrisi kullanılarak çizilen Cole-Cole diyagramı



Şekil 4.7. B kompozit filmi ile kaplı Al-1050'nin ilk saatinin sonunda elde edilen empedans eğrisi için; (a) deneysel verinin eşdeğer devreye fit eğrisi; (b) bu fit eğrisi kullanılarak çizilen Cole-Cole diyagramı

Bu sonuçlar, indüktif lup içeren empedans diyagramlarında  $R_{ct}$  ve  $R_p$  değerlerinin çizim yöntemlerine göre belirlenmesinin daha uygun olduğunu göstermektedir. Klotz'un [80] da belirttiği üzere, indüktif lup içeren sistemlerin, frekans ve zamana bağlı davranışları ve bunlara ilişkin fiziksel süreçler hala tam olarak belirlenememiştir. Bu durum, eşdeğer devre modelleri ile elektrokimyasal empedans parametrelerinin belirlenmesini zorlaştırmaktadır. Bunun başlıca nedenleri, kaplama yüzeyinin pürüzlülüğü, korozif türlerden kaynaklanan aşınma ve/veya adsorbsiyon gibi çeşitli kimyasal reaksiyonlardır.



Tablo 4.4. Cole-Cole çiziminden elde edilen  $R_{ct}$ ,  $R'_{ct}$  ve  $R_p$  değerleri

|                | $R_{ct}$ ( $\Omega$ ) | $R'_{ct}$ ( $\Omega$ ) | $R_p$ ( $\Omega$ ) |
|----------------|-----------------------|------------------------|--------------------|
| <b>Al-1050</b> |                       |                        |                    |
| 1 saat         | 202.44                | 211.09                 | 185.84             |
| 24 saat        | 84.33                 | 88.07                  | 18.57              |
| 72 saat        | 64.79                 | 68.27                  | 14.37              |
| 120 saat       | 66.57                 | 70.17                  | 13.59              |
| <b>PPy</b>     |                       |                        |                    |
| 1 saat         | 3147.4                | 3648.8                 | 2742.7             |
| 24 saat        | 3117.6                | 3580.6                 | 2733.7             |
| 72 saat        | 3002.6                | 3125.8                 | 1957.4             |
| 120 saat       | 2589.8                | 2827.7                 | 1408.1             |
| <b>A</b>       |                       |                        |                    |
| 1 saat         | 14946.6               | ----                   | 15890.2            |
| 24 saat        | 5873.6                | 6379.7                 | 2270.6             |
| 72 saat        | 4980.6                | 5251.5                 | 3329.1             |
| 120 saat       | 3375.7                | 3600.7                 | 1964.9             |
| <b>B</b>       |                       |                        |                    |
| 1 saat         | 22401.1               | ----                   | 22983.4            |
| 24 saat        | 3543.9                | 3699.7                 | 2711.2             |
| 72 saat        | 3039.2                | 3181.5                 | 2427.1             |
| 120 saat       | 3980.4                | 4271.8                 | 2575.8             |

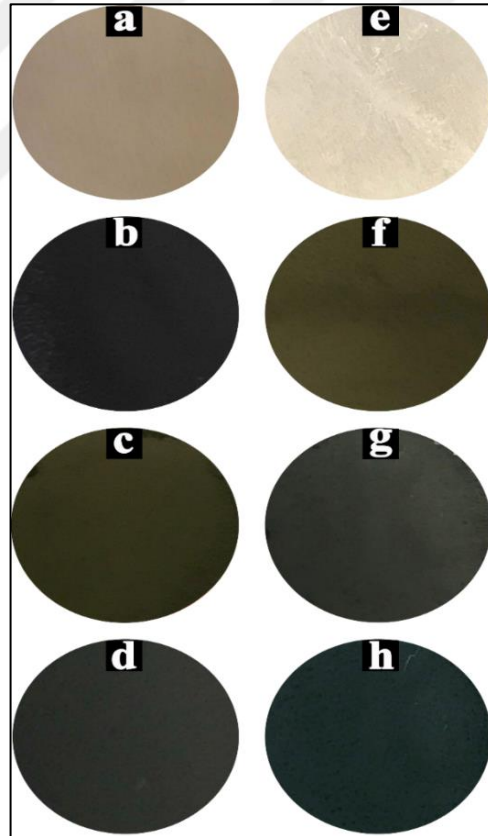
Tablo 4.4'te görüldüğü gibi, kaplanmamış Al-1050 elektrotu için ilk saatin sonunda polarizasyon direnci 185,84  $\Omega$  dur. Alüminyum elektrot PPy, A ve B filmleri ile kaplandığında, polarizasyon dirençlerinin sırasıyla 2742,7; 15890,2 ve 22983,4  $\Omega$  olduğu belirlendi. Polarizasyon dirençleri göz önüne alındığında filmlerin alüminyumun korozyona karşı direncini yine aynı sırasıyla yaklaşık 15, 86 ve 125 kat arttırdığı gözlemlendi. Özellikle A ve B filmleri için elde edilen önemli artış, nanoparçacıkların PPy'nin korozyon performansını ciddi oranda geliştirdiğini göstermektedir. PPy matris içindeki nanopartiküller, kaplamanın gözeneklerinden su ve iyonların girişini engelleyebilir. Tüm kaplamaların polarizasyon direncindeki önemli artışın bir başka nedeni de, hem küçük hem de büyük anyon içeren OXA - DBSA karışım elektroliti kullanılmasıdır. Elektrolit çözeltisinde büyük boyutlu anyon bulunması durumunda, anyon polimer matrisinden kolay kolay ayrılmaz ve PPy filminin kararlı kalmasını sağlar.

DBSA elektroliti kullanılarak hazırlanan filmlerin organik kaplamaların homojenliğini arttırdığı belirlenmiştir [30]. Zeybek ve ark.[77] PNMPy-DS kaplamalarında kullanılan dodesilsülfatın (DS) polimer filmin koruyucu davranışını büyük ölçüde

geliştirdiğini bildirmiştir. Polimer matrix'deki  $DS^-$  iyonlarının, korozif çözeltide bulunan ve metal yüzeyine taşınan aşındırıcı anyonlara karşı seçici membran gibi davrandığını öne sürmüşlerdir. Yaptığımız çalışmada kullanılan DBSA'nın da büyük bir anyon olması, korozif çözeltideki klor iyonlarını iterek, korozif çözeltinin metal yüzeyine geçişini engellediği belirlenmiştir.

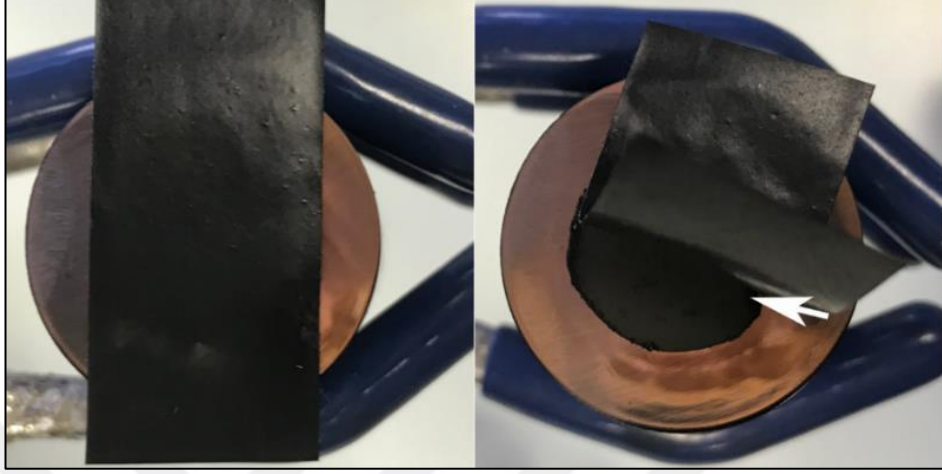
Daldırma süresinin artmasıyla birlikte kaplamaların  $R_p$  direncinde azalma olmasına rağmen 5. günün sonunda bile alüminyum korozyona karşı belirgin bir şekilde koruduğu ve kaplamanın yüzey üzerinden ayrılmadığı belirlendi.

Korozif bir çözeltiliye daldırmadan önce ve 5 gün sonra elde edilen tüm kaplamaların fotoğraf görüntüleri Şekil 4.8'de verilmiştir. Korozif ortamda 5 gün sonra bile kaplamalarda belirgin bir deformasyon (şişme, büzülme, çatlama vb.) gözlenmemiştir.



Şekil 4.8. (a) kaplanmamış, (b) PPy, (c) A, (d) B kaplı Al-1050 elektrotların daldırılmadan önceki, (e) kaplanmamış, (f) PPy, (g) A, (h) B kaplı elektrotların 120 saat daldırmadan sonraki fotoğraf görüntüleri

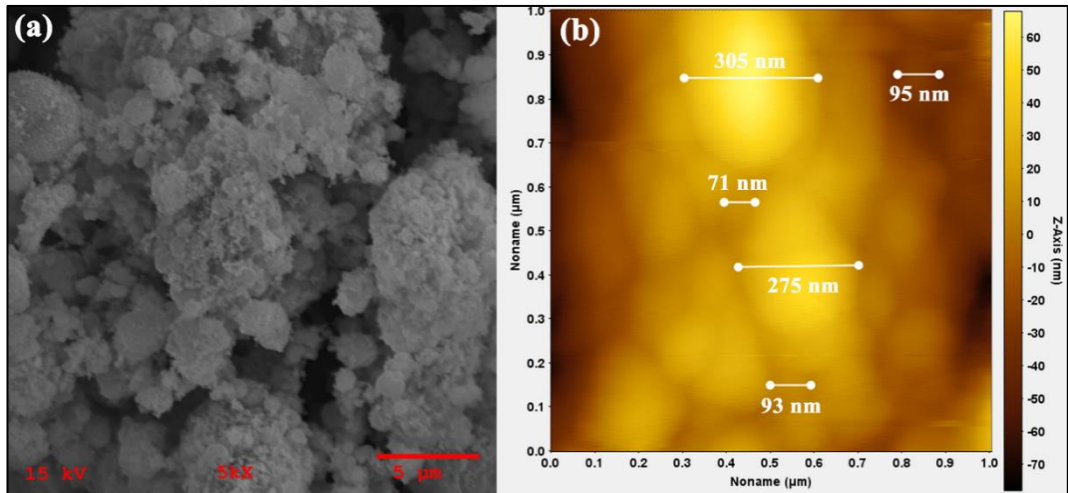
Ayrıca, Şekil 4.9, en iyi korumayı sağlayan B filminin bant testini göstermektedir. Görülebileceği gibi, kaplama (ok ile belirtilmiş) Al-1050'nin yüzeyine oldukça iyi yapışmıştır.



Şekil 4.9. Korozif çözeltiye 120 saat daldırıldıktan sonraki B filminin bant testi

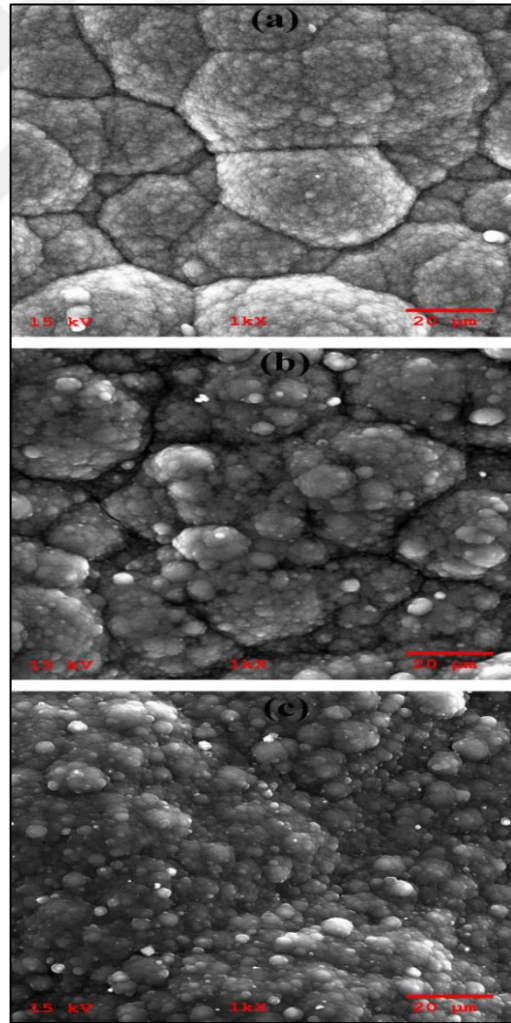
#### 4.5. Al-1050 Üzerine Kaplanan PPy ve Kompozit Filmlerin Yüzey Morfolojileri

Şekil 4.10, PPy içerisine katkılanmış  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoparçacıklarının SEM ve AFM görüntülerini göstermektedir. Parçacıkların SEM görüntülerinde, farklı boyutlarda (yaklaşık  $2 \mu\text{m}$  ve daha küçük) topaksı yapılar ve bu topaksı yapıların üstünde de çok daha küçük parçacıklar görülmektedir (Şekil 4.10a). AFM topografya görüntülerinde  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoparçacıklarının taneli yapısı biraz daha nettir. Parçacık boyutları yaklaşık  $70 \text{ nm}$  ile yaklaşık  $300 \text{ nm}$  arasındadır (Şekil 4.10b).



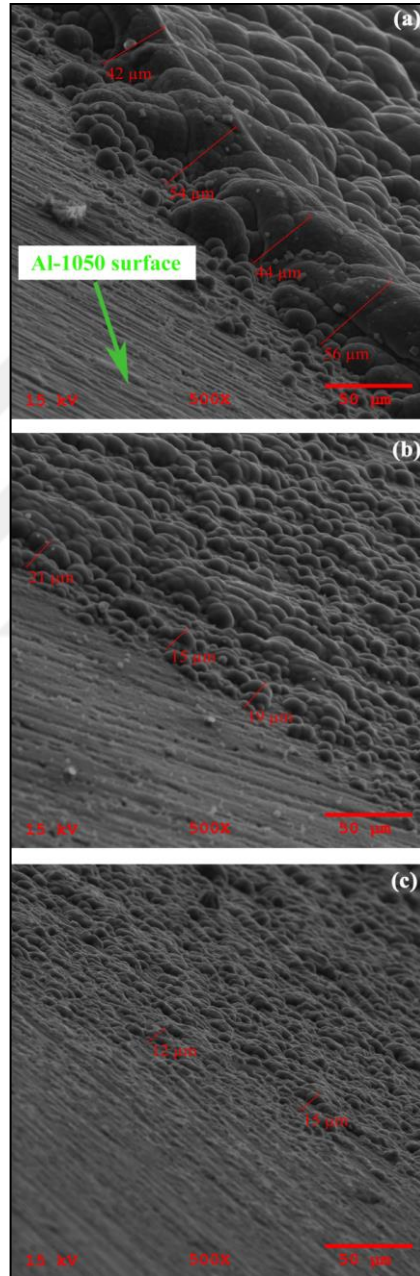
Şekil 4.10. (a)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoparçacıklarının SEM ve (b) AFM görüntüleri

Şekil 4.11’de ise Al-1050 elektrotunun yüzeyindeki filmlerin SEM mikrografları görülmektedir. PPy filmin homojen olduğu ve yaklaşık 10 ila 40 µm arasında boyutlarda tanecikler olduğu görülmektedir (Şekil 4.11a). Bu tanelerde nispeten daha küçük topaklar görülebilmektedir. Elektrot yüzeyi tamamen kaplanmış olmasına rağmen, bazı bölgelerde ara yüzeylerin olduğu da görülmektedir. Ek olarak, PPy matrisinin karakteristik taneli yapısı açıkça görülmektedir. Bu granül şekilli yapının genellikle A filminde de korunduğu görülmektedir (Şekil 4.11b). Bununla birlikte, katkılama sonucu bu tanecikli yapı biraz daha incelmektedir. Ek olarak, yapıda süreksizlik olarak davranan ve anodik çözülmeye neden olan ara yüzeyler, PPy filmine kıyasla daha azdır. Metal oksit miktarının daha yüksek olduğu B filminin yüzeyinin de taneli yapıda olduğu, ancak artan kobalt miktarı ile ara yüzeylerin oldukça azaldığı ve homojenliğin arttığı görülmektedir (Şekil 4.11c).



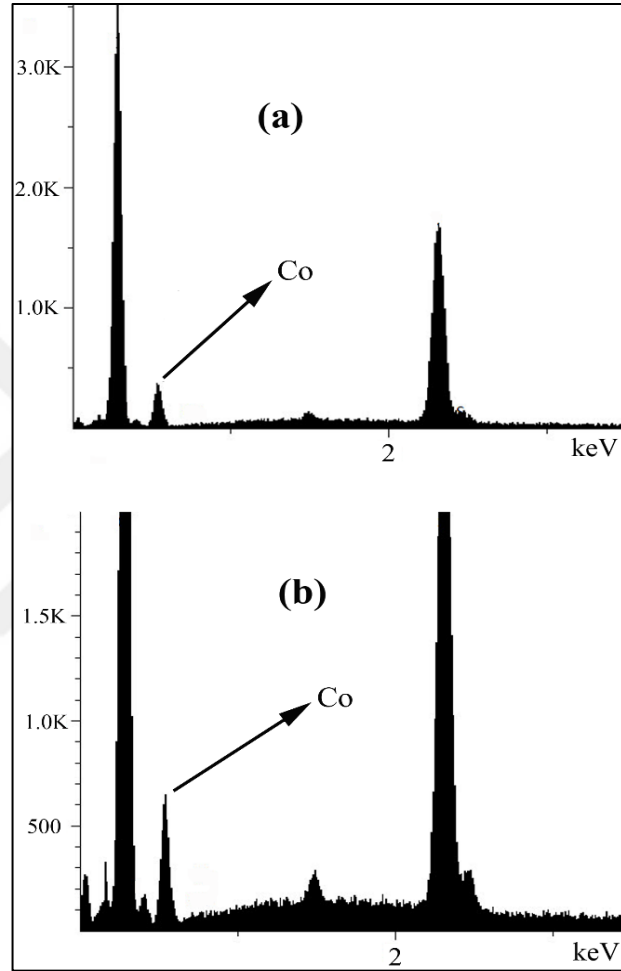
Şekil 4.11. (a) PPy, (b) A ve (c) B filmlerinin SEM görüntüleri

Şekil 4.12'de verilen kalınlık ölçümleri, metal oksit katkılama işleminin PPy'nin yüzey morfolojisini oldukça homojen hale getirdiğini daha açık bir şekilde göstermektedir. Ek olarak, katkı miktarı arttıkça kaplama kalınlığının oldukça azaldığı görülmektedir. PPy'nin film kalınlığı yaklaşık 50  $\mu\text{m}$  iken, A ve B kompozit kaplamaları için film kalınlıkları sırasıyla 18 ve 13  $\mu\text{m}$  olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.12. (a) PPy, (b) A ve (c) B film ile kaplanmış Al-1050 elektrotlarının SEM görüntülerinden elde edilen kalınlık ölçümleri

Filmlerin rastgele seçilen bir bölgesinden alınan EDS analizleri (Şekil 4.13), kobalt konsantrasyonu'nun A ve B filmleri için sırasıyla, % 0,103 ve % 0,378 olduğunu göstermiştir. EDS analizleri, A ve B kompozit filmlerindeki kobalt miktarını belirlemekten daha çok, kobalt nanopartiküllerinin kompozitlerin yapısında olup olmadığını belirlemek için yapıldı.



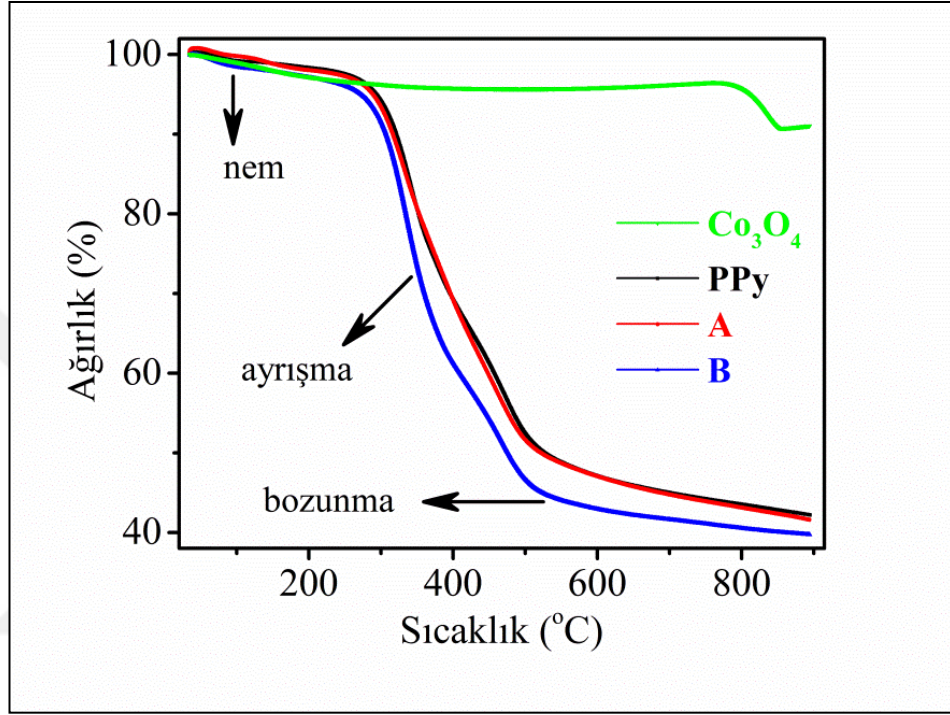
Şekil 4.13. A ve B kompozit filmlerinin EDS analizleri

#### 4.6. Termogravimetrik Analiz

Numunelerin TG eğrileri Şekil 4.14'te gösterilmektedir. Katkılama işlemi için kullanılan  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoparçacıklarının oldukça kararlı olduğu görülmektedir [61]. PPy, A ve B filmlerin TG analizlerinde, yaklaşık  $100^\circ\text{C}$ 'de gözlenen sınırlı ağırlık kaybı örnekler içindeki nem ile ilişkilidir. Bununla birlikte, yaklaşık  $200-450^\circ\text{C}$  ve  $450-650^\circ\text{C}$ 'de iki ardışık ağırlık kaybı ise, sırasıyla ayrışma ve bozunma süreçleri ile ilişkilidir [79].



Ayrışma işlemi genellikle katkı maddeleri, oligomerler ve reaksiyona girmemiş monomerler gibi düşük molekül ağırlıklı kısımların yapıdan uzaklaşması ile ilgilidir. Bozunma süreci ise, polimer ana zincir segmentlerinin parçalanması ile ilişkilidir. Tablo 4.5, TG ve 1. türev eğrilerinden hesaplanan ağırlık kayıplarını, ağırlık kayıplarının başlangıç (T<sub>b</sub>) ve son (T<sub>s</sub>) sıcaklık değerlerini göstermektedir.



Şekil 4.14. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacıklarının ve kaplamalarının sıcaklığa bağlı ağırlık kaybı değişimi

Tablo 4.5. Kütle kaybı adımları için başlangıç ve bitiş sıcaklığı değerleri ve kütle kayıp miktarları

| Örnek                          | Ayrışma Adımı       |                     | Bozunma Adımı       |                     | Toplam Ağırlık Kaybı (%) |
|--------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|--------------------------|
|                                | T <sub>b</sub> (°C) | T <sub>s</sub> (°C) | T <sub>b</sub> (°C) | T <sub>s</sub> (°C) |                          |
| PPy                            | 210.67              | 421.20              | 476.19              | 611.30              | 57.906                   |
| A                              | 208.91              | 430.19              | 461.58              | 605.96              | 58.704                   |
| B                              | 209.03              | 418.30              | 470.44              | 604.08              | 60.242                   |
| Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | -                   | -                   | 705.91              | 883.15              | 8.902                    |

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Al-1050 elektrot yüzeyinde galvanostatik yöntemle 0,1M HCl çözeltisinde oksalik asit-DBSA karışım elektrolitinde hazırlanan PPy ve kompozit filmlerinin korozyon davranışı, potansiyodinamik ve empedans ölçüm teknikleri ile araştırıldı. FT-IR, TG, SEM ve AFM teknikleri ile yapısal, termal ve morfolojik analizler yapılmıştır.

Katkılama işlemi, Al-1050 elektrotu üzerindeki PPy filminin homojenliğini arttırırken, kalınlığını azalttı. Tafel polarizasyon eğrileri, tüm kaplamaların korozyon akımı yoğunluklarının, kaplanmamış Al-1050'e kıyasla oldukça düşük olduğunu göstermiştir. En yüksek katkı miktarına sahip B-kompozit filmi %100'e yakın bir koruma verimliliği sergilemiştir.

Özellikle indüktif lup içeren empedans diyagramlarında, polarizasyon direncinin belirlenmesinde eşdeğer devre fit yönteminden ziyade, Cole-Cole çiziminin kullanılması önerildi. Empedans analizleri, PPy filminin polarizasyon direncinin ( $\sim 2743 \Omega$ ), kaplanmamış Al-1050 elektrotundan ( $\sim 185 \Omega$ ) çok daha yüksek olduğunu gösterdi.

PPy filminin polarizasyon direnci, kobalt oksit miktarına da bağlı olarak yaklaşık 2750  $\Omega$ 'dan 23000  $\Omega$  gibi son derece yüksek bir değere çıkmıştır. Katkılama işleminin PPy filmindeki hem arayüzeyleri hem de tane boyutunu azaltarak daha iyi bir koruma sağladığı belirlenmiştir. Tüm kaplamalar, beşinci günün sonunda bile Al-1050 yüzeyi üzerinde çok iyi koruma sağlarken, en iyi korumayı en fazla  $\text{Co}_3\text{O}_4$  içeren B filmi sergilemiştir.



## KAYNAKLAR

- [1] Erbil M., *Korozyon Ders Notları*, Çukurova Üniversitesi, Adana, 1984.
- [2] Kunal G.S., Gouri S.A., Jude O.I., Polyaniline Coated on Aluminum (Al-2024-T3): Characterization and Electrochemical Studies, *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, **85**(8), 1669-1675.
- [3] Çakır A.F., Korozyon: İnsanlık için Stratejik Öneme Sahip Tabii Bir Olay, *Metalürji*, 2016, **179**.
- [4] Grgur B.N., Gvozdrenović M.M., Mišković-Stanković V.B., Kačarević-Popović Z., Corrosion Behavior and Thermal Stability of Electrodeposited PANI/epoxy Coating System on Mild Steel in Sodium Chloride Solution, *Progress in Organic Coating*, 2006, **56**(2), 214-219.
- [5] Yağan A., Pekmez N.Ö., Yıldız A., Inhibition of Corrosion of Mild Steel By Homopolymer and Bilayer Coatings of Polyaniline and Polypyrrole, *Progress in Organic Coating*, 2007, **59**(4), 297-303.
- [6] Barsoukov E., Macdonald J.R., *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment and Applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2005, ISBN: 978-0-471-64749-2
- [7] Talbot D., Talbot J., *Corrosion Science and Technology*, CRC Press, Florida, 1998, ISBN: 9781351259910.
- [8] Çoban K., Ketonik Bazlı Reçinelerle Paslanmaz Çelik ve Bakırın Korozyonunun Önlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2006, 223821.
- [9] Yakar E., Elektropolimerizasyon Yöntemiyle Polipirol ve Polianilin ile Kaplanmış Alüminyumun Asidik Korozyonunun Önlenmesinde Farklı Anyonların Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2006, 198665.
- [10] Yalçın H., Koç T., *Elektrokimya*, Palme, Ankara, 2000.
- [11] Burcu Kılıç, İpek Sevgili, Nergis Uysal, Büşra İşler, Hakan Güleler, Korozyon Kimyası ve Önemi, Dokuz Eylül Üniversitesi, <https://kimyaozelkonular.wordpress.com/konular/korozyon-kimyası/>, (Ziyaret Tarihi: 8 Nisan 2020).
- [12] Üneri S., *Korozyon ve Önlenmesi*, Korozyon Derneği, Ankara, 1998.

- [13] Özyılmaz A.T., Elektrokimyasal Olarak Oluşturulacak Polianilin (PANİ) Kaplamanın Demirli Malzemelerin Korozyon Davranışları Üzerine Etkilerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2004, 151749.
- [14] Application Note Corr-1, Basics of Corrosion Measurements, *Princeton Applied Research*.
- [15] Application Note Corr-4, Electrochemistry and Corrosion: Overview and Techniques, Princeton Applied Research.
- [16] Wang J., *Controlled-Potential Techniques*, **3**, John Wiley & Son.Inc., 2006.
- [17] Özkazanç H., Polianilin ve Polipirol'ün Katyon Katkılama ile Farklı Metaller Üzerine Elektrokimyasal Sentezi ve Antikorozyon Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2012, 313450.
- [18] Wang J., *Analytical Electrochemistry*, **2**, Wiley-VCH, 2000, Newyork.
- [19] Abdurrahman Asan, Korozyon Hızı Ölçüm Metotları, <http://web.hitit.edu.tr/dosyolar/duyurular/abdurrahmanasan@hititedutr231220163T0E2O3Q.pdf>, (Ziyaret tarihi: 1 Nisan 2020).
- [20] Saçak M., *Polimer Kimyası*, 8.baskı, Gazi Kitapevi, Ankara, 2018.
- [21] Wallace G.G., Spinks G.M., Kane-Maguire L.A.P., Teasdale P.R., *Conductive Electroactive Polymers*, **3**, CRC Press, Newyork, 2009.
- [22] Chandrasekhar P., *Conducting Polymers, Fundamentals and Applications*, Kluwer Academic Publishers, London, 1999.
- [23] Freund M.S., Deore B.A., Self-Doped Conducting Polymers, John Wiley & Sons, England, 2007, ISBN: 978-0-470-02969-5.
- [24] Lu X., Zhang W., Wang C., Wen T.C., Wei Y., One-dimensional Conducting Polymers Nanocomposites: Synthesis, Properties and Applications, *Progress in Polymers Science*, 2011, **36**(5), 671-712.
- [25] Suematsu S., Oura Y., Tsusimoto H., Kanno H., Naoi K., Conducting Polymer Films of Cross-Linked Structure and Their QCM Analysis, *Electrochimica Acta*, 2000, **45**(22-23), 3813-3821.
- [26] Bialozor S., Kupniewska A., Conducting Polymers Electrodeposited on Active Metals, *Synthetic Metals*, 2005, **155**(3), 443-449.
- [27] Kousik G., Pitchumani S., Rengenathan N. G., Electrochemical Characterization of Polythiophene-coated Steel, *Progress in Organic Coatings*, 2001, **43**(4), 286-291.

- [28] Kumar S.A., Meenaksi K.S., Sankaranarayanan T.S.N., Srikanth S., Corrosion Resistant Behaviour of PANI-metal Bilayer Coatings, *Progress in Organic Coating*, 2008, **62**(3), 285-292.
- [29] Kumar R., Singh S., Yadav B.C., Conducting Polymers: Synthesis, Properties and Applications, *International Advanced Research Journal in Science, Engineering and Technology*, 2015, **2**(11), 110-124.
- [30] Savale P.A., Datta K., Ghosh P., Shirsat M.D., Synthesis and Characterization of POA-PVS-DBS, POA-PVS-pTS, POA-pTS-DBS Co-Dopants Composite Films: A Comparative Study, *Int. J. Polym. Mater.*, 2010, **59**(2), 87–97.
- [31] Mahmoudian M. R., Alias Y., Basirun W. J., Electrodeposition of (pyrrole-co-phenol) on Steel Surfaces in Mixed Electrolytes of Oxalic Acid and DBSA, *Materials Chemistry and Physics*, 2010, **124**(2-3), 1022–1028.
- [32] Flores-Estrella R. A., Pacheco D.E., Aguilar Vega M. J., Smit Mascha A., Study of the Influence of a Mixed Electrolyte of Oxalic Acid and DBSA on the Properties of Codeposited poly(aniline-co-pyrrole), *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2008, **3**(9), 1065 – 1080.
- [33] Mahmoudian M. R., Alias Y., Basirun W. J., Ebadi M., Poly (N-methyl pyrrole) and its Copolymer With o-toluidine Electrodeposited on Steel in Mixture of DBSA and Oxalic Acid Electrolytes, *Current Applied Physics*, 2011, **11**(3), 368-375.
- [34] Mahmoudian M. R., Basirun W. J., Alias Y., Synthesis and Characterization of Poly(N-methylepyrrole)/TiO<sub>2</sub> Composites on Steel, *Applied Surface Science*, 2011, **257**(8), 3702–3708.
- [35] Mahmoudian M.R., Basirun W.J., Alias Y., Zak A.K., Electrochemical Characteristics of Coated Steel with Poly(N-methyl pyrrole) Synthesized in Presence of ZnO Nanoparticles, *Thin Solid Films*, 2011, **520**(1), 258–265.
- [36] Menkuer M., Ozkazanc H., Electrodeposition of Polypyrrole on Copper Surfaces in OXA-DBSA Mix Electrolyte and Their Corrosion Behaviour, *Progress in Organic Coatings*, 2019, **130**, 149-157, DOI: 10.1016/j.porgcoat.2019.01.058
- [37] Menkuer M., Ozkazanc H., Anticorrosive Properties of PPy|Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Composite Films Coated on Al-1050 in OXA-DBSA Mix Electrolyte, *Synthetic Metals*, 2019, **254**, 10-21, DOI: 10.1016/j.synthmet.2019.05.010
- [38] Heeger A.J., Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2001, **105**(36), 8476-8490.
- [39] Saidman S. B., Quinzani O. V., Characterisation of Polypyrrole Electrolysed on Aluminium, *Electrochim. Acta*, 2004, **50**(1), 127-134.

- [40] Akundy G. S., Iroh J. O., Polypyrrole Coatings on Aluminum-synthesis and Characterization, *Polymer*, 2001, **42**(24), 9665-9669.
- [41] Lesueur D., Alberola N.D., Dynamic Mechanical Behaviour of Electrochemically Synthesized Polypyrrole Films, *Synthetic Met.* 1997, **88**(2), 133-138.
- [42] Naoi K., Takeda M., Kanno H., Sakakura M., Shimada A., Simultaneous Electrochemical Formation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Polypyrrole Layers (I): Effect of Electrolyte Anion in Formation Process, *Electrochim. Acta*, 2000, **45**(20), 3413-3421.
- [43] Gvozdenović M.M., Jugović B.Z., Stevanović J.S., Grgur B.N., Electrochemical Synthesis of Electroconducting Polymers, *Polymers*, 2014, **68**(6), 673-684.
- [44] Herrasti P., Kulak A. N., Bavykin D. V., Ponce de León C., Zekonyte J., Walsh F. C., Electrodeposition of Polypyrrole–titanate Nanotube Composites Coatings and Their Corrosion Resistance, *Electrochim. Acta*, 2011, **56**(3), 1323–1328.
- [45] Hosseini M., Fotouhi L., Ehsani A., Naseri M., Enhancement of Corrosion Resistance of Polypyrrole Using Metal Oxide Nanoparticles: Potentiodynamic and Electrochemical Impedance Spectroscopy Study, *J. Colloid Interf. Sci.*, 2017, **505**, 213–219, DOI: 10.1016/j.jcis.2017.05.097.
- [46] Hosseini M. G., Bagheri R., Najjar R., Electropolymerization of Polypyrrole and Polypyrrole-ZnO Nanocomposites on Mild Steel and Its Corrosion Protection Performance, *J. Appl. Polym. Sci.* 2011, **121**(6), 3159–3166.
- [47] Grari O., Et Taouil A., Dhouibi L., Buron C. C., Lallemand F., Multilayered Polypyrrole–SiO<sub>2</sub>composite Coatings Forfunctionalization of Stainless Steel: Characterization and Corrosionprotection Behavior, *Prog. Org. Coat.* 2015, **88**, 48-53, DOI: 10.1016/j.porgcoat.2015.06.019.
- [48] Ruhi G., Bhandari H., Dhawan S. K., Designing of Corrosion Resistant Epoxy Coatings Embedded withpolypyrrole/SiO<sub>2</sub>composite, *Prog. Org. Coat.* 2014, **77**(9), 1484–1498.
- [49] Domínguez-Crespo M. A., Torres-Huerta A. M., Onofre-Bustamante E., Alanis-Valdelamar A., Escudero-Rincón M. L., Brachetti-Sibaja S. B., Corrosion Studies of PPy/Ni Organic–inorganic Hybrid Bilayer Coatings on Commercial Carbon Steel, *J. Solid State Electrochem.*, 2015, **19**, 1073–1089,
- [50] Makhlof S. A., Bakr Z. H., Aly K. I., Moustafa M. S., Structural, Electrical and Optical Properties of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles, *Superlattice Microst.*, 2013, **64**, 107–117, DOI: 10.1007/s10008-014-2712-8.

- [51] Ai L., Jiang J., Facile Synthesis and Characterization of Polypyrrole/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocomposites with Adjustable Intrinsic Electroconductivity, *J. Mater Sci: Mater Electron*, 2010, **21**, 410–415, DOI: 10.1007/s10854-009-9934-z.
- [52] Shan Y., Gao L., Formation and Characterization of Multi-walled Carbon Nanotubes/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocomposites for Supercapacitors, *Mater. Chem. Phys.*, 2007, **103**(2-3), 206–210.
- [53] Ramamoorthy C., Rajendran V., Effect of Surfactants Assisted Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles and its Structural, Optical, Magnetic and Electrochemical Properties, *Optik*, 2017, **145**, 330–335, DOI: 10.1016/j.ijleo.2017.07.058.
- [54] 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*, 2002, **6**, 85-100, DOI: 10.1007/s100080100212.
- [55] Martins J.I., Costa S.C., Bazzouli M., Gonçalves G., Fortunato E., Martins R., Conditions to Prepare PPy/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al used as a Solid-state Capacitor from Aqueous Malic Solutions, *J. Power Sources*, 2006, **160**(2), 1471–1479.
- [56] Huerta-Vilca D., De Moraes S.R., De Jesus Motheo A., Aspects of Polyaniline Electrodeposition on Aluminium, *J. Solid State Electrochem.*, 2005, **9**, 416–420, DOI: 10.1007/s10008-004-0576-z.
- [57] Hermas A.A., Nakayama M., Ogura K., Formation of Stable Passive Film on Stainless Steel by Electrochemical Deposition of Polypyrrole, *Electrochim. Acta*, 2005, **50**(18), 3640–3647.
- [58] Mert B.D., Solmaz R., Kardaş G., Yazıcı B., Copper/polypyrrole Multilayer Coating for 7075 Aluminum Alloy Protection, *Prog. Org. Coatings.*, 2011, **72**, 748–754, DOI: 10.1016/j.porgcoat.2011.08.006.
- [59] Bose S., Kuila T., Uddin M.E., Kim N.H., Lau A.K.T., Lee J.H., In-situ Synthesis and Characterization of Electrically Conductive Polypyrrole/graphene Nanocomposites, *Polymer*, 2010, **51**(25), 5921–5928.
- [60] Blinova N.V., Stejskal J., Trchová M., Prokeš J., Omastová M., Polyaniline and Polypyrrole: A Comparative Study of the Preparation, *Eur. Polym. J.*, 2007, **43**, 2331–2341, DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2007.03.045.
- [61] Porcher M., Esnault C., Tran-Van F., Ghamouss F., Electrochemical Deposition and Characterization of Polypyrrole in Electrolyte Based on Pyrrolidinium Hydrogenosulfate Protic Ionic Liquid, *J. Appl. Electrochem.*, 2016, **46**(11), 1133–1145.
- [62] Parvatikar N., Jain S., Kanamadi C.M., Chougule B.K., Bhoraskar S.V., Prasad M.V.N.A., Humidity Sensing and Electrical Properties of Polyaniline/Cobalt Oxide Composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, **103**(2), 653–658.

- [63] Shabani-Nooshabadi M., Ghoreishi S.M., Jafari Y., Electrosynthesis of Polyaniline-TiO<sub>2</sub> Nanocomposite Films on Aluminum Alloy 3004 Surface and its Corrosion Protection Performance, *J. Nanostructures*, 2013, **3**, 65–77, DOI: 10.7508/JNS.2013.01.008.
- [64] Walter G.W., A Review of Impedance Plot Method Sused for Corrosion Performance Analysis of Painted Metals, *Corros. Sci.*, 1986, **26**(9), 681–703.
- [65] Mert B.D., Corrosion Protection of Aluminum by Electrochemically Synthesized Composite Organic Coating, *Corros. Sci.*, 2016, **103**, 88–94, DOI: 10.1016/j.corsci.2015.11.008.
- [66] Behpour M., Ghoreishi S.M., Soltani N., Salavati-Niasari M., Hamadani M., Gandomi A., Electrochemical and Theoretical Investigation on the Corrosion Inhibition of Mild Steel by Thiosalicylaldehyde Derivatives in Hydrochloric Acid Solution, *Corros. Sci.*, 2008, **50**(8), 2172–2181.
- [67] Hatami M., Saremi M., Naderi R., Improvement in the Protective Performance and Adhesion of Polypyrrole Coating on AZ31 Mg alloys, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, 2015, **25**(5), 478–485.
- [68] Metikoš-Huković M., Babić R., Grubač Z., The Study of Aluminium Corrosion in Acidic Solution with Nontoxic Inhibitors, *J. Appl. Electrochem.*, 2002, **32**(1), 35–41.
- [69] Elkin V.V., Marshakov A.I., Rybkina A.A., Maleeva M.A., Interpretation of the Impedance Comprising Negative Capacitance and Constant Phase Elements on Iron Electrode in Weakly Acidic Media, *Russ. J. Electrochem.*, 2011, **47**(2), 136–146.
- [70] Córdoba-Torres P., Keddam M., Nogueira R.P., On the Intrinsic Electrochemical Nature of the Inductance in EIS—A Monte Carlo Simulation of the Two-consecutive Steps Mechanism: The Rough 3D Case and the Surface Relaxation Effect, *Electrochim. Acta*, 2009, **54**(27), 6779–6787.
- [71] Březina M., Minda J., Doležal P., Krystýnová M., Fintová S., Zapletal J., Wasserbauer J., Ptáček P., Characterization of Powder Metallurgy Processed Pure Magnesium Materials for Biomedical Applications, *Metals*, 2017, **7**(11), 461–483.
- [72] Kissi M., Bouklah M., Hammouti B., Benkaddour M., Establishment of Equivalent Circuits from Electrochemical Impedance Spectroscopy Study of Corrosion Inhibition of Steel by Pyrazine in Sulphuric Acidic Solution, *Appl. Surf. Sci.*, 2006, **252**(12), 4190–4197.
- [73] Murer N., Impedance II: Characterization of a Corroding Metal, [https://www.bio-logic.net/wp-content/uploads/Impedance\\_II\\_corrosion.pdf](https://www.bio-logic.net/wp-content/uploads/Impedance_II_corrosion.pdf), (Ziyaret tarihi: 17 Nisan 2019).
- [74] Lorenz W.J., Mansfeld F., Determination of Corrosion Rates by Electrochemical DC and AC Methods, *Corros. Sci.*, 1981, **21**(9-10), 647–672.

- [75] Harrington D.A., van den Driessche P., Mechanism and Equivalent Circuits in Electrochemical Impedance Spectroscopy, *Electrochim. Acta*, 2011, **56**(23), 8005–8013.
- [76] Wang J.H., Wei F.I., Shih H.C., Modeling of Atmospheric Corrosion Behavior of Weathering Steel in Sulfur Dioxide-Polluted Atmospheres, *Corrosion*, 1996, **52**(12), 900–909.
- [77] Zeybek B., Aksun E., Üğ e A., Investigation of Corrosion Protection Performance of Poly(N-methylpyrrole)-dodecylsulfate/multi-walled Carbon Nanotubes Composite Coatings on the Stainless Steel, *Mater. Chem. Phys.*, 2015, **163**, 11–23, DOI: 10.1016/j.matchemphys.2015.06.022.
- [78] Wang S.X., Sun L.X., Tan Z.C., Xu F., Li Y.S., Synthesis, Characterization and Thermal Analysis of Polyaniline (PANI)/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites, *J. Therm. Anal. Calorim.* 2007, **89**(2), 609–612.
- [79] Abthagir P.S., Saraswathi R., Thermal Stability of Polypyrrole Prepared from a Ternary Eutectic Melt, *Mater. Chem. Phys.*, 2005, **92**, 21–26, DOI: 10.1016/j.matchemphys.2004.12.025.
- [80] Klotz D., Negative Capacitance or Inductive Loop? – A General Assessment of a Common Low Frequency Impedance Feature, *Electrochem. Commun.* 2019, **98**, 58–62, DOI: 10.1016/j.elecom.2018.11.017.

## KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

- [1] Doğan E., **Menküer M.**, Özkazanç H., Özkazanç E., Effect of the Metal Oxide Nanoparticles on the Structural and Dielectric Properties of Polyindole, *1st International Balkan Chemistry Congress*, Edirne, 17-20 September 2018.
- [2] **Menküer M.**, Özkazanç H., Investigation of Corrosion Conservation Behavior of PPy|Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Composites Added on Aluminum in Oxalic Acid and Dodecyl Benzene Sulfonic Acid Mixed Electrolyte in 0.1M HCl Solution, *1st International Balkan Chemistry Congress*, Edirne, 17-20 September 2018.
- [3] **Menküer M.**, Ozkazanc H., Electrodeposition of Polypyrrole on Copper Surfaces in OXA-DBSA Mix Electrolyte and Their Corrosion Behaviour, *Progress in Organic Coatings*, 2019, **130**, 149-157.
- [4] **Menküer M.**, Ozkazanc H., Anticorrosive Properties of PPy|Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Composite Films Coated on Al-1050 in OXA-DBSA Mix Electrolyte, *Synthetic Metals*, 2019, **254**, 10-21.
- [5] **Menküer M.**, Ozkazanc H., Anticorrosive Polypyrrole/Zirconium-oxide Composite Film Prepared in Oxalic Acid and Dodecylbenzene Sulfonic Acid Mix Electrolyte, *Progress in Organic Coatings*, 2020, **147**, DOI: 10.1016/j.porgcoat.2020.105815.
- [6] Özkazanç H., **Menküer M.**, Electrochemical Synthesis and Determination of Anticorrosive Properties of Polypyrrole on Copper by Oxalic Acid and Dodecyl Benzene Sulfonic Acid (DBSA) Mixed Electrolyte, *1st International Balkan Chemistry Congress*, Edirne, 17-20 September 2018.
- [7] Ozkazanc H., **Menküer M.**, Gundogdu O., Ozkazanc E., Multifunctional poly(N-methylpyrrole)/nano-oxide Composites: Optoelectronic, Charge Transport and Antibacterial Properties, *Polymer*, 2020, **189**, DOI: 10.1016/j.polymer.2020.122188.



## ÖZGEÇMİŞ

1995 yılında Ankara'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Kocaeli'de tamamladı. 2013 yılında başladığı Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü lisans programından 2017 yılında mezun oldu. Aynı yıl Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı.

