ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

Başak DOĞRU MERT

ALUMİNYUM VE ALUMİNYUM/BAKIR'IN İLETKEN POLİMERLER İLE KAPLANMASI, KAPLAMANIN KARAKTERİZASYONU VE KOROZYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2012

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALUMİNYUM VE ALUMİNYUM/BAKIR'IN İLETKEN POLİMERLER İLE KAPLANMASI, KAPLAMANIN KARAKTERİZASYONU VE KOROZYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Başak DOĞRU MERT

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez ..../...../2012 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği/Oyçokluğu İle Kabul Edilmiştir.

…….....	……..	…….....
Prof.Dr. Birgül YAZICI	Prof.Dr. Sibel ZOR	Doç.Dr. Gülfeza KARDAŞ
DANIŞMAN	ÜYE	ÜYE

...…….....	...……..
Doç.Dr. A. Tuncay ÖZYILMAZ	Yrd.Doç.Dr.Hülya KAHYAOĞLU
ÜYE	ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No:

Prof. Dr. M. Rifat ULUSOY
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma Ç. Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: FEF2009D8

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

ÖZ

DOKTORA TEZİ

ALUMİNYUM VE ALUMİNYUM/BAKIR'IN İLETKEN POLİMERLER İLE KAPLANMASI, KAPLAMANIN KARAKTERİZASYONU VE KOROZYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Başak DOĞRU MERT

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman : Prof.Dr. Birgül YAZICI
Yılı: 2012, Sayfa**:** 111
Jüri : Prof.Dr. Birgül YAZICI
: Prof.Dr. Sibel ZOR
: Doç.Dr. Gülfeza KARDAŞ
: Doç.Dr. A. Tuncay ÖZYILMAZ
: Yrd.Doç.Dr. Hülya KAHYAOĞLU

Bu çalışmada, aluminyumun iletkenlik ve korozyon dayanımının arttırılması amaçlanmıştır. Bu nedenle, endüstride en fazla kullanılan Al alaşımları (7075, 6063 ve 3102) seçilmiştir. Aluminyum yüzeyi dönüşümlü voltametri tekniğiyle polipirol ve poli(pirol-ko-o-anisidin) ile kaplanmıştır. Ayrıca çıplak aluminyum kimyasal yöntemle bakır kaplanarak, polimerlerin bu yüzeyde elektrokimyasal sentezleri gerçekleştirilmiştir. Tüm kaplamaların kalınlıkları, iletkenlikleri, karakterizasyonları, morfolojileri, termal kararlılıkları ve korozyon davranışları incelenmiştir. Kuantum hesaplamaları 6-311++G (d,p) baz seti ile DFT yaklaşımına göre yapılarak, deneysel yöntemlerle elde edilen bulgularla kıyaslanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre 7075 Al yüzeyinde oluşturulan bakır/poli(pirol-ko-o-anisidin) kaplamanın iletkenliği ve korozyon dayanımının diğer kaplamalara kıyasla oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Aluminyum, İletken Polimer Kaplama, Korozyon.

ABSTRACT

PhD THESIS

COATING OF ALUMINUM AND ALUMINUM/COPPER WITH CONDUCTIVE POLYMERS, CHARACTERIZATION OF COATING AND INVESTIGATION OF CORROSION PROPERTIES

Başak DOĞRU MERT

CUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

Supervisor: Prof.Dr. Birgül YAZICI
Year**:** 2012, Pages**:** 111
Jury : Prof.Dr. Birgül YAZICI
: Prof.Dr. Sibel ZOR
: Assoc. Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ
: Assoc. Prof. Dr. A. Tuncay ÖZYILMAZ
: Asst. Prof. Dr. Hülya KAHYAOĞLU

The aim of this study is, improve the conductivity and corrosion resistance of aluminum. For this purpose, 7075, 6063 and 3102 alloys were chosed, which are the most used aluminum alloys in industry. The electrochemical synthesis of polypyrrole and poly(pyrrole-co-o-anisidine) were achieved on Al surface by cyclic voltammetry technique. Furthermore, bare aluminum surface was chemically coated with copper film, then polymer films were electrochemically synthesized. The thickness, conductivity, characterization, morphology, thermal stability and corrosion behaviors of all coatings were investigated. The quantum theoretical calculations were carried out using density functional theory (DFT) with 6-311++G (d,p) basis set, the experimental details were compared. The results showed that, copper/poly(pyrrole-co-o-anisidine) coating which was synthesized on 7075 Al surface, has the higher conductivity and corrosion protection than the other ones.

Keywords: Aluminum, Conductive Polymer Coating, Corrosion.

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim boyunca bana yol gösteren, araştırmamın gerçekleştirilmesi ve değerlendirilmesi sırasında yardımlarını esirgemeyen danışman hocam; Sayın Prof. Dr. Birgül YAZICI'ya teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında yakın ilgi ve desteğini gördüğüm ve bütün çalışmam süresince bilgilerinden istifade ettiğim hocalarım; Sayın Prof. Dr. Mehmet ERBİL, Sayın Prof. Dr. İlyas DEHRİ, Sayın Doç. Dr. Gülfeza KARDAŞ, Sayın Doç. Dr. Tunç TÜKEN, Sayın Yrd. Doç. Dr. Güray KILINÇÇEKER, Sayın Doç. Dr. Ramazan SOLMAZ'a, Sayın Yrd. Doç. Dr. Hülya KELEŞ'e ve Sayın Dr. Süleyman YALÇINKAYA'ya teşekkür ederim.

Sevgili arkadaşlarım Arş. Gör. Gökmen SIĞIRCIK, Dr. Ali DÖNER, Serap TOPRAK DÖŞLÜ ve Dr. Ece ALTUNBAŞ ŞAHİN'e teşekkür ederim.

Doktora eğitimim süresince bursiyeri olduğum Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na teşekkür ederim.

Her konuda desteğini esirgemeyen aileme teşekkür ederim. İlgi ve yardımları ile bana her konuda destek olan sevgili eşim Dr. Mehmet Erman MERT'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER **SAYFA**

ÖZ I
ABSTRACT II
TEŞEKKÜR III
İÇİNDEKİLER ..... …..IV
ÇİZELGELER DİZİNİ VI
ŞEKİLLER DİZİNİ VII
SİMGELER VE KISALTMALAR XI
1. GİRİŞ 1
1.1. Aluminyum-Su Sistemi 3
1.2. Polimerlere Genel Bakış 5
1.3. Polimerlerin İletkenlik Teorisi 6
1.4. Korozyon 8
1.4.1. Korozyon Hızının Belirlenmesi 10
1.5. Kuantum Hesaplamalar 12
1.5.1. Moleküler Modelleme 13
1.5.2. Kuantum Mekaniği 15
1.5.3. Schrödinger Denkleminin Çözümleri 15
1.5.4. Polimer ve Kuantumsal Yaklaşım 19
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 21
3. MATERYAL VE YÖNTEM 39
3.1. Materyal 39
3.2. Yöntem 40
3.2.1. Çalışma Elektrotların Hazırlanması 40
3.2.2. Bakır Kaplama İşlemi 40
3.2.3. Elektrokimyasal Sentez 41
3.2.4. Spektroskopik Karakterizasyon 41
3.2.5. Termal Kararlılık Deneyleri 41
3.2.6. Korozyon Deneyleri 42
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 43

4.1. 7075 Aluminyum Alaşımı 43
4.1.1. Elektrokimyasal Sentez 43
4.1.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüleri ve Yüzey Yapısı 48
4.1.3. Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopi (FT-IR) ve Karakterizasyon 50
4.1.4. Termal analizler 53
4.1.5. Korozyon Tesleri 55
4.1.5.1. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) Ölçümleri 55
4.1.5.2. Anodik Polarizasyon Eğrileri 61
4.2. 6063 Aluminyum Alaşımı 64
4.2.1. Elektrokimyasal Sentez 64
4.2.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüleri ve Yüzey Yapısı 68
4.2.3. Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopi (FT-IR) ve Karakterizasyon 70
4.2.4. Termal analizler 71
4.2.5. Korozyon Tesleri 73
4.2.5.1. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) Ölçümleri 73
4.2.5.2. Anodik Polarizasyon Eğrileri 77
4.3. 3102 Aluminyum Alaşımı 80
4.3.1. Elektrokimyasal Sentez 80
4.3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüleri ve Yüzey Yapısı 82
4.3.3. Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopi (FT-IR) ve Karakterizasyon 83
4.3.4. Termal analizler 84
4.3.5. Korozyon Tesleri 85
4.3.5.1. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) Ölçümleri 85
4.3.5.2. Anodik Polarizasyon Eğrileri 88
4.4. Teorik Hesaplamalar 89
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 97
KAYNAKLAR 101
ÖZGEÇMİŞ 111

ÇİZELGELER DİZİNİ **SAYFA**

Çizelge 3.1. Aluminyum alaşımlarının kimyasal kompozisyonları 39
Çizelge 4.1. Optimize moleküller için belirlenen teorik değişkenler..... 91
Çizelge 5.1. Çalışma elektrotlarının %3,5 NaCl çözeltisinde 168 saat sonunda elde edilen EIS ölçümlerinden belirlenen eşdeğer devre elemanları 99

ŞEKİLLER DİZİNİ **SAYFA**

Şekil 1.1. 25 ºC de aluminyum-su sistemi için potansiyel-pH denge diyagramı 5

Şekil 1.2. Doplama ile oluşan yapılar 7

Şekil 1.3. Elektrot/elektrolit ara yüzeyinin şematik gösterimi. IHP: İç Helmholtz Tabakası, OHP: Dış Helmholtz Tabakası, C_+ : Spesifik adsorplanamayan pozitif yüklü iyonun derişimi 9

Şekil 1.4. İmpedans eğrilerinin şematik yaklaşımı.....11

Şekil 4.1. Al 7075 için 0,4 M $H_2C_2O_4$ (a), 0,1 M pirol içeren 0,4 M $H_2C_2O_4$ (b) ve 0,1 M monomer (pirol:o-anisidin 8:2) içeren 0,4 M $H_2C_2O_4$ (c) çözeltilerinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar (Tarama hızı: 50 mV s^{-1}).....46

Şekil 4.2. Al/Cu için 0,4 M $H_2C_2O_4$ (a), 0,1 M pirol içeren 0,4 M $H_2C_2O_4$ (b) ve 0,1 M monomer (pirol:o-anisidin 8:2) içeren 0,4 M $H_2C_2O_4$ (c) çözeltilerinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar. (Tarama hızı: 50 mV s^{-1}).....48

Şekil 4.3. Al 7075 (a) Al/PPy (b) Al/kopolimer (c) SEM görüntüleri 49

Şekil 4.4. Al/Cu (a), Al/Cu/PPy (b) ve Al/Cu/kopolimer (c) SEM görüntüleri 50

Şekil 4.5. Al 7075 ve Al/Cu yüzeylerinde sentezlenen polipirol (a) ve kopolimer (b) kaplamaların FT-IR spektrumları.....52

Şekil 4.6. Al 7075 ve Al/Cu yüzeylerinde sentezlenen polipirol (a) ve kopolimer (b) kaplamaların termal analizleri.....54

Şekil 4.7. Al 7075 (a), Al/PPy (b), Al/ kopolimer (c)'in %3,5 NaCl çözeltisinde 2 saat sonunda elde edilen EIS eğrileri 56

Şekil 4.8. Eşdeğer devre modeli-1.....56

Şekil 4.9. Al/Cu (a), Al/Cu/PPy (b), Al/Cu/kopolimer (c)'in %3,5 NaCl çözeltisinde 2 saat sonunda elde edilen EIS eğrileri 57

Şekil 4.10. Eşdeğer devre modeli-2.....57

Şekil 4.11. Al 7075 (a), Al/PPy (b), Al/ kopolimer (c)'in %3,5 NaCl çözeltisinde 168 saat sonunda elde edilen EIS eğrileri 58

Şekil 4.12. Al/Cu (a), Al/Cu/PPy (b), Al/Cu/kopolimer (c)'in %3,5 NaCl çözeltisinde 168 saat sonunda elde edilen EIS eğrileri 59
Şekil 4.13. Eşdeğer devre modeli-3.....60
Şekil 4.14. Al 7075 (a), Al/PPy (b), Al/ kopolimer (c)'in %3,5 NaCl çözeltisinde 168 saat sonunda anodik polarizasyon eğrileri 61
Şekil 4.15. Al/Cu (a), Al/Cu/PPy (b), Al/Cu/kopolimer (c)'in %3,5 NaCl çözeltisinde 168 saat sonunda elde edilen anodik polarizasyon eğrileri 62
Şekil 4.16. Al/kopolimer ve Al/Cu/kopolimer elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde 168 saat sonunda elde edilen anodik polarizasyon eğrileri 63
Şekil 4.17. Al 6063 için 0,4 M $H_2C_2O_4$ (a), 0,1 M pirol içeren 0,4 M $H_2C_2O_4$ (b) ve 0,1 M monomer (pirol:o-anisidin 8:2) içeren 0,4 M $H_2C_2O_4$ (c) çözeltilerinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar. (Tarama hızı: 50 mV s^{-1}).....66
Şekil 4.18. Al/Cu için 0,4 M $H_2C_2O_4$ (a), 0,1 M pirol içeren 0,4 M $H_2C_2O_4$ (b) ve 0,1 M monomer (pirol:o-anisidin 8:2) içeren 0,4 M $H_2C_2O_4$ (c) çözeltilerinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar. (Tarama hızı: 50 mV s^{-1}).....68
Şekil 4.19. Al 6063 (a) Al/PPy (b) Al/kopolimer (c) SEM görüntüleri 69
Şekil 4.20. Al/Cu(a) Al/Cu/PPy (b) Al/Cu/kopolimer (c) SEM görüntüleri.....70
Şekil 4.21. Al/Cu yüzeylerinde sentezlenen polipirol (a) ve kopolimer (b) kaplamaların FT-IR spektrumları kaplamaları.....71
Şekil 4.22. Al/Cu yüzeylerinde sentezlenen polipirol (a) ve kopolimer (b) kaplamaların termal analizleri.....72
Şekil 4.23. Al 6063 (a), Al/PPy (b), Al/ kopolimer (c)'in %3,5 NaCl çözeltisinde 2 saat sonunda elde edilen EIS eğrileri 73
Şekil 4.24. Al/Cu (a), Al/Cu/PPy (b), Al/Cu/kopolimer (c)'in %3,5 NaCl çözeltisinde 2 saat sonunda elde edilen EIS eğrileri 74
Şekil 4.25. Al 6063 (a), Al/PPy (b), Al/ kopolimer (c)'in %3,5 NaCl çözeltisinde 168 saat sonunda elde edilen EIS eğrileri 75

Şekil 4.26. Al/Cu (a), Al/Cu/PPy (b), Al/Cu/kopolimer (c)'in %3,5 NaCl çözeltisinde 168 saat sonunda elde edilen EIS eğrileri 76
Şekil 4.27. Al 6063 (a), Al/PPy (b), Al/ kopolimer (c)'in %3,5 NaCl çözeltisinde 168 saat sonunda anodik polarizasyon eğrileri 77
Şekil 4.28. Al/Cu (a), Al/Cu/PPy (b), Al/Cu/kopolimer (c)'in %3,5 NaCl çözeltisinde 168 saat sonunda elde edilen anodik polarizasyon eğrileri 78
Şekil 4.29. Al/kopolimer ve Al/Cu/kopolimer elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde 168 saat sonunda elde edilen anodik polarizasyon eğrileri 79
Şekil 4.30. Al 3102 için 0,4 M $H_2C_2O_4$ (a), 0,1 M pirol içeren 0,4 M $H_2C_2O_4$ (b) ve 0,1 M monomer (pirol:o-anisidin 8:2) içeren 0,4 M $H_2C_2O_4$ (c) çözeltilerinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar. (Tarama hızı: 50 mV s^{-1}).....82
Şekil 4.31. Al 3102 (a) Al/PPy (b) Al/kopolimer (c) SEM görüntüleri 83
Şekil 4.32. Al 3102 yüzeylerinde sentezlenen polipirol ve kopolimer kaplamaların FT-IR spektrumları.....84
Şekil 4.33. Al 3102 yüzeylerinde sentezlenen polipirol ve kopolimer kaplamaların termal analizleri.....85
Şekil 4.34. Al 3102 (a), Al/PPy (b), Al/ kopolimer (c)'in %3,5 NaCl çözeltisinde 2 saat sonunda elde edilen EIS eğrileri 86
Şekil 4.35. Al 3102 (a), Al/PPy (b), Al/ kopolimer (c)'in %3,5 NaCl çözeltisinde 168 saat sonunda elde edilen EIS eğrileri 87
Şekil 4.36. Al 3102 (a), Al/PPy (b), Al/ kopolimer (c)'in %3,5 NaCl çözeltisinde 168 saat sonunda anodik polarizasyon eğrileri 88
Şekil 4.37. Optimize pirol molekülünün Mulliken yükleri (a), HOMO (b) ve LUMO (c) orbitalleri.....90
Şekil 4.38. Optimize o-anisidin molekülünün Mulliken yükleri (a), HOMO (b) ve LUMO (c) orbitalleri.....92
Şekil 4.39. Optimize dipirol molekülünün Mulliken yükleri (a), HOMO (b) ve LUMO (c) orbitalleri.....94

Şekil 4.40. Optimize pirol-ko-o-anisidin molekülünün Mulliken yükleri (a), HOMO (b) ve LUMO (c) orbitalleri 96

SİMGELER VE KISALTMALAR

Al/Cu	: Bakır kaplı aluminyum elektrot
Al/PPy	: Polipirol kaplı aluminyum elektrot
Al/kopolimer	: Poli(pirol-ko-o-anisidin) kaplı aluminyum elektrot
Al/Cu/PPy	: Polipirol kaplı bakır kaplanmış alüminyum elektrot
Al/Cu/kopolimer	: Kopolimer kaplı bakır kaplanmış aluminyum elektrot
CV	: Dönüşümlü Voltametri
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu
TGA	: Termogravimetrik analiz
EIS	: Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi
E_{ocp}	: Açık devre potansiyeli
CPE	: Sabit faz elementi
R_p	: Polarizasyon direnci
R_{ct}	: Yük transfer direnci
R_d	: Difüz tabaka direnci
R_a	: Akümülasyon direnci
R_f	: Hidroksit/oksit tabakanın direnci
R_{f2}	: Polimer filmin direnci
FPPT	: Dört nokta temaslı iletkenlik ölçme yöntemi
IHP	: İç Helmholtz Tabakası
OHP	: Dış Helmholtz Tabakası
SHE	: Standart Hidrojen Elektrot
ν	: Tarama hızı
HOMO	: En yüksek enerjili dolu orbital
LUMO	: En düşük enerjili boş orbital
μ	: Dipol moment

1. GİRİŞ

Aluminyum, oldukça aktif bir metaldir ($E^{o}_{Al^{+3}/Al}$ = -1,662 V, SHE). Atmosfere açık koşullarda kolaylıkla oksitlenir ve yüzeyinde Al_2O_3 tabakasını oluşturur. Bu nedenle, doğada oksit yapısında bulunur ve yerkabuğunun yaklaşık % 8'ini oluşturur. Aluminyum üretiminin en önemli hammaddesi boksit minerali olup, % 30-60 aluminyum oksit içerir. Dünyada zengin boksit yatakları Hindistan, Çin, Brezilya, Jamaika, Gine, Venezuela, Yunanistan ve Macaristan'da bulunmaktadır. Ticari olarak aluminyum metalinin üretilmesi ancak 1888 yılında mümkün olabilmiştir. Önceleri elektrik kabloları ve ev dekorasyon ürünlerinde kullanılmaya başlayan aluminyum, 1939-1945 dönemindeki savaş ortamında uçak sanayinden yoğun talep gelmiştir. 1960'larda aluminyum sac ve levhalar inşaat sanayiinde kullanım alanı bulurken, 1970 ve 1980'lerde ise, özellikle ABD'de kutulama piyasası aluminyuma büyük talep yaratmıştır. Yaşanan petrol krizleri sonrasında, daha hafif otomobillerin üretiminin yaygınlaşmasıyla, otomotiv sektöründe aluminyum hızla bakır, çelik ve dökme demirin yerini almaya başlamıştır. Birincil aluminyum üretimi, Bayer prosesine göre elde edilen aluminanın elektrolizi ile sıvı aluminyum üretimidir. İleri teknoloji gerektiren ve enerji tüketimi çok olan bir iş olması nedeniyle günümüzde dünyada az sayıda şirket tarafından gerçekleştirilmektedir. Tüm dünya aluminyum üretiminin % 70'i bu şirketler (UC RUSAL, ALCOA, ALCAN, CHALCO, HYDRO, BHP BILITON, DUBAL, RIO TINTO, ALBA, CENTURY ALUMINUM) tarafından kontrol edilmektedir. Birincil aluminyum üretim kapasitesi dünya genelinde yaklaşık 22 milyon ton/yıl seviyesindedir. Bununla birlikte ikincil aluminyum üretimi de önemli rakamlara ulaşmıştır. İkincil aluminyum, hurdadan elde edilen aluminyum olup, günümüzde ikincil aluminyum üretiminde, birincil aluminyum üretiminde harcanan enerjinin ancak % 5'i kadar (700-800 kwh/ton-aluminyum) enerji tüketmesinden dolayı daha düşük maliyetlerle üretilmesi nedeniyle büyük önem taşımaktadır. 1997 yılında dünya ikincil aluminyum üretiminin % 65'i ABD ve Japonya tarafından yapılmıştır. 1975-1995 döneminde birincil aluminyum üretimindeki artış yılda % 2,9 olarak gerçekleşirken, ikincil üretimdeki artış yılda % 5,1 seviyelerine ulaşmıştır. 1975-1995 döneminde toplam

aluminyum metali üretimindeki (birincil+ikincil) artış % 3,4 olarak gerçekleşmiştir. Aluminyum üretiminde, ekolojik baskıların etkisiyle, gelişmiş ülkelerde geri dönüşüm yüzdesi daha fazladır. Dünya talebinin yaklaşık % 35'i ikincil üretimle karşılanmaktadır. Ülkemizde ikincil üretim, tüketimin ancak yaklaşık % 10'una karşılık gelmektedir. Türkiye'de aluminyum sektörü ortalama % 11/yıl oranında büyümekte ve kişi başı aluminyum tüketimi 6,5 kg/yıl 'a ulaşmaktadır.

Başta ülkemizde ve dünyada aluminyuma talebin bu denli artması, fiyatlarda hızlı yükselişlere neden olmuştur. Bu durum malzemenin önemini ve beraberinde korozyona karşı koruma amacıyla gerçekleştirilen çalışmaları hızlandırmıştır. Bu konuda birçok araştırma (uygun malzeme seçimi, metalik kaplamalar, polimer kaplamalar, eloksal) yapılmaktadır (Davis, 1993; Totten ve ark., 2003; Martins ve ark, 2008; TMMOB, 2011). Bu çalışmalardan bir kısmında, malzeme korozyon ve etkilerine karşı korunurken, aluminyum yüzeyindeki yalıtkan oksit tabakasının gelişmesine bağlı olarak, iletkenlik özelliği azalmaktadır. Bu durumda malzemenin kullanım alanlarına ciddi kısıtlamalar gelmekte, doğrudan ve dolaylı kayıplar ortaya çıkmaktadır.

Bu çalışmada, aluminyum malzeme kullanımında yaşanan iletkenlik sorununun giderilmesi ve korozyon etkilerinin önlenebilmesi amaçlanmaktadır. Gerçekleştirilecek en pratik çözüm ise iletken polimer uygulamalarıdır. İletken polimerlerin en önemli özelliği sadece elektriği iletmesi değil, aynı zamanda belirli merkezleri arasında yük alış verişi yaparak redoks dengesi kurabilmesidir. Bu özelliği ile bu tür polimerler birçok metalin redoks dengeleri arasına girmekte ve metal yüzeyine kaplandığı zaman aralarında bir galvanik eşleme oluşarak, sentetik bir metal ile doğal metal arasında yük alışverişi gerçekleşebilmektedir. Bunun dışında polimer dışardan uygulanacak potansiyelle redoks dengeleri dışına kaydırılabilmekte ve polimerin indirgenmiş ya da yükseltgenmiş formunun oluşturulması sağlanabilmektedir. Metal yüzeyinde iletken polimerin denetimli bir biçimde istenilen kalınlıkta oluşturulabilmesi de ayrı bir avantajdır (Bockris, 1981; Hamid, 2000; Erbil, 2008). İletken polimerlerin başlıca özellikleri; kolay hazırlanmaları, oda sıcaklığında bile elde edilebilmeleri, korozyona karşı dayanıklı olmaları ve kendilerinin de korozif olmamalarıdır (Keleş ve ark 2009). Korozyona

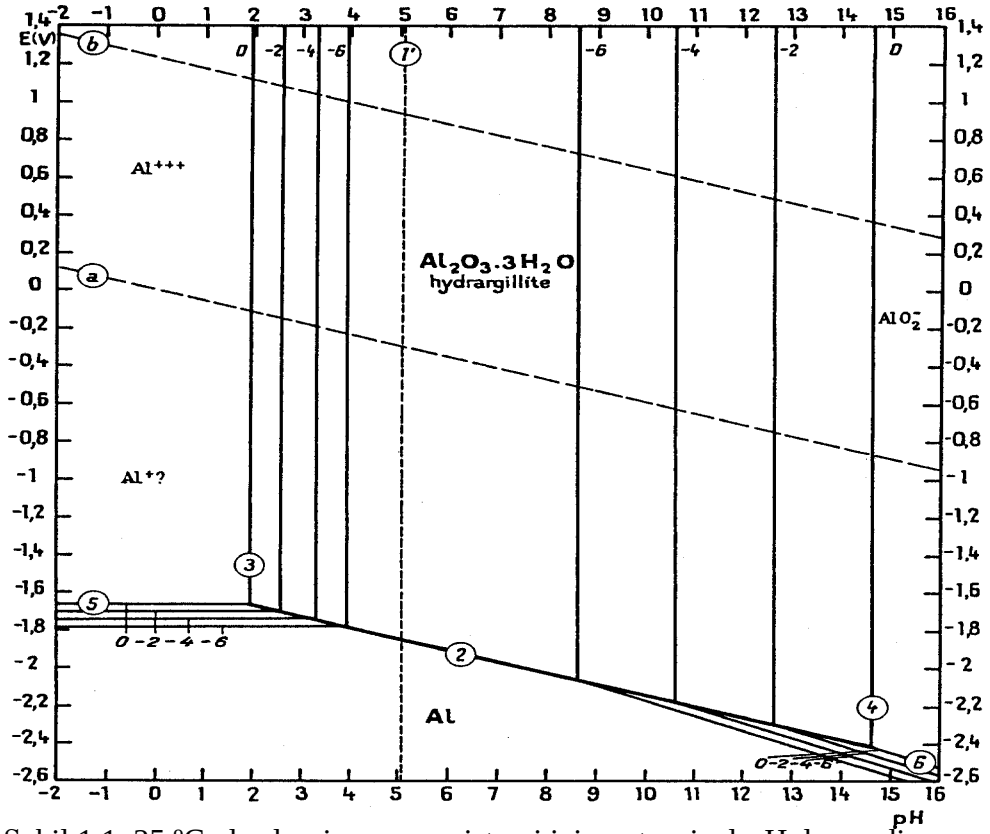
karşı koruma amaçlı olarak daha çok, demir, bakır gibi metaller ve bunların alaşımları üzerine oldukça düşük maliyetlerle, tek adımda elektrokimyasal yoldan kaplanabilmektedirler. Pirol, anilin ve bunların türevleri en çok tercih edilen monomerler arasında yer almaktadır (Tüken ve ark. 2005; Tansuğ ve ark., 2008; Özyılmaz ve ark., 2010). Bu monomerler ile sentezlenen homo ve kopolimerlerin demirli malzemelere uygulamaları ile çok sayıda çalışma gerçekleştirilmesine rağmen (Camalet ve ark., 1998; Özyılmaz ve ark., 2004; Mollahosseini ve ark., 2009; Yalçınkaya ve ark., 2010.a; Karpakam ve ark., 2011) özellikle aluminyum ve alaşımlarına yönelik çalışmalar oldukça azdır (Shabani-Nooshabadi ve ark., 2009; Balaskas ve ark., 2011; Ghoreishi ve ark., 2012). Bunun en önemli sebebi ise aluminyum yüzeyinde bulunan oksit tabakasıdır. Çünkü bu tabaka, elektropolimerizasyon işleminde aşırı gerilim oluşturarak monomerin tersinmez oksidasyonunun yani polimerizasyonun gerçekleşmesini güçleştirmektedir. Sisteme uygulanan potansiyeller arttırıldığında ise polimerin aşırı yükseltgenerek bozunması ile istenilen özelliklerde kaplamalar elde edilemeyecektir. Çalışmamızda bu sorunun giderilmesi amacıyla aluminyum yüzeyi oldukça iletken olan bakır ile kimyasal yöntemle kaplandıktan sonra elektropolimerizasyon işlemi uygulanmıştır. Çalışmada, aluminyum ve bakır kaplı aluminyum yüzeylerinde dönüşümlü voltametri tekniği ile polipirol ve poli(pirol-ko-o-anisidin) kaplamalar oluşturulmuştur. Kaplama kalınlıkları, iletkenlikleri, karakterizasyonları, morfolojileri, termal kararlılıkları ve korozyon davranışları incelenmiştir. Ayrıca kuantum hesaplama yöntemleri ile deneysel yöntemle elde edilen bulgular değerlendirilmiştir.

1.1. Aluminyum-Su Sistemi

Pourbaix tarafından oluşturulan 25 °C' de, aluminyum-su sisteminde yürüyebilecek reaksiyonlar ve bunların denge koşullarındaki potansiyel-pH ilişkileri Şekil 1.1'de verilmiştir (Pourbaix, 1974). Aluminyumun elektrokimyasal davranışı şöyle özetlenebilir;

Şekil 1.1'de görüldüğü gibi, potansiyelin yaklaşık -1,8 V (SHE)' dan daha negatif olduğu durumlarda aluminyum korozyona uğramaz. Bu bölge, aluminyumun

bağışıklık bölgesidir ve pH arttıkça daralmaktadır. Potansiyelin yaklaşık -1,8 V (SHE)'dan daha pozitif olduğu ve pH'ın 4'den küçük olduğu asidik çözeltilerde aluminyum $Al^{+3}_{(aq)}$ 'e yükseltgenerek çözünmektedir ($Al \rightarrow Al^{+3} + 3e^{-}$). Nötral ve bazik çözeltilerde yükseltgenen aluminyum yüzeyinde oksit oluşumu gerçekleşmektedir ($Al + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6H^{+} + 6e^{-}$). Aluminyumun korozyona karşı dayanıklılığını arttıran yüzey oksit tabakası iki ayrı tabakadan oluşmaktadır. Birinci tabaka yüzeye sıkıca tutunan, koruyucu bariyer tabakadır. İkinci tabaka, bariyer tabakanın üzerinde, gözenekli yapıda ve metali koruma etkinliği düşük olan poröz tabakadır. Yüzeydeki oksidin üç temel basamakta oluştuğu düşünülebilir. İlk basamakta aluminyum yüzeyinde absorpsiyon veya kemisorpsiyonla ince oksijen tabakası oluşmaktadır. İkinci basamakta; yüzeydeki oksijen (veya hidroksil) miktarı yeterli konsantrasyona ulaştığında elektron alış-verişi ile birlikte oksijen filmi, oksit filmine dönüşmeye başlamaktadır. Bu evreye oksit oluşma evresi (veya çekirdekleşme evresi) denir. Bu evrenin başlaması, yükseltgenme tepkimesi için yeterli aktivasyon enerjisinin sağlanmasıyla olmaktadır ($xAl + yH_2O \rightarrow Al_x(OH)_y^{(3x-y)+} + yH^{+}$), ($Al_6(OH)_{15}^{+3}$). Üçüncü basamak, oksit tabakasının kalınlaşmasıdır. Yüzeye taşınan maddelerin etkisi ile oksidin kalınlaşması sürer. Oluşan oksit başlangıçta amorf yapıda $Al(OH)_3$ halindedir. Zaman ve ortam koşullarına bağlı olarak kristal yapıları (rombohedral korundum veya α aluminyum oksit, hekzagonal β aluminyum oksit, kübik γ aluminyum oksit, rombohedral δ aluminyum oksit) ve içerdikleri hidratize su miktarları değişebilir. Klorür içeren ortamlarda ise, oksidin pasifliği bozulur. Klorür spesifik adsorplanabilen bir iyondur ($Al(OH)_3 + Cl^{-1} \rightarrow Al(OH)_3Cl_{(ads)}^{-1}$). Oksit tabakasında klorür konsantrasyonunun yüksek olduğu bölgelerde, diğer bölgelere göre iletkenlik arttırmaktadır, bu bölgelerde metal hızlıca çözünmekte ($AlCl_4^{-1}$) ve bunun sonucunda çukurlar oluşmaktadır (Pourbaix, 1974). Oksijen ve klorür içeren ortamlarda korozyon hızının en düşük olduğu pH aralığı 4-6,5 dolayındadır. Bu bölge aluminyumun pasiflik bölgesidir. Fakat pH'ın oldukça yüksek olduğu kuvvetli bazik çözeltilerde, $H_2AlO_3^{-1}$, AlO_2^{-1} oluşumu ile oksit çözünmektedir. Bu bölge aluminyum için alkali korozyon bölgesidir.



Şekil 1.1. 25 ºC de aluminyum-su sistemi için potansiyel-pH denge diyagramı

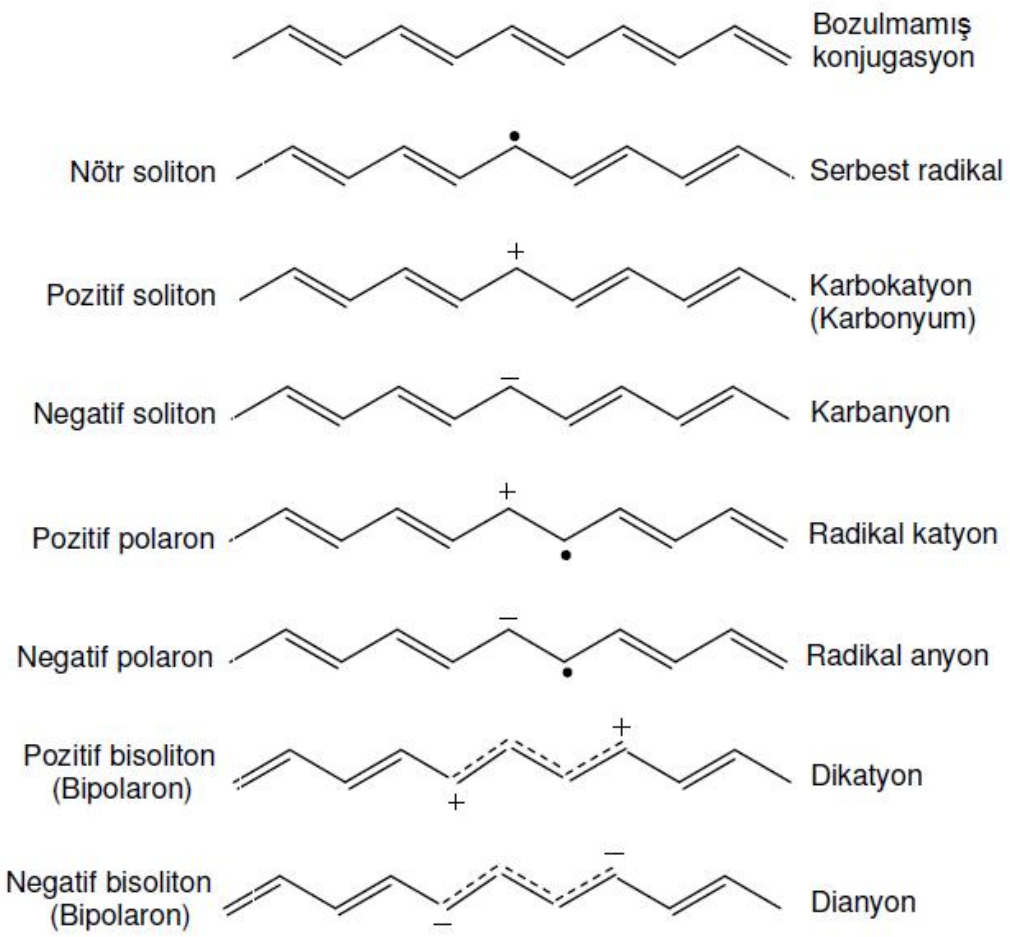
1.2. Polimerlere Genel Bakış

Polimerler, monomer olarak adlandırılan basit yapılara sahip organik moleküllerin, kovalent bağlar ile oluşturduğu makro yapılardır. Aynı tür monomerlerin birleşmesi sonucu homopolimerler, farklı tür monomerlerin birleşmesi ile de kopolimerler oluşmaktadır. 19. yüzyılın ikinci yarısından itibaren polimer konusundaki araştırmalar gelişmiş ve yeni polimer türleri geliştirilmiştir. Bu alanın öncüsü Alman kimyager Herman Stauding'dir. Stauding ilk defa polimerizasyon koşullarının polimer oluşumu üzerine etkisini tanımlamıştır. Stauding kimyanın bu alanında yaptığı çalışmalarla 1953 yılında Nobel ödülünü almıştır. Bu alanda ilk kez çalışan araştırmacılar doğal polimerleri taklit ederek sentezlere başlamışlardır. 1930 yılında Wallace Carothers naylonu sentezlemeyi başarmıştır. İkinci dünya savaşından bu yana birçok polimer laboratuarlarda üretilmiş ve ayrıca birçoğu da endüstriyel

ölçekte üretilmeye başlanmıştır. Bu durumun sonucu olarak günümüzde sayısız polimer türü geniş bir uygulama alanında çeşitli amaçlar için kullanılmaktadır.

1.3. Polimerlerin İletkenlik Teorisi

İletkenliği sağlayan ve serbest hareket eden elektronlar enerjilerine göre belirli bir enerji düzeyinde hareket ederler. İki atomlu bir molekülde atomlar bağ yaptıklarında iki farklı enerji düzeyi oluştururlar. Bu enerji düzeylerinden elektronların bulunabileceği enerji düzeyine bağ enerji düzeyi (bağ orbitali) ve elektronların bulunmadığı boş enerji düzeyine de karşı bağ enerji düzeyi (karşı bağ orbitali) denir. Bağ enerji düzeyindeki elektronlar ısı ve ışık etkisiyle yeterli enerjiyi alarak yüksek enerji seviyesinde bulunan karşı bağ enerji düzeyine çıkabilirler. Molekülün yapısındaki atom sayısı arttıkça yapıya yeni bağ ve karşı bağ enerji düzeyleri eklenir. Sonsuz sayıda atomdan oluşan moleküllerde ise, bağ ve karşı bağ enerji düzeyleri kendi içlerinde ayırt edilemeyen, sürekli görünümde olan ve band adı verilen enerji düzeylerini oluştururlar. Bağ orbitallerinin oluşturduğu banda değerlik (valans) bandı, karşı bağ orbitallerinin oluşturduğu banda ise iletkenlik bandı adı verilmektedir. Bu iki band arasındaki aralığa band aralığı (band eşiği) ve bu aralığı geçmek için gerekli olan enerjiye ise band eşik enerjisi denilmektedir. İletken polimerlerin optik absorpsiyon çalışmaları sonucunda, bu polimerlerin değerlik bandını iletkenlik bandından ayıran yasak enerji aralığının yarı iletkenlerde olduğu gibi 1,4-3,0 eV arasında olduğu anlaşılmıştır. Konjuge π bağlarına sahip bir polimerin yükseltgenmesi çift bağın açılmasına ve zincir üzerinde pozitif yüklü bir radikalin oluşumuna neden olur (Şekil 4.2). İletken polimerlerde, polimer zinciri üzerinde yer alan bu yük taşıyıcıları polaron ya da radikal katyon olarak tanımlanır. Her bir polarondan bir tane gelmek üzere iki radikalin birleşmesi yeni bir π bağı meydana getirir. Bu şekilde oluşan bipolarondaki π bağı enerjisi iki radikal katyon bağından daha kararlıdır. Hata merkezlerinde polaronun enerji düzeyleri, band aralığında simetrik olarak iletkenlik ve değerlik bandına yakın konumlarda yer alır (Şekil 4.2), (Saçak, 2004; Çiftçi, 2009).



Şekil 1.2. Doplama ile oluşan yapılar (Çiftçi, 2009)

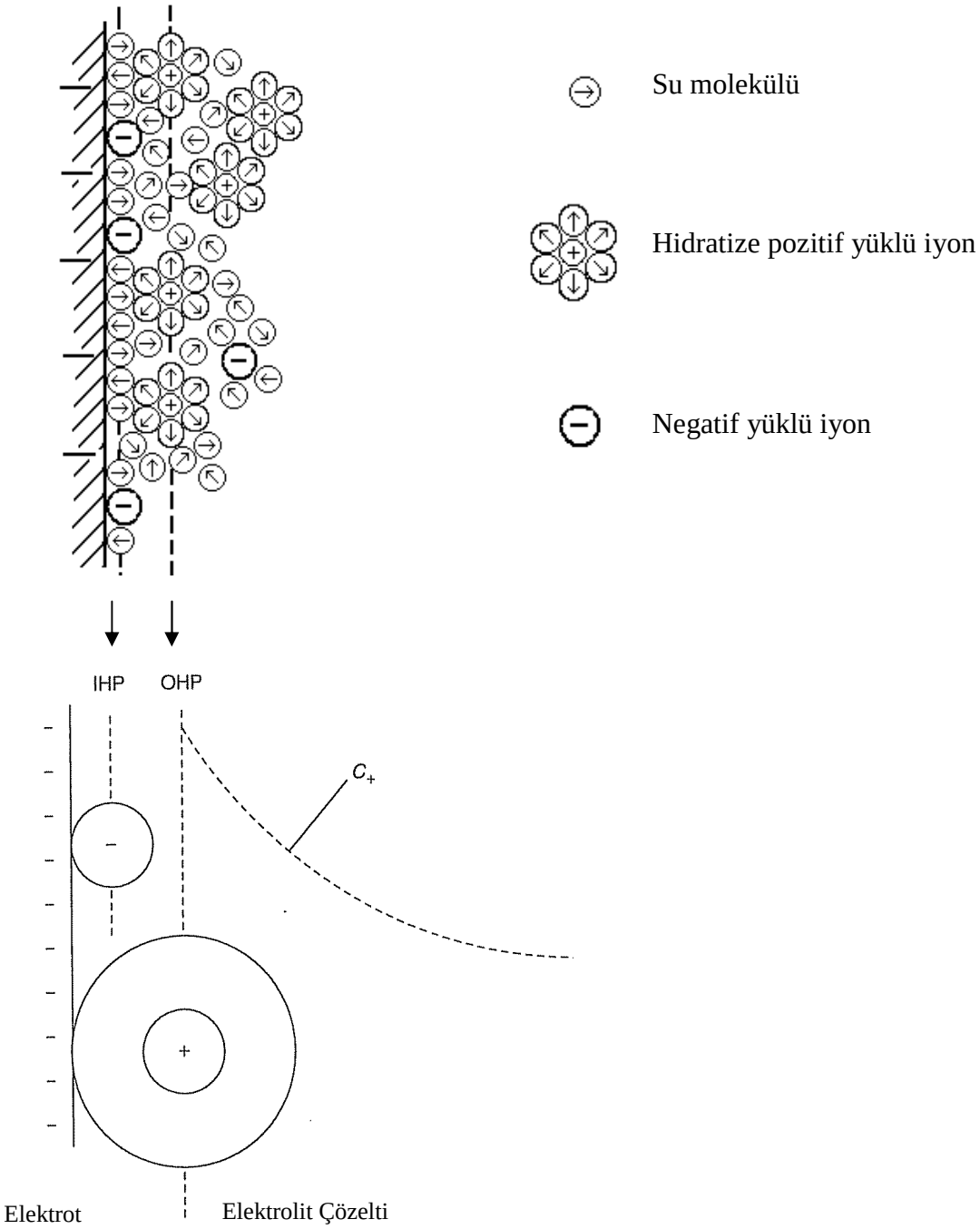
Elektriksel iletkenlik polimer zinciri içerisindeki kusurlu yerler üzerinden ilerlediği öngörülen "spinsiz iletkenlik" kavramıyla açıklanır. Bu kavrama göre; doplama ile verilen elektron, iletkenlik bandı yerine band aralığında bulunan bir ara enerji düzeyine yerleşir ve radikal-anyon oluşturur. Polaronun band aralığındaki enerji düzeyinde π bağının iki elektronuyla birlikte dışarıdan verilen tek elektron bulunur. İkinci bir elektronun polarona verilmesiyle bipolaron olarak adlandırılan dianyon oluşur (Şekil 4.2.). Bipolaron eşleşmemiş elektron içermez. Ancak, band aralığında bulunan elektronlar iletkenlik bandıyla aralarında bulunan düşük enerji düzeyini kolayca atlayarak iletkenlik bandına geçebilirler. Böylece, iletkenlik serbest elektronlara gereksinim kalmadan sağlanmış olur (Çiftçi, 2009; Özcan, 2008).

1.4. Korozyon

Korozyon, metallerin çevreleriyle kimyasal ve/veya elektrokimyasal tepkimeye girerek bozulması olayıdır. Metallerin çarpma, sürtünme, gerilme gibi fiziki nedenlerle bozulmaları ise erozyondur. Korozyon, elektriksel ara yüzeyde gerçekleşir (Şekil 1.3). Elektriksel ara yüzey terimi bir elektrolitin sınırında fazlar arasındaki bölgeyi oluşturan iyonlar, gelişigüzel yönlenmiş dipoller (su molekülleri vb.) ve elektronların sıralanışını anlatmak için kullanılır. Elektrot yüzeyinin birinci sırası su molekülleri veya bazı özel iyonlarla kaplıdır ve bu elektrotun hidrasyon tabakasıdır. Genelde anyonlar ve büyük katyonlar çözeltide hidratize halde bulunmazlar. Elektrota böyle değerek adsorplanmış iyonlara özel adsorplanmış iyonlar da denir. Elektrot yüzeyinde veya daha genel olarak bir metal yüzeyinde yürüyen olaylara yüzeyde özel adsorplanan iyonlar etki eder. Özel adsorpsiyonun büyüklüğü, çözeltideki iyonların doğası ile denetlendiği gibi, metalin doğasına ve uygulanan potansiyele de bağlıdır. İkinci sıra hidratlaşma eğilimi daha fazla olan küçük pozitif yüklü iyonlardan oluşur. Metal yüzeyine adsorplanmış iyonların merkezinden geçirilen düzleme İç Helmholtz Tabakası (IHP), hidratize iyonların merkezinden geçen düzleme ise Dış Helmholtz Tabakası (OHP) denir. Elektriksel arayüzey kendi içinde iki katmandan oluşur:

1. Metal ile Dış Helmholtz Tabakası arasında kalan yoğun elektriksel çift tabaka
2. Dış Helmholtz Tabakası ile çözelti içlerine doğru uzanan ve elektriksel yük yoğunluğu çözelti içine doğru gidildikçe azalan ve sıfıra düşen difüz tabaka.

Elektrolit çözeltideki iyon veya moleküller yoğun elektriksel çift tabakaya (elektrot ile OHP arası) difüzyonla gelerek elektrot yüzeyinde adsorplanır ve elektrokimyasal tepkimelerin meydana gelmesine neden olurlar (Bockris ve ark., 1977; Vielstich ve ark., 2003).



Şekil 1.3. Elektrot/elektrolit ara yüzeyinin şematik gösterimi. IHP: İç Helmholtz Tabakası, OHP: Dış Helmholtz Tabakası, C_+ : Spesifik adsorplanamayan pozitif yüklü iyonun derişimi (Bockris ve ark., 1977, Vielstich ve ark., 2003).

1.4.1. Korozyon Hızının Belirlenmesi

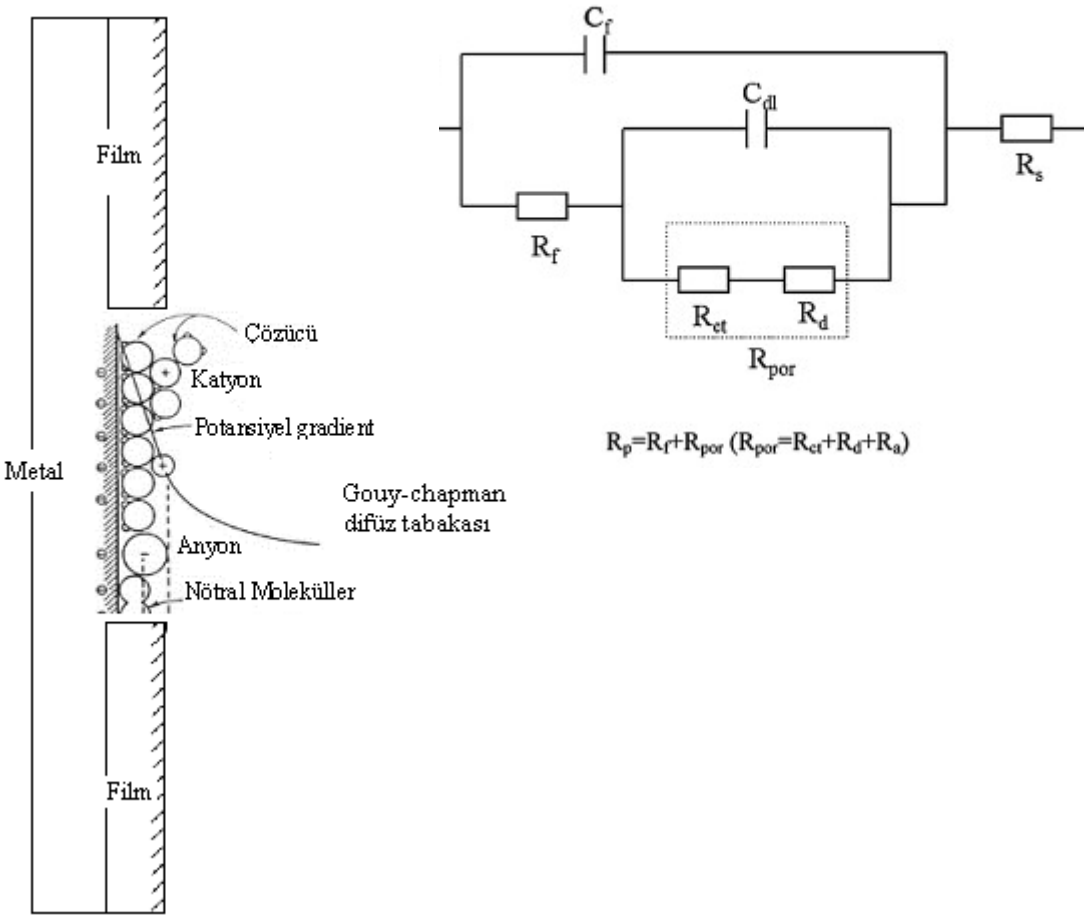
Korozyon hızı; kütle kaybı ölçümü, galvanostatik ve potansiyostatik yöntemler ile belirlenebilir. Kütle kaybı ölçümünde; korozyon hızı belirlenecek olan metal, korozif ortam içinde belli süre bekletilir, bu süre içinde meydana gelen kütle kaybı tayin edilmektedir. Galvanostatik yöntem üç elektrot ve iki elektrot yöntemi olmak üzere iki şekilde uygulanmaktadır. Üç elektrot yönteminde biri çalışma elektrodu, biri karşı elektrot ve biri de referans elektrot olmak üzere üç elektrot bulunur. İncelenmekte olan elektroda inert bir yardımcı elektrot ile anodik veya katodik yönde sabit bir dış akım uygulanır. Bu akım altında belli bir süre beklenerek elektrot potansiyeli referans elektroda karşı ölçülür. Daha sonra uygulanan akım yoğunluğu değiştirilerek elektrot potansiyeli yeniden ölçülür. İki elektrot yönteminde birbirinin aynı olan iki çalışma elektrotu kullanılır. Potansiyostatik yöntemde ise, incelenen elektrotun potansiyeli bir potansiyostat yardımı ile belli bir değerde sabit tutularak bu potansiyele karşı gelen akım yoğunluğu ölçülür. Daha sonra bir potansiyelde ölçüm tekrarlanır. Potansiyostatın görevi uygulanan dış akımı ayarlayarak elektrot potansiyelinin ölçüm süresince sabit kalmasını sağlamaktır. Elektrokimyasal tekniklerin gelişmesi ile birlikte daha yaygın olarak Tafel ekstrapolasyonu, polarizasyon direnci ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi teknikleri kullanılmaktadır (Bockris ve ark 2000).

Tafel eğrilerinin ekstrapolasyonu yöntemi, aktivasyon denetimli tepkimeler için geçerlidir. Difüzyon denetimli tepkimelerde, korozyon akımı katodik sınır akımı büyüklüğündedir. Metalin pasif olduğu koşullarda ise korozyon akımı pasiflik akımına eşittir. Bu iki durumda korozyon hızının ölçülmesi için, sırasıyla katodik sınır akımının ya da pasiflik akımının ölçülmesi yeterlidir (Üneri, 1998).

Polarizasyon direnci ölçümlerinde, korozyon potansiyelinin ± 10 mV civarında, uygulanan aşırı gerilim ve akım yoğunluğu arasında lineer değişimin gözlendiği bölgenin eğimi ($R_p = \Delta E / \Delta i$) polarizasyon direncini verir. Deneysel olarak tayin edilen bu direnç korozyon hızının hesaplanmasında kullanılabilir.

Korozyon hızı belirleme yöntemlerinden birisi de elektrodun yüzey yapısını bozmayan elektrokimyasal bir teknik olan elektrokimyasal impedans

spektroskopisidir. Yüksek dirençli ortamlarda da ölçme yapılabilmesi, diğer yöntemlere göre bir üstünlük sağlamaktadır. Yöntem, metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan çift tabakanın uygulanan alternatif akım impedansının ölçülmesine dayanmaktadır (Şekil 1.4). Elektrot yüzeyine değişik frekans aralığında küçük genlikli, düşük frekanslı alternatif akım belli sürelerde uygulanmaktadır.



Şekil 1.4. İmpedans eğrilerinin şematik yaklaşımı (Erbil, 1987; Kelly ve ark., 2003)

Bu yöntem ile belirlenen direnç polarizasyon direnci (R_p) olup, buna ilave olarak yük transfer direnci (R_{ct}), yüzeydeki kaplama veya film direnci (R_f) ve iyon difüzyonuna karşı gösterilen dirençler ile ilgili bilgi edinilebilmektedir (Bockris, 2000; Kelly ve ark., 2003). Metal /çözelti ara yüzeyi Şekil 1.4'de görüldüğü gibi tasarlanabilir (Erbil, 1987; Kelly ve ark., 2003). Metal /çözelti ara yüzeyi ile çift tabaka bölgesinin sınırı (OHP) metalin yüzeyinden yaklaşık 10^{-9} - 10^{-8}m uzaklıktadır.

Metal çözelti arasında elektron alışverişi bu bölgede gerçekleşmektedir. Yüzeyde birikinti olan sistemlerde OHP ve difüz tabaka birbirinden ayrılmamakta ve bir yarım elips oluşmaktadır. Burada ölçülen direnç yük transfer direnci ve OHP ile Lugin kapileri arasında oluşan difüz tabaka direncini içine alan polarizasyon direnci olarak verilebilir. Yani $R_p=R_{ct}+R_d$ olmalıdır. Yük transfer direnci polarizasyon direncinin bir kısmını karşılamaktadır (Erbil, 1987; Kelly ve ark., 2003; Solmaz ve ark., 2009; Özcan, 2012).

1.5. Kuantum Hesaplamalar

Uzun uygulama zamanı, işgücü, kimyasal malzeme vb. tüketilerek gerçekleştirilen deneysel çalışmaların daha kısa sürelerde, düşük enerji, işgücü ve maliyetle, sapma/ hatalardan azaltılmış olarak gerçekleştirilebilmesi araştırmacıların ortak hedefleri arasındadır. Bilişim teknolojisi ve bilgisayarların hayatımızın bir parçası olmasından dolayı teorik araştırmalar ve bilgisayar destekli programların gelişimi hız kazanmıştır. Özellikle zaman ve güvenilirlik açısından üstünlükleri göz önüne alınarak, deneysel çalışmaların bilgisayar destekli yazılımlar ile irdelenmesine önem verilmiştir. Her gün geliştirilen yeni yöntemler ile bu hesaplamalar deneysel yöntemi izlemede, test etmede ve hatta deneysel yöntemi doğrulamada kullanılmaya başlanmıştır. Bu nedenledir ki, son yıllarda polimerizasyonda monomer seçimi ve organik moleküllerin korozyona karşı inhibisyon etkilerini test etmede kuantum kimyası yöntemlerinden yararlanılmaya başlanarak, bu tür çalışmaların sayısında artış gözlenmiştir. Böylelikle, hesaplamaya dayalı kimya, kimyanın son on yıldan bu yana gelişen yeni bir alanı olmuştur. Bilgisayarlar, moleküler özellikleri hesaplamada, deneysel sonuçların kalitesine ulaşan ve hatta bazen aşan güvenilirlikte, yeterince güçlü hale gelmişlerdir. Eğer etkili kullanılırsa, bilgisayar destekli kimya, deneysel kimyacıların ellerinde önemli bir araç olabilir.

Birbirleriyle çok yakın ilişkili olmalarına rağmen bu araçları moleküler modelleme ve bilgi idaresi başlıkları altında iki sınıfa ayırmak mümkündür. Moleküler modelleme; moleküllerin özelliklerini tahmin etmede ve yorumlamada

kullanılabilecek matematiksel modeller geliştirmedir. Bilgi idaresi ise hesaplama sonucunda elde edilen bilginin ele alınması ve analiz edilmesidir.

1.5.1. Moleküler Modelleme

Moleküler modelleme teknikleri üç temel kısımdan oluşmaktadır; ab initio elektronik yapı yöntemleri, moleküler mekanik (MM) yöntemler ve yarı deneysel yöntemler. Her bir yöntemin avantaj ve dezavantajları mevcuttur. Bu nedenle kullanım alanlarına uygun seçimler yapılmalıdır.

Ab initio elektronik yapı yöntemleri; kuantum mekaniğine dayanır, bu yöntemler ile molekül yapısı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilir; bir tepkime mekanizması tam olarak modellenebilir. Hesaplama süresi moleküler mekanik yöntemlere göre daha uzundur. GAUSSIAN, GAMESS HYPERCHEM, CACHE vb. ab initio yöntemlerinin kullanıldığı bazı programlardır. Ab initio latince "başlangıçtan itibaren" anlamına gelir. Bu yöntem MM ve yarı denel yöntemlerden farklıdır, deneysel parametre kullanılmaz. Ab initio hesaplamalarında iki farklı matematiksel yaklaşım kullanılır; Hartree-Fock Self Consistent Field (HF-SCF) ve Density Functional Theory (DFT). HF modelinde, elektron-elektron etkileşimleri için ortalama bir potansiyel temel alınır. Bu yaklaşım, molekül frekanslarının hesaplanması ve molekül geometrisinin tayini için uygundur. DFT modelinde, molekül dalga fonksiyonları yerine, elektron ihtimaliyet yoğunluğu hesaplanır, molekül özelliklerinin tayininde çok daha doğru sonuçlar verir (Karacan, 2009).

Yöntemin en büyük dezavantajı ise çok güçlü bilgisayar kaynaklarına ihtiyaç vardır. Büyük moleküller (10-30 atom) üzerinde uygun hesaplamalar sadece düşük baz setli temel teoriyi (HF) kullanarak mümkün olabilir. Çok daha büyük sistemler (50 atom ve üzeri) için uygun sonuçlar ise çok uzun işlem sürelerinde elde edilebilir (Gece, 2010).

Moleküler mekanik (MM) yöntemleri; bir kimyasal sistemde atomlar arasındaki etkileşmeleri klasik mekanik kuralları ile tanımlar. MM, bir molekülü elastik bağlarla birbirine tutulmuş bir atomlar grubu şeklinde temsil eden bir klasik mekaniksel modeldir. Moleküler mekanik bağlara bağ açılarında çekebilen,

sıkıştırılabilen, bükülebilen ve bükülme açılarında ileri geri hareket edebilen yaylar şeklinde bakar. Bağ yapmayan atomlar arasındaki etkileşimler de ayrıca dikkate alınır. Bütün bu kuvvetlerin toplamı molekülün "kuvvet alanı" olarak adlandırılır. Bir moleküler mekanik kuvvet alanı, birkaç molekül ile kıyaslanarak oluşturulur ve parametize edilir. Bu kuvvet alanı, daha sonra kendisi için parametize edilen benzer başka moleküller için de kullanılabilir. Bir moleküler mekanik hesaplaması yapmak için, bir kuvvet alanı seçilmeli ve uygun moleküler yapı değerleri (doğal bağ uzunlukları, açıları, vb.) ayarlanmalıdır. Sonra bu yapı, gerilim enerjisini düşürmek ve enerjiyi tüm moleküle dağıtmak için azar azar yapısı değiştirilerek optimize edilmelidir. Bu azaltma işlemi benzer molekül üzerinde yapılan kuantum mekaniksel bir hesaplamadan daha hızlıdır. Bir kuvvet alanı mevcut olan moleküllerin oluşum ısılarını ve geometrilerini tahmin etmede, moleküler mekanik kullanışlı bir araçtır. Ancak moleküler mekaniğin iki dezavantajı vardır. Birincisi, kuvvet alanlarının bilinen, benzer moleküllerin özelliklerine bağlı kalışıdır. Eğer yeni çeşit bir molekülün özellikleri inceleniyorsa, o molekül için uygun bir kuvvet alanı muhtemelen mevcut olmayacaktır. İkincisi; moleküler mekanik, molekülleri bir yaylar grubu olarak ele aldığından, moleküllerin dipol momentler ve spektroskopi gibi elektronik özelliklerini tahmin etmede kullanılamaz. Bu yöntemle elektronik yapıya bağlı olan özellikler elde edilemez.

Yarı deneysel yöntemler; ab initio ve MM yöntemleri arasında yer alır ve kuantum mekaniğini kullanır. Bu yöntemlerde, molekül özelliklerin deneysel değerlere yakın sonuçlar vereceği parametreler mevcuttur. Schrödinger eşitliğinin yaklaşık çözümünü elde etmek için o sisteme uygun parametrelerin kullanılması gerekir. Etkileşim integralleri için yaklaşık fonksiyonların kullanılmasıyla hesaplama süresi ab initio yöntemlerinden çok daha kısadır. Yarı denel bazı yöntemler şunlardır: CNDO, INDO, MINDO, ZINDO, AM1(Austin Model), PM3 (Parametric Method). Bu yöntemleri yapısında bulunduran paket programlarından bazıları MOPAC, AMPAC, HYPERCHEM vb. dir (Karacan, 2009).

1.5.2. Kuantum Mekaniği

Bir molekülün elektronik yapısının kuantum mekaniksel bir modelini yapmak için Schrödinger denklemi çözülmelidir.

$H\psi = E\psi$

Hamilton işlemcisi (H), atomdaki ya da moleküldeki çekirdeklerin ve elektronların kinetik ve potansiyel enerjilerine bağlıdır. Dalga fonksiyonu, ψ, moleküldeki farklı yerdeki elektronları bulma olasılığı hakkında bilgi sağlar. Enerji (E), elektronik spektroskopiyi yorumlamada kullanılabilecek özel elektronların enerjileriyle ilişkilidir. Schrödinger denklemini çözmek çok zor bir sorundur bu nedenle; yaklaştırmalar yapılmadan çözülemez. Born-Oppenheimer yaklaşımı ile bağımsız elektron yaklaşımı olmak üzere iki çeşit yaklaştırmalar vardır (Cebe, 1991).

Born-Oppenheimer yaklaşımında, çekirdeklerin pozisyonları, çekirdekler arası uzaklıkların değişmez kalması için, sabit olacak şekilde alınır. Bu anlamlı bir yaklaşımdır çünkü hafif elektronlara kıyasla ağır çekirdekler temelde hareketsizdirler. İlk önce bir molekül için bir geometri (sabit çekirdekler arası uzaklıklarla) seçilir ve o geometri için Schrödinger denklemi çözülür. Sonra geometri biraz değiştirilir ve denklem tekrar çözülür. Bu işlem, en düşük enerjili uygun bir geometri bulana dek sürdürülür.

Genelde yapılan yaklaşımda (bağımsız elektron yaklaşımı) dalga fonksiyonu, R, tek-elektronlu fonksiyonların bir sonucu şeklinde yazılabilir. Tek-elektronlu dalga fonksiyonları “moleküler orbitaller” olarak adlandırılır. Her moleküler orbital, molekülü oluşturan atomların atomik orbitallerinin bir kombinasyonu şeklinde ifade edilir. Bu yöntem, Atomik Orbitallerin Lineer Kombinasyonu-Moleküler Orbital Teorisi (LCAO-MO) olarak adlandırılır (Tansuğ, 2008).

1.5.3. Schrödinger Denkleminin Çözümleri

Schrödinger denklemi ikinci dereceden bir diferansiyel denklemdir (Gribbin, 1984; Cebe, 1991; Magnasco, 2007).

$$-\frac{\mathbf{h}^2\partial^2\Psi(x)}{2m\partial x^2}+V(x)y\ (x)=E\Psi(x) \qquad (1.1.)$$

ϕ_1(x) ve ϕ_2(x) gibi iki bağımsız çözüme ulaşabilir.

$$\Psi(x)=Af_1(x)+Bf_2(x) \qquad (1.2.)$$

A ve B Ψ (x) ve Ψ*(x) sınır şartları ile tayin edilir.
Uygun çözümler için Ψ (x) ve Ψ*(x)'ın sürekli fonksiyonlar olması gerekir.
Serbest parçacık $V(x)$ =0

$$-\frac{\mathbf{h}^2\partial^2\Psi(x)}{2m\partial x^2}=E\Psi(x) \qquad (1.3.)$$

$$E=\frac{\mathbf{h}^2k^2}{2m} \qquad (1.4.)$$

$$V(x)=0,\ E=\frac{p^2}{2m} \qquad p^2=\mathbf{h}^2k^2 \qquad p=\mathbf{h}k \qquad (1.5.)$$

de Broglie $p=\frac{h}{l}$ $\qquad k=\frac{2p}{l}$ (1.6.)

Dalga denklemi çözümleri;

$$\Psi(x)=A\cos(kx)+B\sin(kx) \text{ olan } \frac{\partial^2\Psi(x)}{\partial x^2}=-k^2\Psi(x) \text{ haline gelir.} \qquad (1.7.)$$

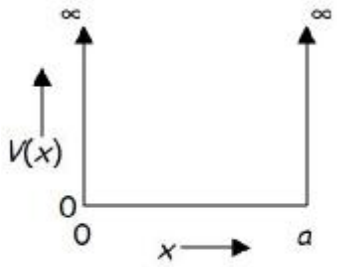
Serbest parçacık için sınır şartı yoktur, herhangi bir A ve B değeri mümkündür.

Sonuç olarak herhangi bir dalga boyu, dalga vektörü, momentum ve enerjide herhangi bir dalgasal çözüm (hareketli veya durgun dalga) mümkündür.

Bir kutu içinde parçacık;

$V(x) = \infty$ (x<0, x>a) (1.8.)

$V(x) = 0$ (0≤x≤a) (1.9.)



Herhangi bir yerde $V(x) = \infty$ olan parçacık olamaz; Ψ(x<0, x>a)=0 (1.10.)

(0≤x≤a) için serbest parçacığa ait Schrödinger denklemi;

$$-\frac{\mathbf{h}^2\partial^2\Psi(x)}{2m\partial x^2} = E\Psi(x)\,,\ E = \frac{\mathbf{h}^2k^2}{2m}$$ kullanılarak $$\frac{\partial^2\Psi(x)}{\partial x^2} = -k^2\Psi(x)$$ olur. (1.11.)

Ancak bu kez sınır şartı vardır; Ψ(x)'in sürekliliği,

Ψ(0) = Ψ(a) = 0 (1.12.)

Ψ(0) = $A\,cos\,(0) + B\,sin\,(0) = 0$; $A = 0$ (1.13.)

Ψ(a) = $B\,sin$ (ka) = 0; B =0 alınamaz çünkü bu parçacığın hiçbir yerde olmadığı anlamına gelir. (1.14.)

sin (ka) = 0 olmalıdır. ka = nπ, n=1,2,3,… (1.15.)

Sonuçta Schrödinger denkleminin çözümleri;

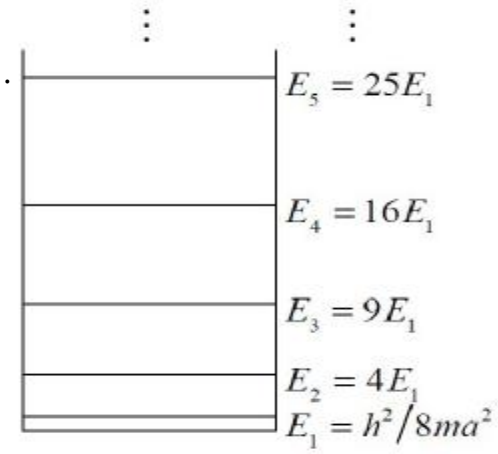
Ψ (0≤x≤a) = $B\,sin$ (nπx/a) n=1,2,3,… olur. (1.16.)

Bu çözümler;

$$E = \frac{\mathbf{h}^2 k^2}{2m} \Rightarrow E_n = \frac{n^2 h^2}{8ma} \qquad (1.17.)$$

enerjisine sahip farklı kararlı durumları (zamandan bağımsız veya durağan) ifade eder. Burada enerji, sayısal olarak ifade edilmektedir ve haller, bir tamsayı olan n kuantum sayısı ile gösterilir. Durağan hal özellikleri;

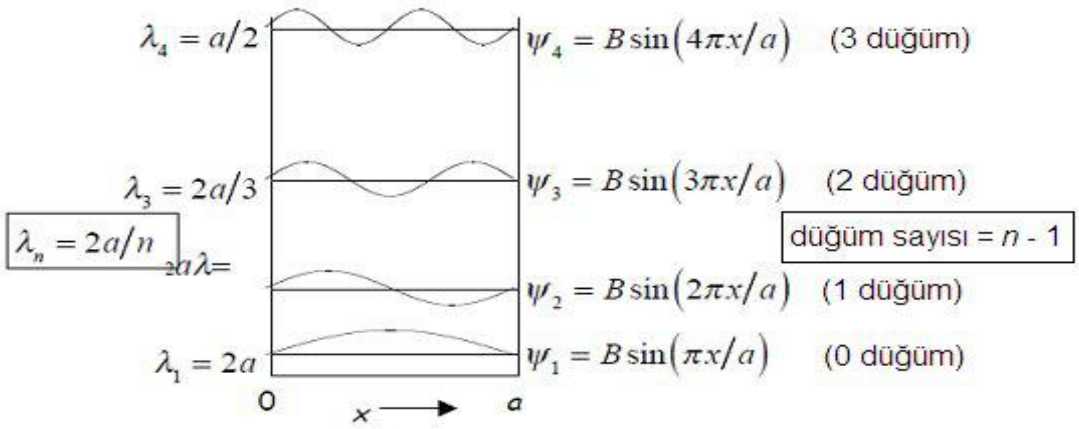
a) Birbirini izleyen hâller arasındaki enerji aralığı, n arttıkça giderek büyür. (1.18.)



$$E_{n+1} - E_n = \left[(n+1)^2 - n^2 \right] \frac{h^2}{8ma^2}$$

$$\boxed{E_{n+1} - E_n = (2n+1) E_1}$$

b) Ψ(x) dalga fonksiyonu, birbirini izleyen her hal için bir artan sayıda düğüme sahip sinüzoidaldir. (1.19.)



c) Kutu boyutu azaldıkça enerji aralıkları artar.

$$E \propto \frac{1}{a^2} \qquad (1.20.)$$

(Gribbin, 1984; Cebe, 1991; Magnasco, 2007).

1.5.4. Polimer ve Kuantumsal Yaklaşım

Polimerlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, yapılarına ve kimyasal karakterlerine bağlı olarak değişim göstermektedir. Deneysel ve teorik olarak gerçekleştirilen birçok çalışmada iletken polimer filmlerinin korozif ortamla metal arasında yalnızca fiziksel bir bariyer oluşturmadığı, aynı zamanda anodik koruma sağladığı gözlenmiştir. İletken polimer uygulamalarında korozyondan korunmanın derecesi hem metal yüzeyindeki filmlerin yapısına hem de elektronik özelliklerine bağlıdır. Ayrıca polimer yapısında bulunan adsorpsiyon merkezi olarak kabul edilen N,O,S,P gibi atomlar, ikili yada üçlü bağlara bağlıdır (Gece, 2010). Bu merkezler teorik hesaplamalar ile belirlenerek adsorpsiyon ve polimerizasyon hakkında geniş bilgilere ulaşılabilir. Belirlenen Mulliken yükleri, HOMO ve LUMO orbitallerinin şekilleri, molekülün dipol momenti bu konuda aydınlatıcı olabilir. Bu nedenle gerçekleştirilen deneysel çalışmaların kuantum hesapları ile irdelenmesinde oldukça fayda vardır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

J.L. Camalet ve ark (1998), tarafından yumuşak çelik yüzeyinde polianilin (PANI) elektrokimyasal sentezi p-toluen sülfonik asit çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. Kaplama UV-Vis, IR ve XPS ile karakterize edilmiştir. Ayrıca GPC ve MALDI analizleri ile PANI'in ortalama mol kütlesi 24400 g mol^{-1} olarak belirlenmiştir. 0,1 M HCl + 0,4 M NaCl çözeltisinde gerçekleştirilen korozyon testleri sonunda, işlem görmemiş ve PANI kaplı yumuşak çelik elektrotların korozyon akım değerlerinin sırasıyla; 1,30 mA cm^{-2} ve 0,15 mA cm^{-2} olduğu belirlenmiştir.

V. Johnston Gelling ve ark (2001), tarafından 2024 aluminyum alaşım yüzeyinde iki katmandan oluşan organik kaplamalar oluşturulmuştur. Birinci katman 2-3 μm kalınlığında poli(3-oktil pirol) (POP) ve poli(3- oktadesil pirol) (PODP), ikinci katman 20 μm kalınlığında poliüretan kaplamadır. POP ve PODP galvanostatik yöntemle 1 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda, % 80 CCl_4 ve % 20 CH_2Cl_2 de monomer derişimi 0,1 M olacak şekilde 0,1 M tetrabütil amonyum perklorat ve 0,025 M tetrabütil amonyum p-toluen sülfonat karışımı kullanılarak hazırlanmıştır. POP ve PODP kaplamaların dört nokta temaslı iletkenlik ölçme yöntemi ile belirlenen iletkenlik değerleri sırasıyla; 5 x 10^{-3} ve 30 S cm^{-1} dir. Kaplamaların korozyon dayanımları Harrison çözeltisinde (% 0,35 $(NH_4)_2SO_4$, % 0,05 NaCl) EIS ve polarizasyon eğrileri ile incelenmiştir. 600 günü aşan bekleme sürelerinde dahi çoklu kaplama 2024 aluminyumun etkin bir şekilde korunmasını sağlamıştır. POP ile oluşturulan birincil katmanın PODP'ye kıyasla daha etkin koruma sağladığı belirlenmiştir.

S.S. Pandey ve ark (2003), paslanmaz çelik (SS) elektrot yüzeyinde, polipirol, polianisidin ve poli(pirol-ko-o-anisidin), kaplamalar fenol sulfonik asitli ortamda galvanostatik yöntemle sentezlenmiştir. Oluşturulan polimer kaplamaların karakterizasyonu UV-vis, dönüşümlü voltametri ve elektriksel iletkenlik ölçümleri ile gerçekleştirilmiştir. İletkenlik ölçümleri dört nokta temaslı iletkenlik ölçer ile belirlenmiştir. Polimer örneklerinin elektromekanik deformasyon (ECMD) çalışmaları yapılmıştır. Polipirol düşük pH'larda ECMD'ye karşı dayanım

gösterirken, polianisidin ve poli(pirol-ko-o-anisidin) bozunmuştur. Fakat NaCl çözeltisinde hem poli(pirol-ko-o-anisidin) hem de polipirol kaplı elektrotlar aynı dayanımları göstermektedir.

A.T. Özyılmaz (2004) (Danışman: B. Yazıcı), paslanmaz ve yumuşak çelik (4 farklı kimyasal bileşimdeki çelik örnekleri) yüzeylerinde, okzalik asit çözeltisinde, potansiyodinamik, potansiyostatik ve galvanostatik teknikler kullanarak, polianilin (PANI) kaplama gerçekleştirilmiştir. Potansiyodinamik teknikle elde edilen kaplamaların performansının daha üstün olduğu saptanmıştır. Ayrıca yumuşak çelik yüzeyinde p-toluen sülfonik asit çözeltisi kullanılarak potansiyodinamik yöntemle PANI kaplama elde edilmiştir. Kaplamaların korozyon dayanımları HCl ve H_2SO_4 çözeltilerinde incelenmiştir. EIS ve lineer polarizasyon direnci ölçümleri sonuçlarına göre; yumuşak çelik elektrot yüzeylerinde sentezlenen polianilin kaplamaların korozyon dirençlerinin, paslanmaz çelik elektrotlara göre oldukça düşük olduğu belirlenmiştir. Paslanmaz çelik elektrotların korozyon dayanımı, PANI'nin katalitik etkisi ile oluşan oksit tabakası ile ilişkilendirilmiştir.

T. Tüken ve ark (2004.a), yumuşak çelik üzerinde politiyofenin elektrokimyasal olarak sentezlenmesi amaçlanmıştır. Fakat polimerizasyonun gerçekleştiği koşullarda metal pasifleştirilemediğinden dolayı birincil kaplama uygulanarak metal pasifleştirilmiştir. Bu amaçla 0,3 M okzalik asit çözeltisine 0,1 M pirol ilave edilmiş ve CV tekniği kullanılarak MS yüzeyinde ince polipirol (PPy) filmi oluşturulmuştur. MS/PPy elektrot $LiClO_4$ içeren asetoniril (ACN) + 0,1M tiyofen çözeltisinde politiyofen (PTh) ile kaplanmıştır. Elde edilen MS/PPy ve MS/PPy/PTh elektrotların %3,5 NaCl çözeltisindeki korozyon davranışları incelenmiştir. Çıplak MS elektrota kıyasla her iki elektrotun da açık devre potansiyelleri (E_{ocp}) değerlerinin soy potansiyellere kaydığı gözlenmiştir. MS/PPy/PTh kaplamanın E_{ocp} değerinin 220 saat sonunda -0,520 V olduğu gözlenmiştir. Elde edilen anodik polarizasyon eğrilerinde MS/PPy/PTh kaplamanın, çıplak MS elektrota kıyasla akım değerlerini 10^2 kat azalttığı gözlenmiştir. İmpedans ölçümlerinden % E değerleri belirlenmiştir ve 220 saat sonunda MS/PPy/PTh elektrotun % 98,2 etkinlik gösterdiği saptanmıştır.

T. Tüken ve ark (2004.b), tarafından politiyofenin (PTh) bakır üzerine elektrokimyasal yöntemle sentezi $LiClO_4$ içeren ACN ortamında çalışılmıştır. Fakat bakır yüzeyinde tiyofenin elektrooksidasyonu doğrudan gerçekleştirilememiştir. Monomerin tersinmez olarak gerçekleşen oksidasyonuyla polimer oluşmakta ancak tiyofenin oksidasyon potansiyelinde bakır elektrot yüzeyinde pasiflik sağlanamadığından, PTh filmi geliştirilememektedir. Bu nedenle önce bakır yüzeyinde, 0,3 M okzalik asit ortamında 0,1 M pirol içeren çözeltide elektrokimyasal yöntemle polipirol filmi oluşturulmuştur. Böylece tiyofenin polimerizasyonunun gerçekleştirilebilmesi için bakır yüzeyinde pasiflik sağlanmıştır. Ardından Cu/PPy elektrot $LiClO_4$ + ACN ortamında 0,1 M tiyofen içeren çözeltide dönüşümlü voltametri (CV) tekniğinden yararlanılarak Cu/PPy/PTh oluşturulmuştur. Elde edilen çoklu kaplamanın korozyon dayanımı %3,5 NaCl çözeltisinde incelenmiştir. Cu/PPy/PTh ve Cu elektrotların E_{ocp} değerlerinin zamanla değişimi belirlenmiştir (+0,360 V Cu/PPy/PTh ; -0,100 V Cu ; başlangıç koşulları) 220 saat bekleme süresinin ardından Cu/PPy/PTh elektrota ait Eocp değerinin -0,030 V olduğu belirlenmiştir. Ayrıca elde edilen anodik polarizasyon eğrilerinde akım değerleri çıplak Cu elektrota kıyasla yaklaşık 10 kat azalmaktadır. Farklı bekleme sürelerinde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri değerlendirildiğinde; PPy/PTh filminin bariyer özellik göstermesi nedeniyle, korozif ortama rağmen bakır elektrotun korozyon dayanımını arttırdığı gözlenmiştir.

T. Tüken ve ark (2004.c), yumuşak çelik üzerine elektrokimyasal yöntemle polipirol (PPy) filmi oluşturulduktan sonra üzerine polifenol (PPhe) kaplama gerçekleştirilmiştir. Elde edilen çoklu kaplamanın ve polipirol kaplamanın 0,05 M H_2SO_4 çözeltisindeki korozyon dayanımı incelenmiştir. MS, MS/PPy ve MS/PPy/PPhe elektrotların 2,5 saat sonunda 0,05M H_2SO_4 çözeltisindeki E_{ocp} değerleri sırasıyla; -0,514 V; 0,216 V; 0,256 V olarak belirlenirken polimer kaplamanın zamanla su tutmasından dolayı deformasyonu gerçekleşmiştir ve E_{ocp} değerleri -0,495 V (MS/PPy 72saat); -0,473 V (MS/PPy/PPhe 340 saat) olarak gözlenmiştir. Elde edilen impedans ölçümlerinden % E değerleri belirlenmiştir. MS/PPy/PPhe elektrotun 340 saat sonundaki % E değeri 98,3 olarak belirlenmiştir. Gerçekleştirilen çoklu kaplamanın tekli PPy kaplamaya kıyasla çok daha koruyucu

nitelikte olduğu saptanmıştır. PPy üzerine gerçekleştirilen PPhe filmi poroziteyi azaltmıştır, elektrolitin filmdeki porlara hareketini zorlaştırmıştır, aynı zamanda anodik koruma etkisi ile metali korumuştur.

K. Karacif (2005)'in yaptığı çalışmada alüminyum yüzeyinde iletken polimer (polianilin) kaplamanın elektrokimyasal olarak oluşturulması amaçlanmıştır. Polianilin kaplama, potansiyel taraması yöntemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen polianilin kaplamanın korozyon dayanımı, 0,1 M NaCl çözeltisinde, açık devre potansiyeli, akım yoğunluğu-potansiyel eğrileri ve impedans ölçümleri ile belirlenmiştir. Polianilin kaplama -alüminyum arayüzeyi optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Polianilin kaplamanın korozyon dayanımı, kromatlanmış alüminyum ve kaplama yapılmayan alüminyum ile karşılaştırıldığında; polianilin kaplamanın alüminyumun korozyon direncini arttırdığı belirlenmiştir.

T. Tüken ve ark. (2005), nikel kaplı yumuşak çelik elektrot yüzeyinde politiyofenin elektrokimyasal yöntemle sentezi amaçlanmıştır. Yumuşak çelik üzerine galvanostatik yöntem kullanılarak 1 μm kalınlığında Ni kaplama gerçekleştirilmiştir. Ni kaplamanın üzerine politiyofen kaplama yapılarak korozyon dayanımı incelenmiştir. Tiyofen polimerizasyonu 0,15 M $LiClO_4$ + ACN ortamında 0,1 M monomer içeren çözeltide gerçekleştirilmiştir. 1,70 V'da monomer oksidasyonu gözlenmiştir. MS/Ni yüzeyinde 0,970 μm kalınlığında PTh filmi oluşturulmuştur. MS; MS/Ni; MS/Ni/PTh elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen anodik polarizasyon eğrilerinde MS/Ni elekrotun MS elektrota kıyasla daha soy korozyon potansiyeline sahip olduğu yüzeyindeki NiO sayesinde elektrotun korozyon dayanımının arttığı gözlenmştir. MS/Ni/PTh elektrot için yapılan kıyaslamada polimer filmin anodik koruma etkisi nedeniyle korozyon dayanımının MS ve MS/Ni elektrota göre çok daha iyi olduğu gözlenmiştir (%E 98,5 MS/Ni 96 saat; %E 99,4 MS/Ni /PTh 194 saat).

C. Ocampo ve ark. (2005), farklı boyar maddelere politiyofen katkılar ilave ederek çelik yüzeyine uygulanmış ve bu elektrotların deniz atmosferindeki korozyon dayanımı belirlenmiştir. Politiyofen katkılı ve katkısız boyar maddelerin karakterizasyonu, viskozite ölçümleri, FTIR ve termal analizler uygulanarak belirlenmiştir. Epoksi bazlı boyar maddelere ağırlıkça % 0,2 olarak ilave edilen

poli(3-dekltiltiyofen-2,5 diyl)'in çeliğin korozyon dayanımını arttırdığı gözlenmiştir. Ayrıca 30 gün boyunca NaCl çözeltisine daldırılan modifiye elektrotlara ait SEM görüntülerinde başlangıç koşullarına kıyasla deformasyon gözlenmemektedir. Elde edilen modifiye epoksi boyaların bariyer özellik gösterdiği saptanmıştır.

A.T. Özyılmaz ve ark. (2005), nikel kaplı bakır elektrot yüzeyinde polianilinin (PANI) elekrokimyasal sentezi gerçekleştirilerek, korozyon dayanımı elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve anodik polarizasyon eğrileri yardımıyla belirlenmiştir. Bakır üzerine galvanostatik yöntem kullanılarak 1 µm kalınlığında Ni kaplama yapılmıştır. Anilin polimerizasyonu 0,3 M okzalik asitte 0,1 M monomer içeren çözeltide gerçekleştirilmiştir. 0,950 V'da monomer oksidasyonu gözlenmiştir. Cu/Ni/PANI, Cu/Ni, Cu elektrotların % 3,5 NaCl'de elde edilen anodik polarizasyon eğrilerinde Cu/Ni elektrotun Cu elektrota kıyasla daha soy korozyon potansiyeline sahip olduğu, yüzeyindeki nikel oksitlerin korozyon dayanımını arttırdığı gözlenmiştir. Bununla birlikte bekleme süresi arttıkça nikel kaplı elektrotun porozitesi artmıştır. Fakat PANI ile modifiye edilmiş Cu/Ni/PANI elektrotun çok daha uzun süre bariyer etki gösterdiği belirlenmiştir. Bu durum PANI filminin katalitik etkisinden kaynaklanmaktadır. Cu/Ni elektrotun PANI ile kaplanmasıyla porozite azaltılmış ve ayrıca uzun bekleme süresinin ardından PANI filmin anodik koruma etkisiyle yüzeyde çözünmeyen nikel oksitler ile korozyon dayanımı artmıştır. Farklı bekleme sürelerinde belirlenen poroziteler (% P) sırasıyla Cu/Ni 120 saat için %12,80 iken Cu/Ni/PANI 120 saat için % 1,35 olarak belirlenmiştir. Ayrıca EIS ölçümleri sonucunda Nyquist eğrilerinden belirlenen %E değerleri sırasıyla Cu/Ni 120 saat için %57,39 iken; Cu/Ni/PANI için % 96,46 olarak belirlenmiştir.

A.T. Özyılmaz ve ark. (2006.a), çalışmalarında paslanmaz çelik (SS) yüzeyine elektrokimyasal yöntemle PANI kaplayarak 0,05 M H_2SO_4 ve 0,1 M HCl çözeltilerindeki korozyon davranışlarını incelemişlerdir. 0,3 M okzalik asit ve 0,1 M anilin içeren çözeltide dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak polimerizasyon gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla -0,500 V ile 0,900 V arasında 50 mV tarama hızıyla 25 tam döngü elde edilmiştir. Bu şekilde SS yüzeyinde oluşturulan kaplamanın kalınlığı 1,36 µm olarak belirlenmiştir. SS ve SS/PANI elektrotların 2 saat sonunda 0,05M H_2SO_4 deki E_{cor} değerleri sırasıyla; 0,070 V ve 0,462 V olarak belirlenirken,

0,1 M HCl'deki değerler; -0,343 V ve -0,028 V'tur. PANI kaplı elektrotlara ait E_{cor} değerlerinin çıplak SS'e kıyasla çok daha soy potansiyellerde olduğu gözlenmiştir. Ayrıca elde edilen anodik polarizasyon eğrilerinde çıplak elektrota kıyasla akım değerlerinin 60-70 kat azaldığı da gözlenmektedir. Bu durum PANI kaplamanın yapmış olduğu katalitik etki ile SS yüzeyindeki koruyucu oksit tabakasından kaynaklanmaktadır. Film yüzeyde bariyer etki göstermektedir. 0,1 M HCl ortamında Cl^- iyonlarının etkisi nedeniyle çelik yüzeyinde porlar oluşmakta ve bu porlarda çeliğin çözünmesi gerçekleşmektedir. Polimer filmi metal/polimer ara yüzeyinde EM yapısından LE yapısına indirgenerek metalin oksitlenmesine neden olmaktadır. Bu durum metal/polimer ara yüzeyinde koruyucu demir ve krom oksitlerin oluşumuna neden olur. Böylece PANI film anodik koruma yapmaktadır.

A.T. Özyılmaz ve ark. (2006.b), yumuşak çelik (MS) yüzeyinde poli(anilin-ko-o-anisidin) kaplama oluşturmak amacıyla kullanılacak en uygun elektrolitin belirlenmesi amaçlanmıştır. Elektrolit çözelti olarak; sodyum okzalat (NaOX) ve p-toluen sülfonik asit (p-TSA) içeren NaOX çözeltileri kullanılmıştır. Çözeltiye ilave edilen p-TSA, elektrot yüzeyinde FeC_2O_4 tabakası oluşumu ile yüzeyin pasifleşmesini sağlamıştır. Kaplamalar 0,2 V ile 1,8 V potansiyel aralığında 50 mV s^{-1} tarama hızıyla elde edilmiştir. p-TSA'li ve p-TSA'siz çözeltilerde oluşturulan kaplamaların korozyon dayanımları % 3,5 NaCl çözeltisinde elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve polarizasyon eğrileri ile incelenmiştir. Elektrolit çözeltiye p-TSA ilave edilerek hazırlanan kaplamanın korozyon direncinin daha iyi olduğu tespit edilmiştir.

A. Yurt ve ark (2006), aluminyumun 0,1 M HCl çözeltisindeki korozyon davranışına 2-[2-aza-2-(5-metil(2-piridil))vinil]fenol (MP), 2-[2-aza-2-(5-metil(2-piridil))vinil]-4-bromofenol (MBP) ve 2-[2-aza-2-(5-metil(2-piridil))vinil]-4-klorofenol (MCP)'ün etkileri araştırılmıştır. Deneysel çalışmalar EIS ölçümleri, polarizasyon eğrileri ile teorik çalışmalar MOPAC programı yardımıyla MNDO (RHF) yarı denel yöntem ile SCF-MO metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.$5x10^{-5}$ M MP, MBP ve MCP içeren 0,1 M HCl çözeltisinde aluminyum için belirlenen korozyon hızları sırasıyla; 133,4; 101,7 ve 84,8 μA cm^{-2} iken EIS ölçümleri ile belirlenen etkinlik değerleri (% E) sırasıyla; 18,5; 40,2; 47,5 dir. Tüm moleküller

karma inhibitör davranışı sergilemiştir. Adsorpsiyonları Langmuir izotermine uymaktadır. Bu moleküller için hesaplanan dipol momentler 1,2257; 4,6519 ve 5,2352 Debye, HOMO enerjileri -8,896; -9,299 ve -9,327 eV, LUMO enerjileri -0,963; -0,415 ve -0,430 eV'tur.

T. Tüken ve ark. (2007), çalışmalarında polipirol kaplanmış elektrot yüzeyleri, çözelti içerisinde artan bekleme süresince su tutmakta ve PPy koruyucu özelliğini yitirdiği için bu durumu engellemek amacıyla N-metil pirol'ün polimerizasyonu ve ayrıca pirolün N-metil pirol ile kopolimerizasyonu, okzalik asit içerisinde dönüşümlü voltametri tekniği ile gerçekleştirmiştir. N-metil pirol ve pirolün oksidasyonu yaklaşık aynı potansiyelde (0,70 V) gerçekleşmektedir. Pirolün oksidasyonu sırasında akım değerinin daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Ayrıca N-metil pirolün dönüşümlü voltagramında döngü sayısı arttıkça akım değerlerinin düşüşü iletkenliğin azalmasından kaynaklanmaktadır. Kopolimerizasyon farklı monomer oranlarında (N-metil pirol/pirol; 1:9; 1:3; 1:1) gerçekleştirilmiştir. N-metil pirol oranı arttıkça oksidasyon akımı azalmıştır. Tüm kaplamalar yaklaşık olarak 1,2 μm kalınlıkta hazırlanmıştır. Elde edilen tüm kaplamaların anodik polarizasyon eğrileri kıyaslandığında monomer oranları (N-metil pirol/pirol) 1:3 olan kaplamanın E_{cor} değerinin diğerlerine kıyasla daha soy potansiyelde olduğu belirlenmiştir. Ayrıca akım değerleri çıplak MS elektrota kıyasla yaklaşık 10^3 kat azalmıştır. SEM görüntülerinden 1:3 N-metil pirol/pirol oranında oluşturulan kopolimerin karnabahar yapısında olduğu gözlenmiştir.

G. Kardaş ve R. Solmaz (2007) rodanin'i (Rh) elektrokimyasal olarak dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile platin yüzeyinde polimerleştirmiş ve homojen koyu mor renkli polirodanin (pRh) elde etmiştir. Elektropolimerizasyon, 0,3 M $(NH_4)_2C_2O_4$ çözeltisinde 100 mV/s tarama hızıyla gerçekleştirilmiştir. Polimerin yapısının ve polimerleşme mekanizmasının aydınlatılması için FT-IR, CV ve UV-Vis teknikleri kullanılmıştır. Termogravimetrik analiz (TGA) ve Diferansiyel termal analiz (DTA) teknikleri polimerin termal kararlılığının belirlenmesi için kullanılmış ve sentezlenen polimerin oldukça yüksek kararlılığa sahip olduğu bildirilmiştir.

P. Pawar ve ark. (2007) dönüşümlü voltametri tekniği ile bakır elektrot yüzeyinde poli(o-anisidin-ko-o-toluidin) kaplamalar oluşturulmuştur. Bu kopolimer

FT-IR, UV-VIS, 1H NMR spektroskopik tekniklerini ve elektron mikroskobunu (SEM) kullanarak karakterize edilmiştir. Poli(o-anisidin-ko-o-toluidin) kaplı bakır elektrotların % 3'lük NaCl çözeltisindeki korozyon dayanımları potansiyodinamik polarizasyon eğrileri ve EIS ölçümleriyle belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, poli(o-anisidin-ko-o-toluidin) kaplama bakır elektrotun klorürlü ortamdaki korozyonuna karşı etkin bir koruma sağlamaktadır.

A.T. Özyılmaz (2008), bakır yüzeyinde poli(anilin-ko-o-anisidin) sentezi, 0,075 M monomer içeren sodyum okzalat (NaOX) çözeltisine iki farklı oranda p-toluen sülfonik asit (p-TSA) ilavesi ile elektrokimyasal olarak gerçekleştirilmiştir. Elektrolit çözeltiler 90 mL 0,2 M NaOX + 10 mL 0,2 M p-TSA (pTSA-1) ve 80 mL 0,2 M NaOX + 20 mL 0,2M p-TSA (p-TSA-2)' dir. Dönüşümlü voltamogramlar -0,2 V ile 1,8 V arasında 20 mV s^{-1} tarama hızıyla 10 tam döngü olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Bakır yüzeyi işlem öncesinde ve kaplandıktan sonra taramalı elektron mikroskobuyla görüntülenmiştir. Kopolimer kaplı bakır elektrotun % 3,5 NaCl çözeltisindeki korozyon davranışı, 240 saat daldırma süresince; açık devre potansiyelinin zamanla değişimi, elektrokimyasal impedans spektroskopisi, anodik polarizasyon eğrileri ile incelenmiştir. İki farklı elektrolit çözeltisinde monomer oksidasyon potansiyelinin farklı olduğu, çözeltiye ilave edilen p-TSA'in bakır yüzeyinde pasif bir tabaka oluşturduğu, polimerizasyon hızının arttığı tespit edilmiştir. Her iki ortamda da kopolimer bakır elektrotun açık devre potansiyellerinin bakıra kıyasla daha soy potansiyellerde olduğu, polarizasyon dirençlerinin daha yüksek olduğu, anodik polarizasyonları süresince kaplı elektrotlarda daha düşük akım yoğunlukları gözlenmiştir. Büyük hacimli sülfonat anyonları, polimer içerisindeki su geçirgenliğini azaltarak kaplamanın koroyucu özelliğini arttırmıştır. Ayrıca yüzeyde oluşan oksit ve kaplama direncinin yüksek olması nedeniyle 240 saatlik uzun daldırma süresinin ardından dahi etkin korunma sağlanabilmiştir.

S. Zor ve Y. Elem (2008), aluminyum yüzeyinde homojen, yüzeye sıkıca tutunan polipirol (PPy) kaplamalar, dönüşümlü voltametri tekniği ile farklı anyonlar (SO_3^{-2} , SO_4^{-2} , CO_3^{-2} DBS^{-1}) içeren okzalik asit çözeltisinde sentezlenmiştir. Hazırlanan elektrotların 0,1 M HCl çözeltisindeki korozyon davranışları kaplamasız elektrotlar ile kıyaslanmıştır. Potansiyodinamik polarizasyon tekniği kullanılmış,

polarizasyon eğrilerinden belirlenen elektrokimyasal parametreler kıyaslanmıştır. Elde edilen bulgulara göre; sentezlenen PPy kaplamalar aluminyumun 0,1 M HCl çözeltisindeki korozyon dayanımını arttırmıştır. DBS^{-1} içeren okzalik asit çözeltisinde sentezlenen PPy kaplama, diğerlerine göre çok daha yüksek etkinlik göstermiştir.

S. Yalçınkaya ve ark. (2008.a), poli(pirol-ko-anisidin) kopolimeri elektrokimyasal olarak dönüşümlü voltametri tekniği ile yumuşak çelik elektrot yüzeyine okzalik asit çözeltisinde sentezlenmiştir. Farklı monomer mol oranlarındaki (pirol:o-anisidin; 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 1:1, 0:1) çözeltiler kullanarak monomer oranlarının kopolimer filminin sentezine etkisi incelenmiştir. Sentez sırasında o-anisidin oranı arttıkça metal yüzeyinde polimerleşmenin ve film gelişiminin zorlaştığı belirlenmiştir. Sentezlenen kopolimer filmleri CV ve FT-IR, UV-Vis spektroskopik tekniklerini kullanarak karakterize edilmiştir. Ayrıca bütün oranlardaki kopolimer kaplamaların % 3,5'luk NaCl çözeltisindeki korozyon performansları, elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve anodik polarizasyon eğrileri yardımı ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, 6:4 oranındaki kopolimer filminin diğer oranlardaki kopolimer filmlerinden ve poli(o-anisidin) homopolimerinden daha etkin koruma sağladığı saptanmıştır.

S. Yalçınkaya ve ark. (2008.b), poli(pirol-ko-o-toluidin) kopolimeri dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanılarak, farklı monomer mol oranlarında (pirol:o-toluidin; 9:1, 8:2, 7:3) sentezlenmiştir. Pt elektrot yüzeyinde okzalik asitli ortamda yaptıkları çalışmalarda sıcaklığın kopolimer oluşumunda ve film gelişiminde son derece önemli bir faktör olduğunu ve o-toluidin oranı arttıkça yüzeyde homojen ve kaplayıcı kopolimer filmleri elde etmek için sıcaklığın düşürülmesi gerektiğini belirlemişlerdir. CV, FT-IR, UV-Vis spektroskopik teknikleri ve SEM görüntüleri yardımıyla kopolimer kaplamalar karakterize edilmiştir. Pt elektrot yüzeyinde sentez koşulları belirledikten sonra (9:1; 25 ^{o}C, 8:2 ; 5 ^{o}C, 7: 3; 2 ^{o}C) aynı koşullarda MS elektrot yüzeyinde oluşturdukları kopolimer kaplamaların % 3,5 NaCl çözeltisinde korozyon performanslarını EIS ve anodik polarizasyon eğrileri yardımı ile belirlemişlerdir. Elde edilen sonuçlardan 8:2

oranındaki kopolimer kaplamanın diğer oranlardaki kaplamalara göre daha etkin koruma sağladığını bildirmiştir.

M. Shabani-Nooshabadi ve ark (2009), galvanostatik polarizasyon yöntemiyle 3004 aluminyum alaşımını polianilin (PANI) ile kaplayarak, % 3,5 NaCl çözeltisindeki korozyon dayanımı araştırılmıştır. UV-Vis ve FTIR teknikleriyle karakterize edilen kaplamanın morfolojik yapısı SEM ile aydınlatılmıştır. Polimerizasyon işleminden önce alaşım % 5 NaOH çözeltisine 2 dakika süresince daldırılarak yüzeydeki oksit tabakanın çözünmesi sağlanmıştır. Elektropolimerizasyon işlemi 0,1 M anilin içeren 0,5 M okzalik asit çözeltisinde, farklı akım yoğunluklarında (15; 5; 1,5 ve 0,5 mA cm^{-2}) gerçekleştirilmiştir. Korozyon testleri sonucunda elde edilen bulgulara göre; PANI kaplı elektrotların korozyon potansiyelleri, 3004 alaşımına kıyasla daha soy potansiyellere kaymıştır. En etkin koruma sağlayan kaplamanın 15 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda oluşturulan PANI olduğu tespit edilmiştir. % 3,5 NaCl çözeltisinde 1800 s daldırma süresi sonunda polarizasyon eğrilerinden belirlenen korozyon akımları 3004 Al ve en etkin PANI kaplı alaşım için sırasıyla; 6,55 ve 0,58 μA cm^{-2} dir.

S. Chaudhari ve ark. (2009), pirinç elektrot yüzeyinde elektrokimyasal polimerizasyon yöntemiyle poli-o-anisidin (POA) kaplama oluşturularak % 3 NaCl çözeltisindeki korozyon dayanımı belirlenmiştir. Elde edilen POA kaplamanın karakterizasyonu CV, UV, FTIR ve SEM analizleriyle gerçekleştirilmiştir. Potansiyodinamik polimerizasyon ölçümlerinden elde edilen sonuçlara göre; POA kaplı pirincin korozyon potansiyeli, işlem görmemiş pirinç elektrota kıyasla 0,204 V soy potansiyele kaymıştır ve korozyon hızı yaklaşık 800 kat azalmıştır.

G. Gece, S. Bilgiç (2009), yumuşak çeliğin % 3,5 NaCl çözeltisindeki korozyon davranışına inhibisyon etki gösterdiği denel olarak bilinen, bazı triazol türevlerinin (3-amino-1,2,4-triazol; 3-ATA, 2-amino-1,3,4-tiyadiazol; 2-ATDA, 5-(p-toli)-1,3,4-triazol; TTA, 3-amino-5-metil-merkapto-1,2,4-triazol; 3-AMTA ve 2-amino-benzimidazol; 2-ABA) kuantum teorik hesaplama yöntemleri ile dipol momentleri, Mulliken atomik yükleri, HOMO ve LUMO enerjileri belirlenmiştir. Yarı deneysel PM3 metodu ve DFT teorisi ile 6-31G(d), 6-311G(d,p) baz setleri kullanılmıştır. Yöntemlerde belirlenen ΔE (LUMO-HOMO) değerleri sırasıyla 3-

ATA (9,149; 4,387; 5,749), 2-ATDA (8,538; 4,072; 6,400), TTA (6,838; 2,674; 5,647), 3-AMTA (8,281; 5,471; 5,529), 2-ABA (8,612; 2,281; 5,312) eV olarak belirlenmiştir. ΔE ve HOMO enerjisi yüksek olan moleküllerin inhibisyon etkinliklerinin de yüksek olduğu tespit edilmiştir.

S. Zor ve ark (2010), aluminyum yüzeyinde polipirolün (PPy), elektrokimyasal sentezi farklı anyonları (CO_3^{-2}, NO_2^{-1}, CrO_4^{-2}, DBS^{-1}) içeren çözeltilerde, dönüşümlü voltametri tekniği ile gerçekleştirilmiştir. PPy kaplı aluminyum elektrotların korozyon davranışları 0,1 M HCl çözeltisinde incelenmiştir. Korozyon potansiyeli, korozyon akımı, polarizasyon direnci ve etkinlik değerleri belirlenmiştir. Pirol oligomerin (n=5), farklı anyonlar ile etkileşimlerinin belirlenmesi amacıyla kuantumsal teorik hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Hartree-Fock yaklaşımı ile STO-3G, 3-21 G ve 6-31 G (d,p) baz setleri kullanılarak B3LYP metoduyla HOMO-LUMO enerjileri belirlenmiştir. Elde edilen bulgulara göre; CrO_4^{-2} anyonu ihtiva eden ortamlarda oluşturulan polipirol kaplama aluminyumun 0,1 M HCl çözeltisinde korozyona karşı korunmasında en etkili olarak tespit edilmiştir.

A.C. Balaskas ve ark (2011), 2024 aluminyum alaşımı 0,1 M pirol içeren farklı elektrolit çözeltilerde (0,2 M sülfonik asit CSA, para-toluen sülfonik asit (p-TSA), fenil fosfonik asit PPA, okzalik asit ve 0,1 M seryum nitrat), polipirol (PPy) ile kaplanmıştır. Polimerizasyon, dönüşümlü voltametri tekniği ile -1,0 V – 3,0 V potansiyel aralığında 30 mV s^{-1} tarama hızıyla 5 tam döngü olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Her bir elektrolit çözeltide oluşturulan kaplama kalınlıkları SEM görüntüleri ile belirlenmiştir. Okzalik asit ve seryum nitrat içeren çözeltilerde PPy kalınlığı 2,00 μm ± 10 nm ve 1,94 μm ± 10 nm iken CSA ve p-TSA için sırasıyla; 1,00 μm ± 10 nm ve 1,50 μm ± 10 nm dir. Kaplamaların 0,5 M NaCl çözeltisindeki korozyon performansları EIS ve polarizasyon eğrileri ile kıyaslanmıştır. CSA ve seryum nitrat içeren çözeltide oluşturulan PPy kaplamanın korozyon direnci diğerlerine kıyasla oldukça yüksektir.

A. Yabuki ve ark (2011), araştırmalarında 5083 aluminyum alaşımının korozyon direncinin arttırılması amacıyla, 50-60 μm kalınlığında vinilester polimeri (ticari kodu: RT-833 DA) kaplanmış ve kaplamanın performansının arttırılması

hedeflenerek, rutil yapısında 270 nm çapında TiO_2 ile katkılanmıştır. İşlem görmemiş ve kompozit kaplı aluminyum yüzeylerinde bıçak kesikleri ile yapay kusurlar oluşturularak deniz suyundaki korozyon dayanımı belirlenmiştir. 24 saatlik bekleme süresinin ardından kompozit kaplama 10 mm x 10 mm ebatlarında kesilerek yüzeyden sıyrıldıktan sonra polimer yapısındaki bisfenol-a (BPA) ve stiren tamamen çözülmüştür. Elde edilen çözelti GC-MS ile TiO_2 ise ICP ile analiz edilmiştir. Yüzey morfolojisi SEM-EDX ile aydınlatılmıştır. Polarizasyon eğrilerinden belirlenen sonuçlara göre; TiO_2 ile katkılanan (% 3) kaplamaların korozyon performansının çok daha yüksek olduğu gözlenmiştir. BPA içeren polimer kaplamaların içermeyenlere kıyasla daha etkin koruma sağladığı belirtilmiştir.

B. Doğru Mert ve B. Yazıcı (2011), 3102 aluminyum alaşımı 0,1 M monomer içeren 0,4 M okzalik asit çözeltisinde dönüşümlü voltametri tekniği ile 0,0 - 1,2 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızıyla polipirol (PPy) ve 0,0 – 1,6 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızıyla poli(pirol-ko-o-anisidin; 8:2) ile kaplanmıştır. Kaplama kalınlıkları sırası ile 10,77 ve 9,86 μm'dir. Kaplamaların karakterizasyonu FTIR, yüzey yapıları SEM, termal kararlılıkları TGA analizleri ile incelenmiştir. Ayrıca % 3,5 NaCl çözeltisindeki korozyon dayanımları belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre; kopolimer kaplamanın PPy'e kıyasla daha etkin bir koruma sağladığı tespit edilmiştir. Her iki kaplamanın 7 gün daldırma süresi sonunda EIS ölçümleri ile belirlenen su geçirgenlikleri sırası ile 0,925 (PPy) ve 0,286 (kopolimer) olarak tespit edilmiştir.

M. Shabani-Nooshabadi ve ark (2011), 3004 aluminyum alaşımı elektrokimyasal yöntem ile polianilin–montmorrilonit (PANI-MMT) kompozit kaplanarak, % 3,5 NaCl çözeltisindeki korozyon dayanımı incelenmiştir. Kaplamanın karakterizasyonu, UV, FTIR, X-Ray ve SEM analizleriyle gerçekleştirilmiştir. Kaplama çözeltisi olarak; kütlece % 1 MMT içeren 100 mL çözeltiye 0,5 mol okzalik asit ve 0,1 mol anilin ilave edilmiş ve her bir kaplama için hazırlanan çözeltinin 10 mL'si kullanılmıştır. En uygun kaplama koşulunun belirlenmesi amacıyla, farklı akım yoğunluklarında (15; 5; 1,5 ve 0,5 mA cm^{-2}) 1800 s süresince ve 1,5 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda farklı sürelerde (600; 900; 1800 ve 3600 s) kaplamalar gerçekleştirilmiştir. PANI-MMT kompozit kaplı elektrotların % 3,5 NaCl

çözeltisindeki korozyon hızlarının, işlem görmemiş alaşıma oranla oldukça düşük olduğu, en etkin korumayı sağlayan kaplamanın ise 1,5 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda 1800 s süresince oluşturulan kaplama olduğu tespit edilmiştir.

G. Gece (2011), korozyona karşı inhibitör çalışmalarında kullanılan organik maddelerin çoğu insan sağlığı ve çevreye olumsuz etkiler gösterdiği ve toksik etki göstermeyen alternatif inhibitör maddelerin tespit edilmesi önemli olduğu belirtilmektedir. Çalışmada ilaç hammaddesi olarak kullanılan bazı organik maddelerin (β-laktam antibiotik grubu, quinolonlar, tetrasilinler, makrolidler, lankosamidler, sülfonamid grubu, aminoglikositler, amfenikoller, antibakteriyel ilaçlar, antelmintikler, kas gevşeticiler, antiviraller, opioid analjezikler, histaminikler, antipsikotikler, antihipertansifler, amoebisidal, vb.) inhibitör olarak kullanıldığı deneysel çalışmalar derlenerek, bunlara ait teorik hesaplamalar kıyaslanmıştır. Elde edilen bulgulara göre bu maddelerin inhibisyon özellikleri, korozif ortama ve metal/alaşım türüne bağlı olarak değişim göstermektedir.

B. Doğru Mert ve ark (2011.a), aluminyum yüzeyinde eloksal işlem ile elde edilen oksit kaplamanın % 3,5 NaCl çözeltisindeki korozyon dayanımı araştırılmıştır. Eloksal işlem bileşenleri (uygulama potansiyeli, işlem süresi vb.) oluşturulan oksit kaplamanın yapısını ve korozyon dayanımını etkilemektedir. Bu nedenle değişkenlerin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Aluminyumun anot, platin elektrotun katot olarak kullanıldığı elektroliz hücresinde H_2SO_4+H_3BO_3 çözeltisinde 0,0 – 30,0 V potansiyel aralığında ileri ve geri yönlü tarama ile akım potansiyel eğrisi elde edilmiştir. Bu eğriden belirlenen en uygun potansiyel değeri (15 V) farklı işlem sürelerinde (0-120 dakika) uygulanarak elde edilen oksit kaplı aluminyum elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisindeki korozyon dayanımları EIS ve polarizasyon eğrileri ile incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre; sisteme 20 ^{o}C'de 30 dakika süresince 15 V'da oluşturulan oksit tabaka malzemeyi korozyona karşı etkin bir şekilde korumaktadır.

M. Mrad ve ark (2011), 6061T-6 aluminyum alaşımı potansiyostatik yöntemle, sülfürik asit çözeltisinde polipirol (PPy) ile kaplanmıştır. Ayrıca kaplamanın korozyon dayanımının arttırılması amacıyla; PPy kaplama molibdat ve 8-hidroksikinolin ile katkılanmıştır. Bu anyonların seçiminde klorür içeren

ortamlardaki inhibisyon etkinlikleri rol oynamıştır. Kaplama karakterizasyonu CV ve SEM ile gerçekleştirilmiştir. Korozyon dayanımı 0,5 M NaCl çözeltisinde polarizasyon eğrileri ile incelenmiştir. Katkılamanın yapılmadığı kaplamalarda çukurcuk korozyonu gözlenirken, katkılanmış kaplamaların yüzeylerinde deformasyona rastlanmamıştır.

B. Doğru Mert ve ark (2011.b), gerçekleştirdiği çalışmada 7075 aluminyumun korozyona karşı dayanıklı iletken polimerlerle, elektokimyasal olarak kaplanması hedeflenmiştir. Fakat Al yüzeyinin atmosfer ile temasında kendiliğinden meydana gelen yalıtkan oksit tabakası nedeniyle elektrokimyasal polimerizasyon işlemi güçleşmektedir. Bu problemin aşılması için uygulanan yüksek potansiyeller ise oluşturulan polimer tabakanın aşırı oksidasyonuna, kimi zaman da degredasyonuna neden olmaktadır. Bu sorunların ortadan kaldırılması amacıyla ön işlem olarak, Al yüzeyi kimyasal yöntemle bakır ile kaplanmıştır. Dönüşümlü voltametri tekniği ile Al yüzeyinde 0,0 – 1,2 V potansiyel aralığında oluşturulan polipirol (PPy) kaplama, bakır kaplı aluminyum yüzeyinde Al/Cu 0,0 – 0,8 V potansiyel aralığında sentezlenmiştir. Al/PPy ve Al/Cu/PPy elektrotların SEM görüntülerinde Al/Cu yüzeyinde oluşturulan kaplamanın, doğrudan Al yüzeyinde oluşturulana kıyasla daha düşük porozitede olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca her iki kaplamanın AFM görüntüleri kıyaslandığında Al/PPy yüzeyindeki por çaplarının ve derinliğinin Al/Cu/PPy'e kıyasla daha fazla olduğu tespit edilmiştir. FTIR analizlerinden elde edilen sonuçlar polimer yapılarının aynı olduğunu göstermektedir. Fakat termal davranışları kıyaslandığında Al/Cu yüzeyinde sentezlenen PPy daha yüksek dayanım göstermektedir. Çalışmada Al, Al/Cu, Al/PPy ve Al/Cu/PPy'nin %3,5 NaCl çözeltisindeki korozyon dayanımları da incelenmiştir. Elde edilen bulgulara göre; Al/Cu/PPy diğerlerine kıyasla daha yüksek korozyon dayanımına sahiptir.

V. Karpakam ve ark (2011), yumuşak çelik yüzeyinde elektrokimyasal yöntemle polianilin-molibdat kaplamalar oluşturularak % 1 NaCl çözeltisindeki korozyon davranışları araştırılmıştır. Kaplama SEM, XPS, EDAX ve FTIR ile karakterize edilmiştir. Kaplamanın korozyon performansı molibdat iyonlarının katkılanması ile arttırılmıştır. SVET deneylerinde, katkılanmış kaplama yüzeyinde

15-30 dakika daldırma süresinin ardından belirlenen çukurcukların 24 saat sonunda pasifleştiği ve pik akımlarının yaklaşık 20 kat azaldığı gözlenmiştir. Bu durum elektrot yüzeyinde oluşan pasif demir molibdat tabakası ile ilişkilendirilmiştir.

I. Jerman ve ark (2011), 2024 aluminyum alaşımı yüzeyi sol jel tekniği ile (3-glisidoksipropil)trimetoksisilan ile kaplanarak, korozyon direncinin arttırılması amacıyla 3-aminopropil ve çeşitli izobütil türevleri (AP4IB4 POSS) ile katkılanmıştır. Raman ve IR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Korozyon performansı polarizasyon eğrileri ve tuz püskürtme testi ile belirlenmiştir. (3-glisidoksipropil)trimetoksisilan ile AP4IB4 POSS'un amino grubunun oluşturduğu kovalent bağ, kaplamanın yüzeye sıkıca tutunmasına, geçirgenliğinin azalarak korozyon dayanımının artmasına neden olmuştur.

B. Doğru Mert ve ark (2011.c), yumuşak çeliğin (MS) 0,5 M HCl çözeltisindeki korozyon davranışına 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol (3ATA5T)'ün etkileri deneysel ve teorik olarak araştırılmıştır. 3ATA5T'nin MS yüzeyindeki adsorpsiyonu Langmuir izotermine uygun olarak gerçekleşmektedir. Belirlenen K_{ads} değeri; $5x10^3$ M^{-1}, ΔG^o_{ads} değeri; -31,05 kj/mol dür. 3ATA5T derişimi arttıkça MS'in 0,5 M HCl çözeltisindeki korozyon dayanımında artış tespit edilmiştir. 3ATA5T'nin MS yüzeyine adsorpsiyonunun aydınlatılması amacıyla sıfır yük potansiyeli (pzc) ve kuantum teorik hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla DFT ile B3LYP yaklaşımı kullanılarak 6-311++G (d,p) baz setinden yararlanılmıştır. Deneysel sonuçlara göre (pzc); MS yüzeyine protonlanmış olarak adsorplanan 3ATA5T molekülleri nedeniyle yüzey yükü pozitiftir. 3ATA5T'nin molekül yapısı incelendiğinde protonlanmanın gerçekleşebileceği 2 farklı molekül geometrisi (N1-p 3ATA5T ve N2-p 3ATA5T) mevcuttur. Bunlardan en uygun yapının hangisi olduğunun tespiti için teorik hesaplamalar aydınlatıcı olmaktadır. Yapıların HOMO enerjileri sırasıyla; -5,948 (3ATA5T); -2,9113 (N1-p 3ATA5T) ve -4,4344 (N2-p 3ATA5T) eV olarak, LUMO enerjileri ise -0,6721; -0,9693 ve -0,7742 eV olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre optimize yapılar arasında en düşük ΔE değeri ve en uygun değişkenler N1-p 3ATA5T'e aittir. Teorik hesaplamalar ile deneysel verilerin uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

I.A. Kartsonakis ve ark (2012), 2024 aluminyum alaşımı yüzeyine çoklu kaplama uygulaması ile korozyona karşı korunması hedeflenmektedir. Çoklu kaplamanın ilk katmanı iletken polimer tabakadır. Bu kaplama dönüşümlü voltametri tekniği ile 0,1 M pirol ve 0,1 M anilin içeren 0,4 M okzalik asit çözeltisinde -1 ile 3 V (SCE) potansiyel aralığında elde edilmiştir. Ayrıca bu kaplama CeO_2 ile katkılanmak suretiyle farklı numuneler de hazırlanmıştır. İkinci kaplama katmanı ise sol jel ve dip kaplama yöntemleri ile hazırlanan seramik katkılı inorganik tabakadır. Bu şekilde her iki katmanında çeşitlendirilmesi ile 5 farklı kaplama elde edilmiştir. Bu kaplamaların karakterizasyonu EDAX ve FTIR, morfolojileri SEM ile analiz edilmiştir. 0,05 M NaCl çözeltisindeki korozyon dayanımları EIS ve polarizasyon eğrileri ile incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre; 2-merkaptobenzotiazol içeren CeO_2 ile katkılanan kopolimer kaplama ve sol jel yöntemiyle oluşturulan ikincil kaplamadan meydana gelen çoklu tabakanın korozyon direncinin diğerlerine kıyasla oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir.

V. Annibaldi ve ark (2012), bakır 0,2 M pirol içeren 0,5 M salisilat çözeltisinde, dönüşümlü voltametri tekniğiyle farklı döngü sayılarında (20 ve 60 tam döngü) polipirol (PPy) ile kaplayarak, 0,1 M ve 0,6 M NaCl çözeltilerindeki korozyon dayanımlarını araştırmıştır. Kaplama kalınlığı arttıkça geçirgenlik artarak korozyon potansiyeli katodik değerlere kaymıştır. Buna rağmen PPy kaplı elektrotlarda, bakır elektrota kıyasla daha düşük korozyon akımı, daha yüksek korozyon dayanımı belirlenmiştir. 0,6 M NaCl çözeltisinde bakır ve PPy kaplı bakır elektrotlar için belirlenen değerler sırasıyla; $12{,}10 \times 10^{-6}$ ve $5{,}78 \times 10^{-6}$ A cm^{-2} dir.

S.M. Ghoreishi ve ark (2012), 3105 aluminyum alaşımı 0,2 M o-anisidin içeren 0,5 M okzalik asit çözeltisinde galvanostatik yöntemle farklı akım yoğunluklarında (5, 10,15 ve 20 mA cm^{-2}) 1800 s'de poli-o-anisidin ile kaplanmıştır. 3105 aluminyum ve polimer kaplı alaşımın % 3,5 NaCl çözeltisindeki korozyon dayanımı EIS ve polarizasyon ölçümleri ile belirlenmiştir. Kaplama RAIR, UV-Vis ile karakterize edilerek, yüzey yapısı SEM ile aydınlatılmıştır. Kaplamanın eldesinde uygulanan akım yoğunluğu arttıkça elde edilen kaplamanın korozyon performansı da artış göstermiştir. İşlem görmemiş ve sırasıyla 5, 10,15 ve 20 mA cm^{-2}'de poli-o-anisidin ile kaplanan aluminyum alaşımlar için belirlenen korozyon hızları sırası ile;

830 $x10^{-5}$; 20 $x10^{-5}$; 63 $x10^{-5}$; 4 $x10^{-5}$; 2,5 $x10^{-5}$ mm $yıl^{-1}$ dır. Kaplamaların porozite değerleri kıyaslandığında ise en düşük porozite değeri (0,01) 20 mA cm^{-2}'de hazırlanan kaplamaya aittir. Elde edilen tüm kaplamalar 3105 aluminyum alaşımının % 3,5 NaCl çözeltisindeki korozyon dayanımını arttırarak, yüksek koruma sağlamıştır.

D. Evaggelos ve ark (2012), tarafından 2024 aluminyum 8-hidroksikinolin ve TiO_2'le katkılanan epoksi film ile kaplanarak, 0,05 M NaCl çözeltisindeki korozyon dayanımı belirlenmiştir. Kaplama FTIR ve EDX ile karakterize edilmiştir. Yüzey yapısı ve kaplama kalınlığı SEM ile belirlenmiştir. Elde edilen EIS sonuçlarına göre katkılanan kaplamaların korozyon dirençleri diğerlerine kıyasla oldukça yüksektir. Bu değer 400 saatlik daldırma süresinin ardından yaklaşık $2x10^4$ ohm olarak belirlenmiştir.

R.J. Xavier, E. Gobinath (2012), 3-amino-5-merkapto-1,2,4-triazol molekülünün deneysel olarak elde edilen FTIR ve Raman spekrumları teorik değerleri ile kıyaslanmıştır. Optimize edilen molekülün geometrisi (bağ uzunluğu, bağ açıları vb.) belirlenerek HOMO, LUMO enerjileri hesaplanmıştır. HF ve DFT ile B3LYP metoduyla iki farklı baz seti (6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p)) ile gerçekleştirilen hesaplamalarda belirlenen teorik değerler, deneysel sonuçlar ile oldukça uyumludur. B3LYP/6-311++G(d,p) ile hesaplanan HOMO enerjisi -0,278 a.u., LUMO enerjisi -0,02486 a.u., dipol moment 1,1635 Debye; toplam enerji 51,438 kj/mol ve S'e ait Mulliken yükü -0,403318'dir.

K. Kamaraj ve ark (2012), yaptıkları çalışmada havacılık sanayisinde, en sık kullanılan aluminyum alaşımlarından 2024 ve 7075'in korozyona karşı etkin bir şekilde korunması amacıyla kanserojen kromat uygulamalarının yerini alabilecek alternatif kaplamaların geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla her iki alaşım yüzeyinde elektrokimyasal olarak polianilin (PANI) kaplama oluşturulmuştur. 2024 alaşımını PANI ile kaplamak için en uygun elektrolit; 0,12 M anilin içeren 0,5 M okzalik asit, 7075 alaşımı için en uygun elektrolit ise 0,5 M anilin içeren 1 M okzalik asittir. Kaplamalar galvanostatik yöntemle 20 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda kaplama kalınlığı 10 μm olacak şekilde hazırlanmıştır. Çalışmada PANI üzerine 60±5 μm epoksi kaplama uygulaması ile çoklu kaplamalar elde edilmiştir. Bu kaplamaların

korozyon performansı epoksi kaplama ile kıyaslanmıştır. 2024 alaşımı için epoksi kaplı numunelerde % 3 NaCl çözeltisinde 75 günlük daldırma süresi sonunda belirlenen kaplama direnci 4,42 $x10^4$ ohm cm^{-2} iken PANI üzerine epoksi kaplı numunelerde bu değerin 272 $x10^4$ ohm cm^{-2} olduğu saptanmıştır. Aynı ortamlarda 7075 alaşımı için belirlenen değerler sırasıyla; 1,77 $x10^4$ ohm cm^{-2} ve 799 $x10^4$ ohm cm^{-2} dir. Tuz püskürtme testi, EIS ve polarizasyon eğrilerinden belirlenen sonuçlar değerlendirildiğinde; PANI üzerine epoksi kaplamanın her iki alaşımın korozyon direncini arttırdığı tespit edilmiştir.

X. Shi ve ark (2012), aluminyum farklı miktarlarda (% 0,025; 0,050; 0,100 ve 0,200) nano silisyum oksit parçacıklar (45±5 nm) içeren tetrametil amonyum hidroksit ile 200 ^oC de muamele edilerek hidrofobik silika kaplamalar hazırlanmıştır. Yüzey morfolojisi FESEM ve AFM ile incelenmiştir. Tüm kaplamaların % 0,3 ve % 3 'lük NaCl çözeltilerinde sıvı temas açıları 155-158^o aralığında tespit edilmiştir. Kaplamalar yüzeyin hidrofobik özelliğini arttırarak korozyona karşı dayanımının artmasına neden olmuştur. % 0,200 nano silisyum oksit süspansiyonunda elde edilen kaplama diğerlerine kıyasla çok daha yüksek korozyon dayanımı sağlamıştır.

M. Arivazhagan, V.P. Subhasini (2012), 2-amino-5-nitropirimidin (2A5NP)'nin 4000-400 cm^{-1} dalga boyu aralığında FTIR analizi ve 3500-0 cm^{-1} dalga boyu aralığında FT Raman analizleri deneysel olarak gerçekleştirilerek elde edilen spektrumlardaki pikler teorik değerleri ile kıyaslanmıştır. Hesaplamalar DFT yöntemi ile B3LYP ve HF metodlarıyla 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Optimize edilen molekülün enerjisi -524,35092 Hartree (B3LYP) ve 521,3519 Hartree (HF) olarak belirlenmiştir. Dipol momentleri (μ_x) 2,157 Debye (B3LYP) ve -0,03699 Debye (HF); (μ_y) -0.04640 Debye (B3LYP) ve -2,06475 Debye (HF); (μ_z) -0,04720 Debye (B3LYP) ve -0,07823 Debye olarak hesaplanmıştır. Her iki yöntem ile belirlenen FTIR ve FT Raman spektrum piklerinin değerleri de oldukça yakındır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Kimyasallar: Okzalik asit ($H_2C_2O_4$), pirol (C_4H_5N), o-anisidin (C_7H_9NO), H_2SO_4, $CuSO_4.5H_2O$, NaCl.

Çözeltiler:

i.Bakır Kaplama Çözeltisi: TS 5172 EN ISO 13402 nolu Türk Standartları Enstitüsü standardına uygun olarak, analitik saflıktaki $CuSO_4.5H_2O$ ve H_2SO_4 ile hazırlanmıştır.

ii. Polimer Kaplama Çözeltisi: Polimerizasyon deneylerinde 0,1 M monomer içeren 0,4 M $H_2C_2O_4$ çözeltisi kullanılmıştır.

iii. Korozyon testlerinde kullanılmak üzere; % 3,5 NaCl çözeltisi hazırlanmıştır.

Çalışma Elektrotları: Aluminyum alaşımları 7075, 6063 ve 3102'dir. Bu alaşımların kimyasal kompozisyonları Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Aluminyum alaşımlarının kimyasal kompozisyonları

Alaşım	%Si	%Cu	%Mn	%Zn	%Fe	%Ti	%Mg	%Cr
7075	0,40	1,60	0,30	5,60	0,50	0,20	2,5	0,30
6063	0,40	0,10	0,10	0,10	0,35	0,10	0,5	0,10
3102	0,40	0,10	0,40	0,30	0,70	0,10	-	-

Kullanılan diğer çalışma elektrotları ise, polipirol kaplı alaşımlar (Al/PPy), kopolimer kaplı alaşımlar (Al/kopolimer), bakır kaplı alaşımlar (Al/Cu), çok tabakalı kaplanan aluminyum alaşımları (Al/Cu/PPy ve Al/Cu/kopolimer)'dır.

Karşı Elektrot: Platin levha.

Referans Elektrot: Gümüş-gümüş klorür elektrot; $Ag/AgCl,Cl^-$ (3,0 M KCl).

Elektrokimyasal Analiz Cihazı: Polimer sentezi ve korozyon testleri CHI 604 A Electrochemical Analyzer (Seri No: 6A721A) ile gerçekleştirilmiştir.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (Leo 440 SEM Instrument, COXEM CX 200): Elektrotların yüzey yapılarının analizi için kullanılmıştır.

FT-IR Spektrofotometresi: Polimer örneklerinin karakterizasyonunda Perkin Elmer marka RX1 FT-IR (seri no: 55148) kullanılmıştır.

Termogravimetrik Ölçüm Cihazı: Pyriss Diamond TG/DTA Perkin-Elmer Pyriss 7.0.

Kalınlık Ölçüm Cihazı: Kaplamaların kalınlıklarının ölçülmesinde Exacto FN, 180-0202 marka kalınlık ölçer kullanılmıştır.

İletkenlik Ölçüm Cihazı: Kaplamaların iletkenliklerinin ölçülmesinde dört nokta temaslı iletkenlik ölçer (FPP 470) kullanılmıştır.

Mekanik parlatıcı: Elektrot yüzeylerinin parlatılmasında kullanılmıştır.

Bilgisayar ve yazılım: Kuantum hesaplamaların gerçekleştirilmesi amacıyla kullanılmıştır. Teknik özellikleri; CPU (Intel Core 2 Quad Q6600; 2,4 GHz), RAM (3 GB), HD (500 GB), VGA (GF 8600 GS) dir. Yazılım olarak; GaussView 4.1 ve Gaussian 03W programları kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Çalışma Elektrotlarının Hazırlanması

Çalışma elektrotlarını hazırlamak amacıyla; 0,5 cm çapında silindirik aluminyum çubuklar, 5 cm uzunluğunda kesilerek, taban alanlarından bir tanesi delinmiş ve iletkenliği sağlamak için bakır tel geçirilmiştir. Sadece çalışma yüzeyi açıkta kalacak şekilde polyester ile kaplanmıştır. Çalışma elektrotlarının yüzey alanı 0,196 cm^2 dir.

3.2.2. Bakır Kaplama İşlemi

Bakır kaplama işlemi kimyasal olarak gerçekleştirilmiştir. Aluminyum elektrotlar bakır iyonları içeren asidik çözeltiye (TS 5172 EN ISO 13402) 12 saat süresince daldırılmıştır. Aluminyum yükseltgenerek çözünürken, çözeltideki bakır iyonları yüzeyde indirgenmiştir ($2Al + 3Cu^{+2} \leftrightarrow 2Al^{+3} + 3Cu$). Bu durumda yüzeyde bakır ile birlikte $Al(OH)^{+2}$, $Al(OH)_2^{+}$, $Al(OH)_3$, Al_2O_3 kompozit kaplama

meydana gelmiştir. Kaplamanın kalınlığı Exacto FN, 180-0202 marka kalınlık ölçer ile 26,1 μm olarak tespit edilmiştir.

3.2.3. Elektrokimyasal Sentez

Polimer kaplamalar dönüşümlü voltametri tekniği ile oluşturulmuştur. Sistemde çalışma elektrotu olarak aluminyum ve bakır kaplı aluminyum; karşı elektrot olarak platin elektrot; referans elektrot olarak ise; gümüş-gümüş klorür elektrot (Ag, AgCl/Cl^-) kullanılmıştır. Sentez atmosfere açık koşullarda, 50 mV s^{-1} tarama hızıyla gerçekleştirilmiştir. Kaplanan elektrotlar, 40 ^oC sıcaklıkta etüvde kurutulduktan sonra bir kısmı karakterizasyonda kullanılmış ve bir kısmı % 3,5 NaCl çözeltisine daldırılarak, korozyon dayanımları belirlenmiştir.

3.2.4. Spektroskopik Karakterizasyon

Spektroskopik karakterizasyon, Perkin Elmer marka RX1 FT-IR (seri no: 55148)'de gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, Al ve Al/Cu elektrotların yüzeylerinde oluşturulan polimerler mekanik olarak yüzeyden kazınmıştır. 0,1g KBr + 0,001g polimer alınarak homojenize edilmiş ve örnekler hidrolik presle pelet haline getirilmiştir.

3.2.5. Termal Kararlılık Deneyleri

Termal kararlılık deneyleri, Pyriss Diamond TG/DTA Perkin-Elmer Pyriss 7.0 ile azot atmosferinde 10 $^{\circ}C$/dakika sıcaklık artışı ile gerçekleştirilmiştir. Al ve Al/Cu elektrotların yüzeylerinde oluşturulan polimerler, mekanik olarak yüzeyden kazınmıştır. Her bir deneyde 0,01 g polimer kullanılmıştır.

3.2.6. Korozyon Deneyleri

Bu ölçümler üç elektrot tekniğinden yararlanılarak, atmosfere açık koşullarda gerçekleştirilmiştir. Sistemde çalışma elektrotları olarak; aluminyum alaşımları (7075, 3102 ve 6063), polipirol kaplı alaşımlar (Al/PPy), kopolimer kaplı alaşımlar (Al/kopolimer), bakır kaplı alaşımlar (Al/Cu), çok tabakalı kaplanan aluminyum alaşımları (Al/Cu/PPy ve Al/Cu/kopolimer), karşı elektrot olarak Pt, referans elektrot olarak gümüş-gümüş klorür elektrot ($Ag,AgCl/Cl^-$) kullanılmıştır. % 3,5 NaCl çözeltisine daldırılan elektrotlara açık devre potansiyelleri değerinde, $10^5 – 10^{-3}$ Hz frekans aralığında 7 mV genlik uygulanarak, EIS ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Açık devre potansiyellerinden başlayarak anodik yönde 4 mV s^{-1} tarama hızı ile akım potansiyel eğrileri elde edilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Aluminyum teknikte geniş kullanım alanı olan bir metaldir. Saf aluminyum, diğer malzemeler ile alaşımlandırıldığında farklı fiziksel ve kimyasal özellikler kazanmaktadır. Aluminyum alaşımlarının en sık kullanıldığı endüstriler; havacılık, inşaat ve ambalaj sektörleridir. Bu endüstrilerde en fazla tercih edilen alaşımlar ise 7xxx, 6xxx ve 3xxx serileridir (Davis, 1993; Totten, 2003).

Bu amaçla, çalışmamızda her bir seriyi temsil etmek üzere 7075, 6063 ve 3102 alaşımları kullanılmıştır. Bu alaşımların yüzeyleri elektrokimyasal yöntem ile iletken polimer kaplamalar (polipirol ve poli(pirol-ko-o-anisidin)) ile kaplanarak, iletkenliklerinin arttırılması ve kullanım alanlarının çeşitlendirilmesine ayrıca korozyon dayanımlarının araştırılmasına yönelik çalışmalar yapılmıştır.

4.1. 7075 Aluminyum Alaşımı

4.1.1. Elektrokimyasal Sentez

Polimer kaplamaların elektrokimyasal sentezi dönüşümlü voltametri tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal yöntemin, kimyasal yönteme kıyasla tercih edilmesindeki en önemli unsurlar ise; kimyasal yöntemle polimer sentezinde kullanılan birçok toksik kimyasala ihtiyaç duyulmaması, kolay ve hızlı uygulanabilmesi, uygulama süresine (döngü sayısı, vb) bağlı olarak istenilen kalınlıkta kaplamaların oluşturulabilmesi, uygulanacak potansiyele bağlı olarak kaplamanın redoks dengeleri dışına, istenilen yöne kaydırılabilmesi, bu sayede polimerin indirgenmiş ya da yükseltgenmiş formunun oluşturulması, vb. özelliklerdir.

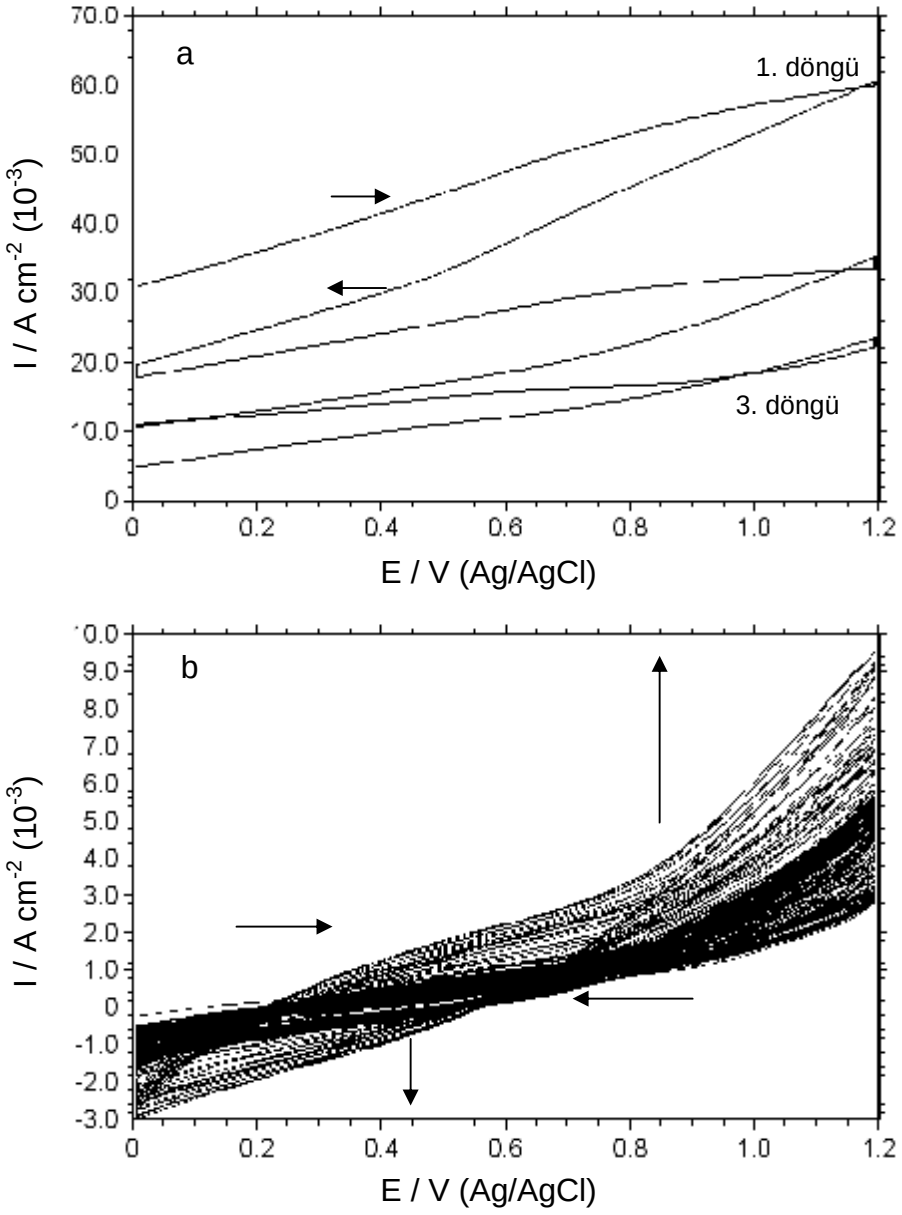
Dönüşümlü voltametri; üç elektrotlu bir sistemde, çalışma elektrotunun polarize olduğu şartlar altında, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesi ile gerçekleştirilen elektrokimyasal bir yöntemdir. Elektrot/elektrolit arayüzeyinde meydana gelen yükseltgenme-indirgenme olaylarının,

adsorpsiyon/desorpsiyon olaylarının ve reaksiyon mekanizmasının aydınlatılması, ayrıca metal elektrotların karakterizasyonu amacı ile kullanılır (Mert, 2012).

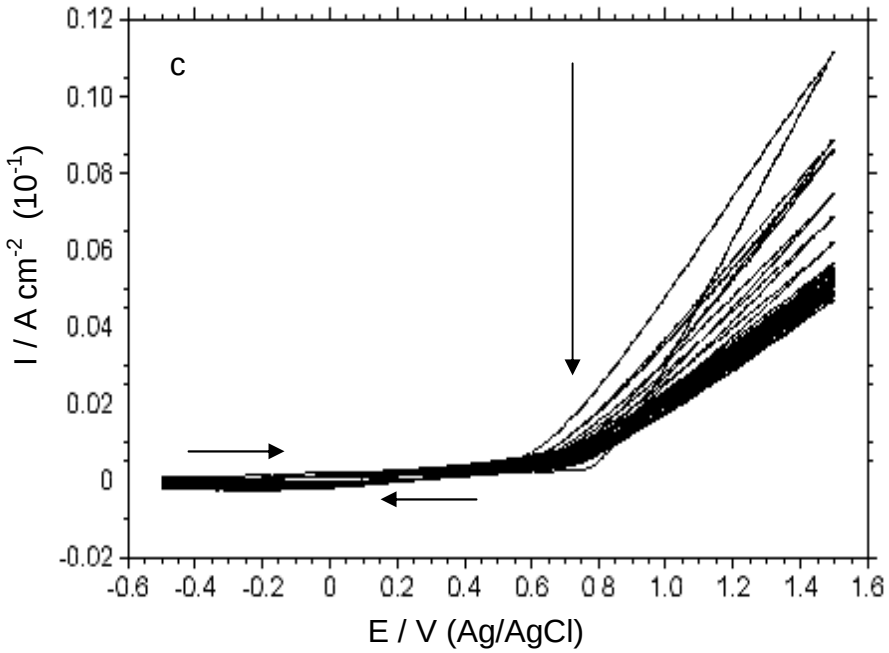
Şekil 4.1'de Al 7075 elektrotun 0,4 M $H_2C_2O_4$ çözeltisindeki (a), 0,1 M pirol içeren 0,4 M $H_2C_2O_4$ çözeltisindeki (b) ve 0,1 M monomer (pirol:o-anisidin 8:2) içeren 0,4 M $H_2C_2O_4$ çözeltisindeki (c) voltamogramları görülmektedir. Monomersiz ortamda aluminyumun çözünmesine ait anodik pik 0,0 V potansiyelden itibaren gözlenmekte ve soy potansiyel değerlerinde elektrot yüzeyinde akım artmaktadır (Şekil 4.1.a). Döngü sayısı arttıkça akım değerlerinin azaldığı gözlenmektedir. Bu durum aluminyum yüzeyindeki hidroksit/oksit tabakasının kalınlığının artmasından kaynaklanabilir. Şekil 4.1.b'de 0,7 V'da görülen anodik akım artışı monomer oksidasyonu ile ilişkilendirilebilir. Ayrıca ilk döngüde 0,0 V'dan itibaren akım değerinin monomersiz çözeltiye kıyasla daha düşük olması pirol moleküllerinin aluminyum yüzeyine adsorplanarak, inhibisyonundan kaynaklanabilir, devam eden potansiyellerde PPy oluşumu gözlenmektedir. Şekil 4.1.b'de geri yönlü taramada katodik akım artışı, yüzeyde oluşan PPy'nin indirgenmesinden kaynaklanabilir. Bu pik akımının değeri döngü sayısıyla artış göstermektedir. Şekil 4.1.c'de ise yaklaşık 0,6 V'dan itibaren monomerlerin oksidasyonu nedeniyle akım artışı gözlenmektedir. Akım değerleri artan döngü sayısı ile azalmaktadır. Geri yönlü taramada gözlenen katodik pikler yüzeyde oluşan kopolimerin indirgenmesinden kaynaklanabilir, bu piklerin akımları da artan döngü sayısı ile azalmaktadır. Bu durum aluminyum yüzeyinde meydana gelen kopolimer kaplamanın iletkenliğinin düşük olmasından kaynaklanabilir. Şekil 4.1'de PPy ve kopolimer kaplamaların kalınlıkları sırasıyla; 18,3±0,2 µm ve 16,7±0,2 µm iken iletkenlikleri sırasıyla; $(1,6\pm0,3)x10^{-3}$ S cm^{-1} ve $(0,9\pm0,3)x10^{-4}$ S cm^{-1} dir.

Kaplamaların oluşumu sırasında (Şekil 4.1.), aluminyum yüzeyinde bulunan hidroksit/oksit tabakası aşırı gerilim oluşturmakta ve bu nedenle PPy, kopolimer kaplamaların elektrokimyasal sentezinin gerçekleştirildiği potansiyel aralıkları (0,0 – 1,2 V ; -0,5 – 1,6 V) oldukça geniş bir potansiyel bölgesini kapsamaktadır. Uygulanan yüksek potansiyellerde monomerin oksidasyonunun yanı sıra polimerin de aşırı yükseltgenerek bozunması ihtimali mevcuttur (Hamid, 2000). Bu sorunun ortadan kaldırılabilmesi için yüzey aluminyuma kıyasla oldukça iletken olan bakır

($5{,}8x10^7$ S cm^{-1}, 298K) ile kaplanmıştır. Her iki metalin de indirgenme potansiyelleri göz önüne alınarak bu işlem kimyasal yöntemle gerçekleştirilmiştir ($2Al + 3Cu^{2+} \leftrightarrow 2Al^{3+} + 3Cu$), (Pourbaix, 1974).



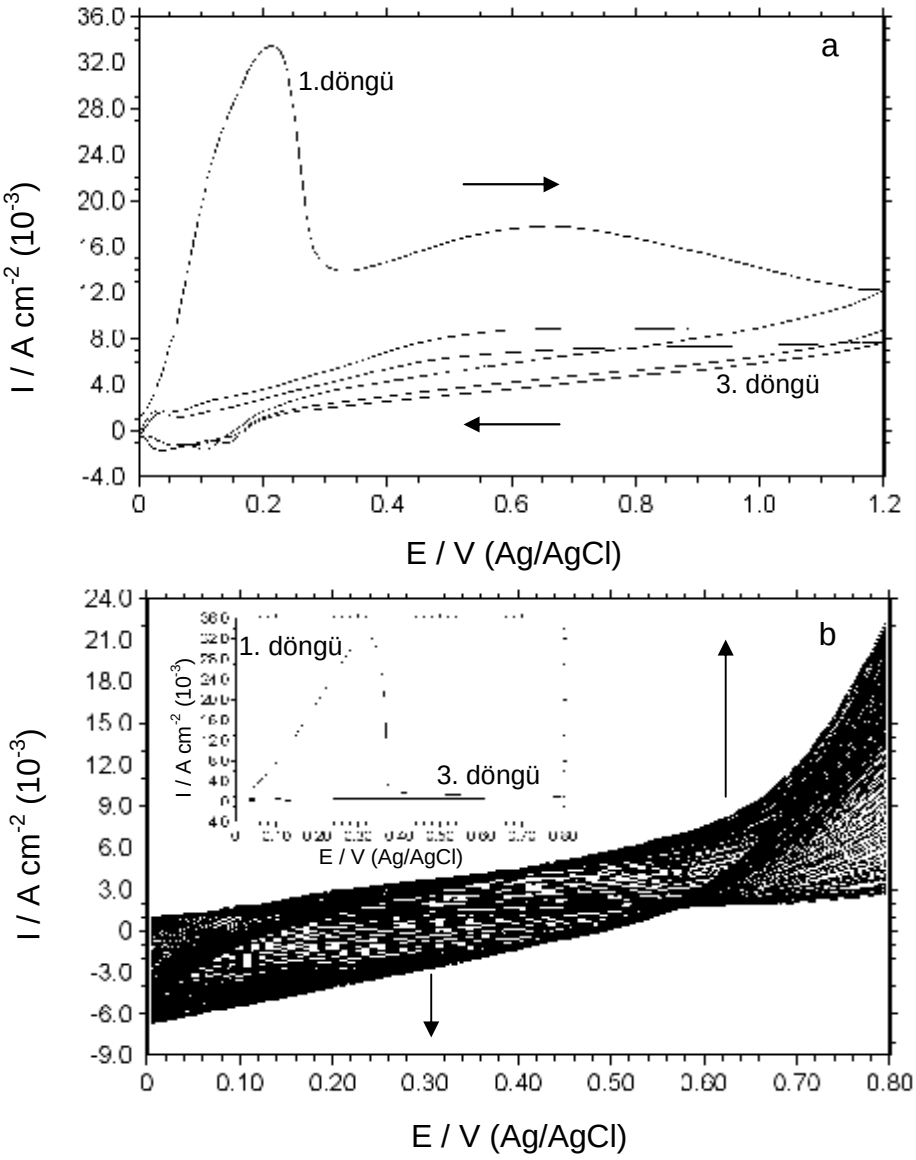
Devamı



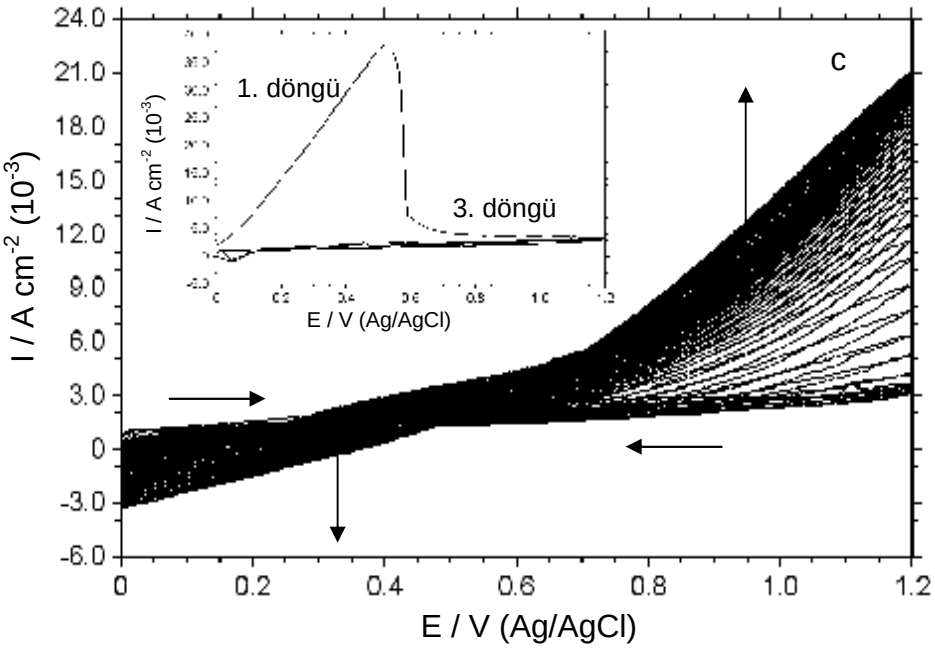
Şekil 4.1. Al 7075 için 0,4 M $H_2C_2O_4$ (a), 0,1 M pirol içeren 0,4 M $H_2C_2O_4$ (b) ve 0,1 M monomer (pirol:o-anisidin 8:2) içeren 0,4 M $H_2C_2O_4$ (c) çözeltilerinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar. (Tarama hızı: 50 mV s^{-1})

Şekil 4.2'de Al/Cu elektrotun 0,4 M $H_2C_2O_4$ çözeltisindeki (a), 0,1 M pirol içeren 0,4 M $H_2C_2O_4$ çözeltisindeki (b) ve 0,1 M monomer (pirol:o-anisidin 8:2) içeren 0,4 M $H_2C_2O_4$ çözeltisindeki (c) voltamogramları görülmektedir. Şekil 4.2.a'da 0,1 V'da bakırın yükseltgenmesine (Cu/Cu^{+1} ve Cu^{+1}/Cu^{+2}) ait pik gözlenmektedir. Bu durum geniş bir potansiyel aralığında akımın artmasına neden olsa da çözünen bakır iyonları, suda çözünmeyen CuC_2O_4 ($K_{çç}$ = 4,43x10^{-10}), Cu_2O ($K_{çç}$ = 4,80x10^{-20}), CuO, vb. oluşturarak yüzeyi pasifleştirir (Pourbaix, 1974; Pyun ve Park, 1986, Burke ve Collins, 1999). Geri yönlü taramada yaklaşık 0,2 V civarında bu türlerin indirgenmesine ait pik gözlenmektedir (Pourbaix, 1974). Şekil 4.2.b'de monomerli çözeltide birinci döngüde bakırın çözünmesine ait pik aynı potansiyel değerinde gözlenmekte ve monomer oksidasyonu 0,7 V'da görülmektedir. Elektrot yüzeyine adsorplanan pirol molekülleri ve oluşan PPy tabakası nedeniyle elektrot yüzeyini pasifleştirdiğinden dolayı, ikinci ve sonraki döngülerde bakırın çözünmesine ait herhangi bir pik gözlenmemektedir. Şekil 4.2.b'de döngü sayısı arttıkça, monomer oksidasyon pikinin daha düşük potansiyellerde gerçekleştiği

gözlenmektedir. Bu durum yüzeyde oluşan PPy tabakasının polimerizasyonu katalizlediğini göstermektedir (Tüken ve ark., 2004).



Devamı



Şekil 4.2. Al/Cu için 0,4 M $H_2C_2O_4$ (a), 0,1 M pirol içeren 0,4 M $H_2C_2O_4$ (b) ve 0,1 M monomer (pirol:o-anisidin 8:2) içeren 0,4 M $H_2C_2O_4$ (c) çözeltilerinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar. (Tarama hızı: 50 mV s^{-1})

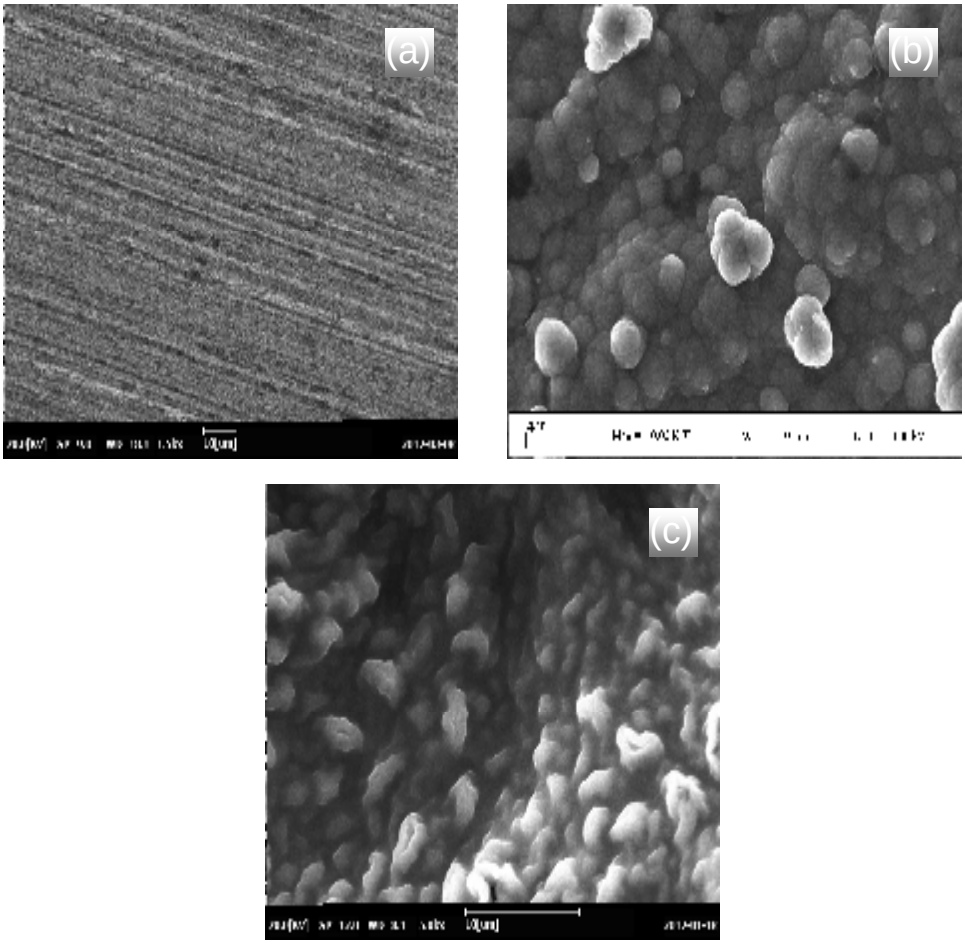
Şekil 4.2.c'de 0,6 V'dan itibaren gözlenen akım artışı monomerlerin oksidasyonu ile ilişkilidir. Polimerizasyon süresince sistemlerdeki akım değerlerinin değişimleri kıyaslandığında; Al/Cu yüzeyinde oluşan kopolimer kaplamanın, Al yüzeyinde oluşana kıyasla daha iletken olduğu düşünülmektedir (Şekil 4.1.c ve Şekil 4.2.c). Şekil 4.2'de Al/Cu yüzeyindeki PPy ve kopolimer kaplamaların kalınlıkları sırasıyla; 20±0,2 µm ve 20,3±0,2 µm iken iletkenlikleri sırasıyla; (1,1±0,3)x10^{-2} S cm^{-1} ve (1,8±0,3)x10^{-2} S cm^{-1} dir.

4.1.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüleri ve Yüzey Yapısı

Taramalı elektron mikroskopu, malzemelerin yüzey yapılarının aydınlatılması amacıyla kullanılmaktadır. Bu teknikte, katı numune yüzeyi yüksek enerjili bir elektron demetiyle taranarak yüzeyde çeşitli türde sinyaller oluşturulur. Bunlar geri saçılmış elektronlar, Auger elektronları, X-ışını floresans fotonları vb. dir. Sinyaller çeşitli türdeki dedektörler yardımıyla algılanır ve yüzey görüntüsü elde edilir (Skoog ve ark, 1998). Bu çalışmada aluminyum elektrotların yüzeyi polipirol ve poli(pirol-

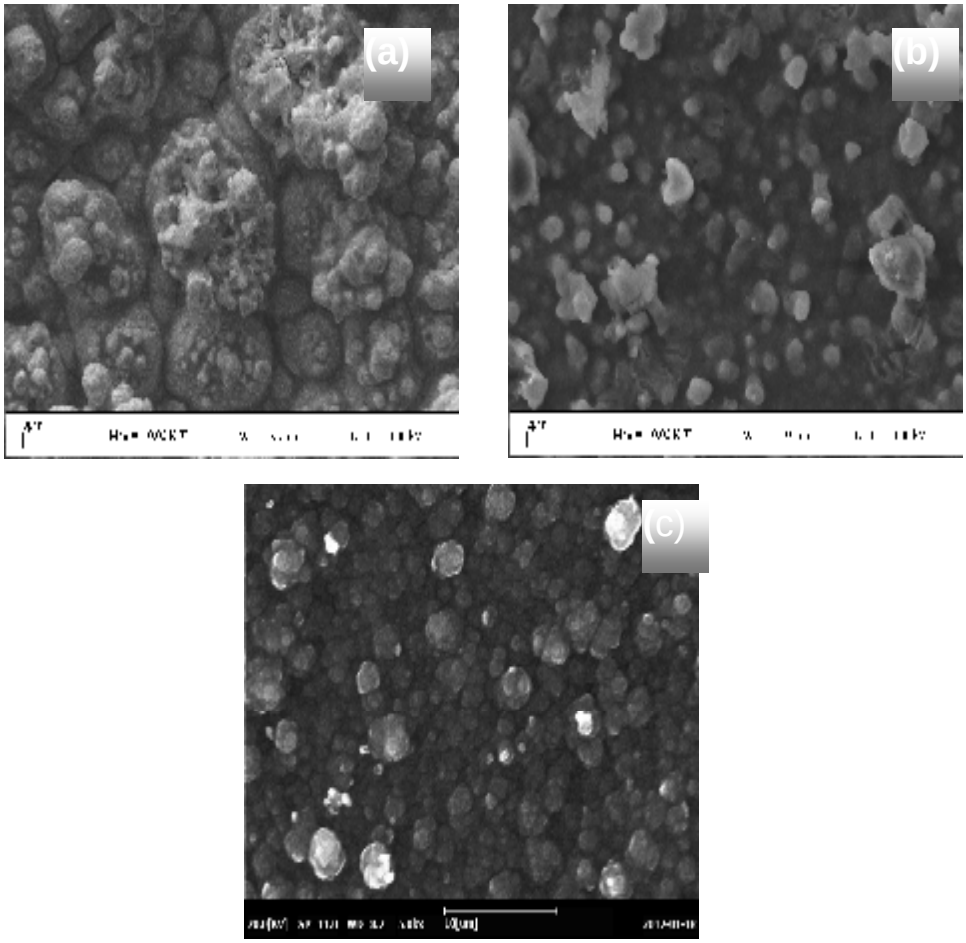
ko-o-anisidin) ile kaplandıktan sonra yüzeyde oluşturulan kaplamaların yapısı taramalı elektron mikroskopu (SEM) görüntüleri alınarak incelenmiştir. Kıyaslamak amacı ile kaplanmamış aluminyum elektrotun yüzey görüntüsü de verilmiştir.

Şekil 4.3.a'da işlem görmemiş Al 7075 yüzeyine ait SEM görüntüsü görülmektedir. Yüzeyde zımparalama işleminden kaynaklanan izler görülmektedir (Şekil 4.3.a). Şekil 4.3.b'de PPy kaplı aluminyum yüzeyi görülmektedir. Karnabahar görünümlü yumrulu yapılar dikkati çekmektedir. Literatürde bir çok çalışmada benzer görüntüler elde edilmiştir (Balaskas ve ark., 2011; Mrad ve ark., 2011; Annibaldi ve ark., 2012). Şekil 4.3.c'de Al/kopolimer'in yüzey görüntüsü Al/PPy ile kıyaslandığında oldukça farklı olduğu gözlenmektedir. Kopolimer yapılar yassı ve küçük tanelidir.



Şekil 4.3. Al 7075 (a) Al/PPy (b) Al/kopolimer (c) SEM görüntüleri.

Şekil 4.4.a'da bakır kaplı aluminyum yüzeyine ait SEM görüntüsü verilmiştir. Kimyasal olarak gerçekleşen kaplama olayında, rastgele bir çökme meydana geldiğinden dolayı yüzey oldukça heterojen yapılıdır. Şekil 4.4.b'de Al/Cu/PPy'e ait SEM görüntüsünde farklı tanecik boyutunda yumrulu yapılar gözlenmektedir. Şekil 4.4.c'de ise Al/Cu/kopolimer yüzeyinin daha homojen görünümlü ve daha sıkı taneli olduğu tespit edilmiştir.



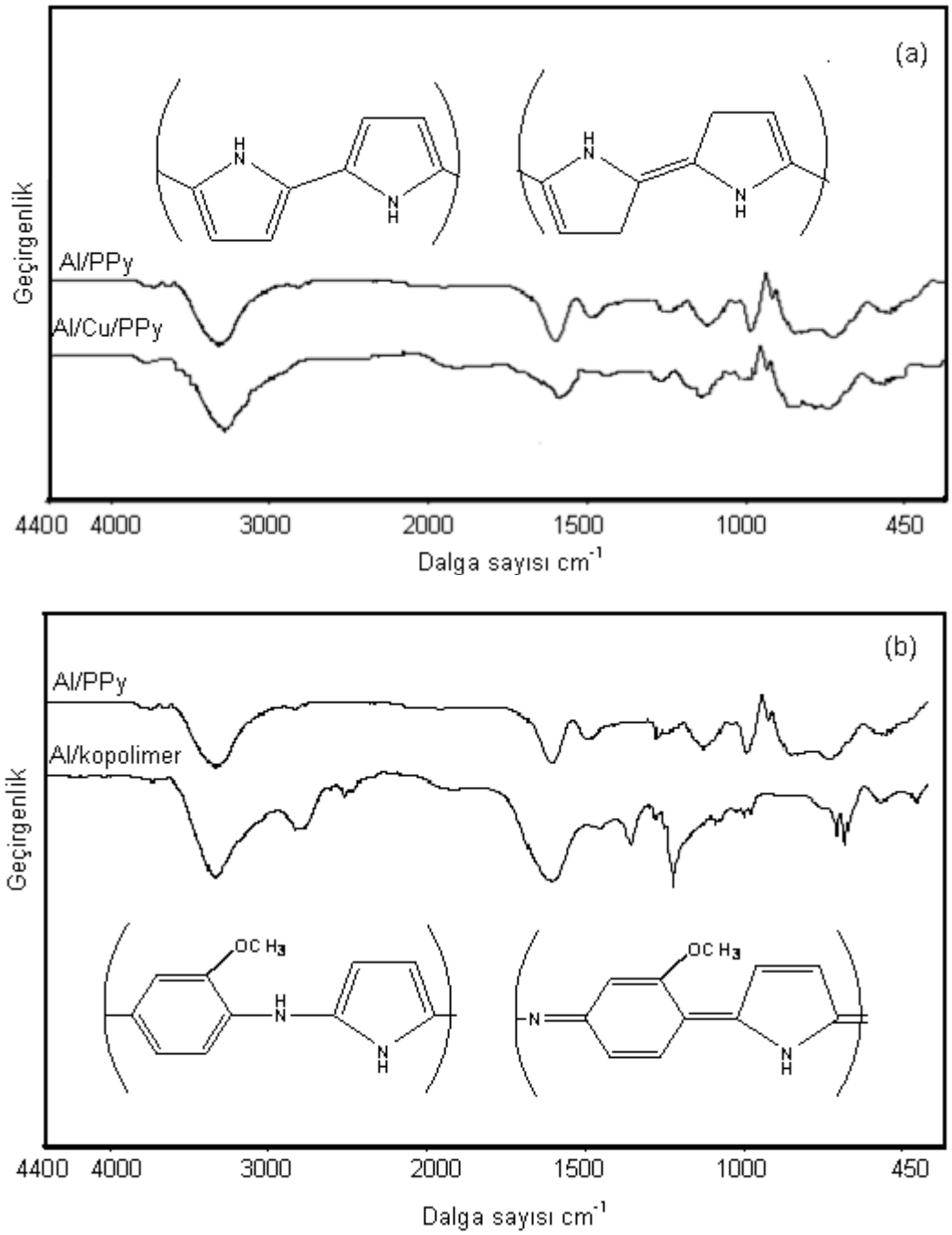
Şekil 4.4. Al/Cu (a), Al/Cu/PPy (b) ve Al/Cu/kopolimer (c) SEM görüntüler.

4.1.3. Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopi (FT-IR) ve Karakterizasyon

Spektrumun infrared bölgesi ışının 12800 ile 10 cm^{-1} dalga sayılı veya 0,78 ile 1000 μm dalga boylu kısmını kapsar. Hem cihaz, hem de uygulama açısından infrared spektrumu yakın, orta ve uzak infrared ışınları olmak üzere üç bölgeye

ayrılır. Moleküler maddeler için infrared absorpsiyon, emisyon ve yansıma spektrumları; moleküllerin bir titreşim veya dönme enerji seviyesinden ötekine geçişleriyle sağlanan enerjideki çeşitli değişmelerden kaynaklandığı varsayılarak açıklanmaktadır. Moleküler titreşim tipleri; simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri, düzlem içi sallanma, düzlem içi makaslama, düzlem dışı salınma ve düzlem dışı burkulma eğilme titreşimleridir.

Şekil 4.5'de polipirol ve kopolimer kaplamaların FT-IR spektrumları görülmektedir. Şekil 4.5.a'da Al ve Al/Cu yüzeylerinde sentezlenen polipirol kaplamaların spektrumları değerlendirildiğinde; yapısal bir farklılık gözlenmemekle birlikte 1450 - 1600 cm^{-1} aralığında küçük bir değişim tespit edilmiştir. Bu bölge, polimer yapısındaki aromatik karakter hakkında bilgi vermektedir. 1454 cm^{-1}'de Al/PPy için, C=C ve halka içi C-C titreşim piki; 950 cm^{-1}'de C–H düzlem dışı titreşim piki gözlenirken Al/Cu/PPy için, 1250 cm^{-1}'de C–H veya C–N düzlem içi deformasyon piki belirlenmiştir (Lehr ve ark, 2009; Mollahosseini ve ark, 2009). Her iki spektrumda da 3129 cm^{-1}'de, –NH– bağının gerilme ve titreşiminden kaynaklanan pikler; 1650 cm^{-1}'de –C–N– bağının gerilme ve titreşiminden kaynaklanan pikler; 1550 cm^{-1}'de indirgenmiş ve yükseltgenmiş polipirol zincirlerindeki –C-C– bağının gerilme pikleri; 1033 cm^{-1}'de –C–H deformasyon pikleri gözlenmektedir (Han ve Lu, 2007). Şekil 4.5.a'da Al/PPy'nin halka içi C=C titreşim pik şiddetinin, Al/Cu/PPy'ye kıyasla daha fazla olması, polimerin yükseltgen yapıda olduğunu göstermektedir. Bu durum elektrokimyasal sentezin gerçekleştirildiği potansiyel aralığı ile ilişkili olabilir. Çünkü Al yüzeyindeki hidroksit/oksit tabakalarından kaynaklanan aşırı gerilimler sebebiyle PPy sentezi güçleşmiş ve ancak 0,0 – 1,2 V aralığında (Şekil 4.1.b) polimerizasyon gerçekleştirilmiştir. Öte yandan Al/Cu yüzeyinde, bakırın daha iletken olması nedeniyle daha düşük potansiyelde (0,0 – 0,8 V aralığında; Şekil 4.2.b) polimerizasyon gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.5. Al 7075 ve Al/Cu yüzeylerinde sentezlenen polipirol (a) ve kopolimer (b) kaplamaların FT-IR spektrumları

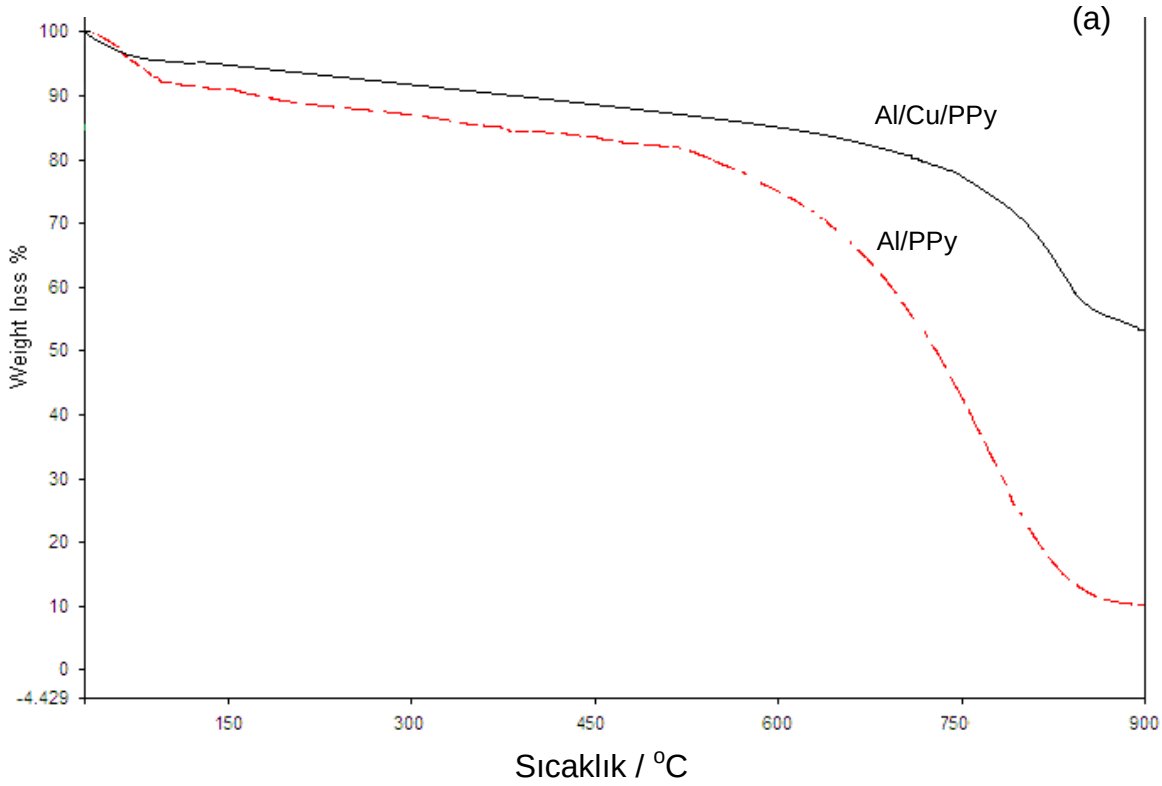
Şekil 4.5.b'de kopolimer için elde edilen spektrumda, 1024 cm^{-1}'de gözlenen pik metoksi grubunun varlığını işaret etmektedir (Yalçınkaya ve ark, 2008.a,b; Chudhari ve ark, 2009). Bu durum kopolimer zincirinde o-anisidinin varlığını göstermektedir.

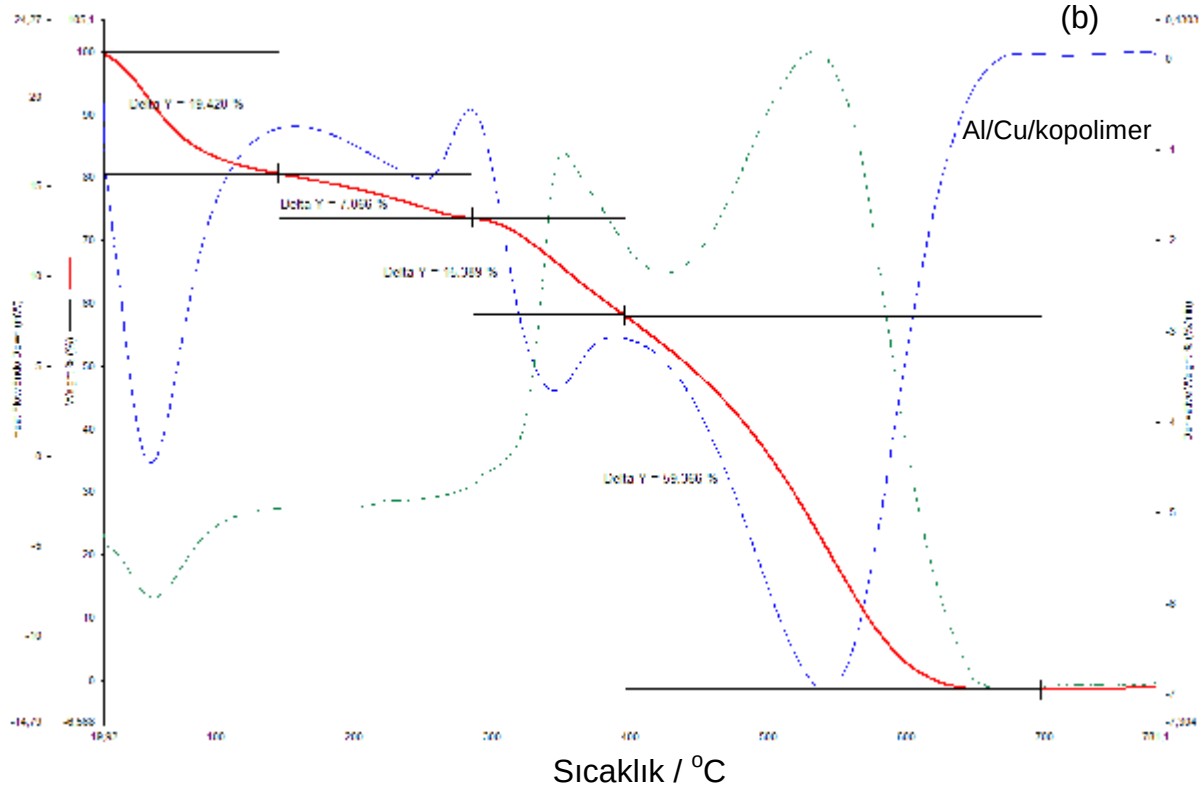
4.1.4. Termal analizler

Termal analiz yöntemleri, termogravimetrik analiz (TGA), türev termogravimetrik analiz (DTG), diferansiyel termal analiz (DTA), diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), termomekanik analiz (TMA), dinamik mekanik analiz (DMA)'dir. Bu yöntemler, maddeye kontrollü sıcaklık programı uygulandığında, maddenin ve/veya reaksiyon ürünlerinin fiziksel özelliklerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir grup tekniktir.

Şekil 4.6.a'da Al ve Al/Cu yüzeylerinde sentezlenen polipirol kaplamaların termal analizleri görülmektedir. Bu iki kaplamanın termal davranışları oldukça farklılık göstermektedir. Al yüzeyinde sentezlenen PPy'de ilk kütle kaybı yaklaşık 100 $^{\circ}$C'de nem kaybından dolayı gerçekleşmektedir. İkinci kütle kaybı 120 - 600 $^{\circ}$C aralığında gerçekleşmektedir. Zincirden küçük molekül kütleli yapıların ayrıldığı ve zincir deformasyonunun başladığı düşünülmektedir. Bu bölgedeki kütle kaybı yaklaşık % 20'dir (Şekil 4.6.a). Üçüncü kütle kaybı ise 600-900 $^{\circ}$C'de gözlenmektedir. Bu sıcaklık aralığında polimerin tamamen bozunduğu ve yandığı düşünülmektedir. Diğer yandan Al/Cu yüzeyinde sentezlenen PPy, termal olarak daha kararlı bir davranış göstermiştir. Bu polimer için 150 $^{\circ}$C'ye kadar kütle kaybının % 5'in altında olduğu, 150-750 $^{\circ}$C aralığında kütle kaybının yaklaşık % 8 olduğu ve zincir bozulmasının daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiği belirlenmiştir.

Şekil 4.6.b.'de Al/Cu yüzeyinde sentezlenen kopolimer kaplamanın termal analizleri görülmektedir. Dört farklı sıcaklık aralığında gerçekleşen kütle kayıplarından ilki; 0-140 $^{\circ}$C aralığında %19,4 civarında, ikincisi; 140-280 $^{\circ}$C aralığında % 7, üçüncüsü; 280-400 $^{\circ}$C aralığında % 15,4'dür. 400 $^{\circ}$C'nin üzerinde tamamen bozunma gözlenmiştir. Kopolimer kaplama için elde edilen bulgular PPy ile kıyaslandığında termal olarak benzer davranışların gözlendiği görülmektedir. Sentezlenen tüm polimer kaplamaların yaklaşık 400 $^{\circ}$C'ye kadar termal olarak kararlı olduğu söylenebilir.



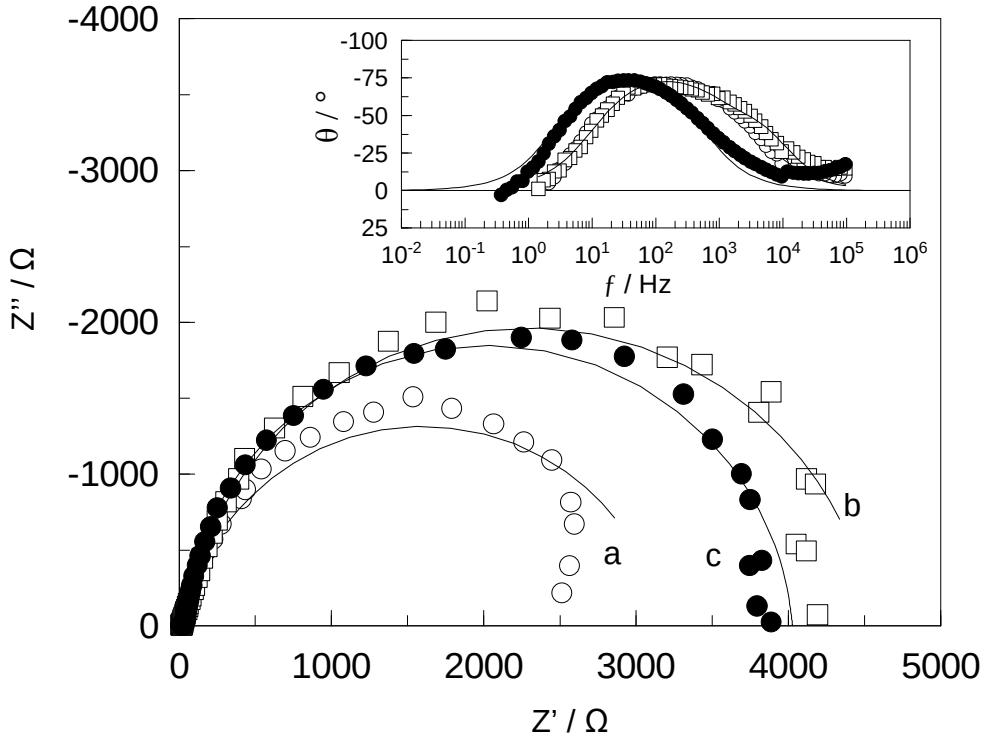


Şekil 4.6. Al 7075 ve Al/Cu yüzeylerinde sentezlenen polipirol (a) ve kopolimer (b) kaplamaların termal analizleri.

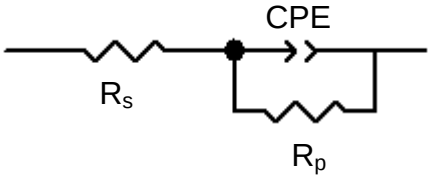
4.1.5. Korozyon Tesleri

4.1.5.1. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) Ölçümleri

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), metal/çözelti ara yüzeyinde gerçekleşen elektrokimyasal olayların aydınlatılmasında sık kullanılan bir yöntemdir. Al 7075 (a), Al/PPy (b) ve Al/kopolimer elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisinde 2 saat daldırma süresi sonunda elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri Şekil 4.7'de görülmektedir. EIS sonuçları ZWiev2 programı ile modellenmiştir ve eşdeğer devreler Şekil 4.8,10,13'de verilmiştir. Al, Al/PPy ve Al/kopolimer için elde edilen ölçümlerde, yüksek frekans bölgesinde başlayıp orta frekans bölgesinde devam eden ve düşük frekans bölgesinde saçılarak kapanan eğriler görülmektedir. Eğrilerin çapından belirlenen direnç, polarizasyon direncine (R_p) karşılık gelmekte olup, yük transfer direnci (R_{ct}), difüz tabaka direnci (R_d) ve akümülasyon (R_a) dirençlerinin toplamını ifade etmektedir (Erbil, 1987). PPy ve kopolimer kaplı elektrotların EIS ölçümlerinde tek luplu eğrilerin gözlenmesinin nedeni; bu kaplamaların gözenekli olmasından kaynaklanabilir ve bunlara ait Rp değerleri ile film direnci (R_f) değerleri tam olarak ayrılamaz. Al, Al/PPy ve Al/kopolimer için R_p değerleri sırasıyla; 3173, 4029 ve 4000 ohm'dur. Bu elektrotların sabit faz elementi (CPE) değerleri sırasıyla; 8,7; 0,6 ve 0,2 $\mu F\ cm^{-2}$ olarak belirlenmiştir. Şekil 4.7'de görüldüğü gibi Al elektrotun polimerler kaplanmasıyla R_p değerleri artarken CPE değerleri azalmıştır. Bu elektrotların 2 saat daldırma süresi sonunda açık devre potansiyelleri (E_{ocp}) sırasıyla; -0,707; -0,669 ve -0,623 V (Ag/AgCl) olarak belirlenmiştir. Polimer kaplamaların aluminyumun E_{ocp} değerlerini daha soy değerlere kaydırdığı tespit edilmiştir.

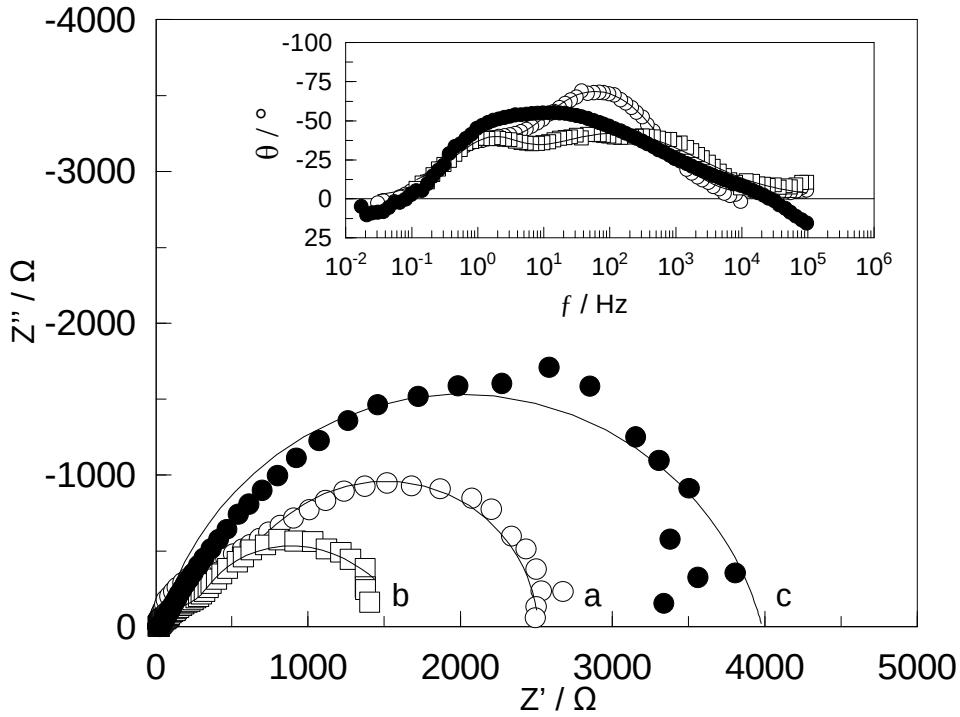


Şekil 4.7. Al 7075 (a), Al/Ppy (b), Al/ kopolimer (c)'in % 3,5 NaCl çözeltisinde 2 saat sonunda elde edilen EIS eğrileri.

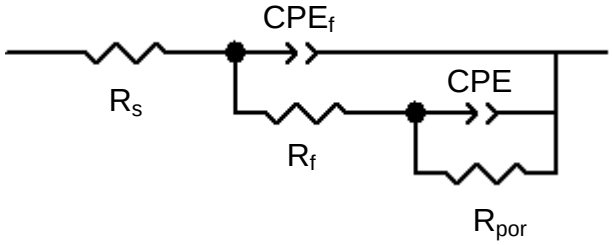


Şekil 4.8. Eşdeğer devre modeli-1.

Şekil 4.9'da Al/Cu (a), Al/Cu/PPy (b) ve Al/Cu/kopolimer elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisinde 2 saat daldırma süresi sonunda elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri verilmiştir. Şekil 4.9.a'da Al/Cu elektrot için elde edilen EIS ölçümünde çift lup görülmektedir. Bu durum, aluminyum yüzeyine bakırın çöktürülmesi işleminin kimyasal olarak gerçekleştirilmesi ve buna bağlı olarak yüzeyin poröz yapılı olması ile ilişkilendirilebilir (Şekil 4.4.a). Yüksek frekans bölgesinde gözlenen ilk lup por direncine (R_{por}), orta frekans bölgesinden itibaren gözlenen ikinci lup ise film tabakasının (R_f) direncine karşılık gelmektedir. Buna ait eşdeğer devre Şekil 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.9. Al/Cu (a), Al/Cu/Ppy (b), Al/Cu/kopolimer (c)'in % 3,5 NaCl çözeltisinde 2 saat sonunda elde edilen EIS eğrileri.

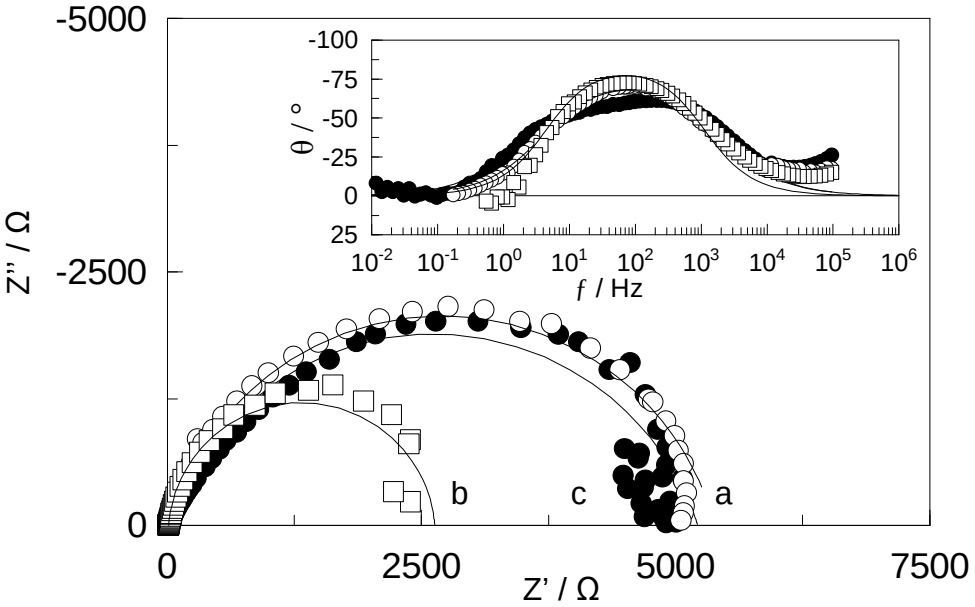


Şekil 4.10. Eşdeğer devre modeli-2.

Al/Cu için belirlenen R_{por} ve R_f değerleri sırasıyla; 1549 ve 942 ohm'dur. Sabit faz elementi (CPE) ve filmin sabit faz elementi (CPE_f) ise; 138,9 ve 34,3 µF cm^{-2}'dir. Şekil 4.9.b'de Al/Cu/PPy için elde edilen eğride yüksek ve orta frekans bölgelerinde olmak üzere iki lup gözlenmektedir. Bu eğri Şekil 4.10'da verilen eşdeğer devreye uygun olarak modellendiğinde, R_{por} ve R_f değerleri; 1098 ve 563 ohm, CPE ve CPE_f ise; 131,6 ve 154,9 µF cm^{-2} olarak belirlenmiştir. Al/Cu/kopolimer için elde edilen Nyquist eğrisinde yüksek frekans bölgesinde başlayan orta frekans bölgesinde devam ederek düşük frekans bölgesinde saçılarak

kapanan eğri görülmektedir. Belirlenen R_p değeri 3953 ohm, CPE değeri ise; 100 µF cm^{-2}'dir. Al/Cu, Al/Cu/PPy ve Al/Cu/kopolimer için 2 saat daldırma süresi sonunda ölçülen E_{ocp} değerleri; -0,704; -0,652 ve -0,647 V (Ag/AgCl)'dur.

Şekil 4.11'de Al 7075 (a), Al/PPy (b) ve Al/kopolimer elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisinde 168 saat daldırma süresi sonunda elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri verilmiştir.

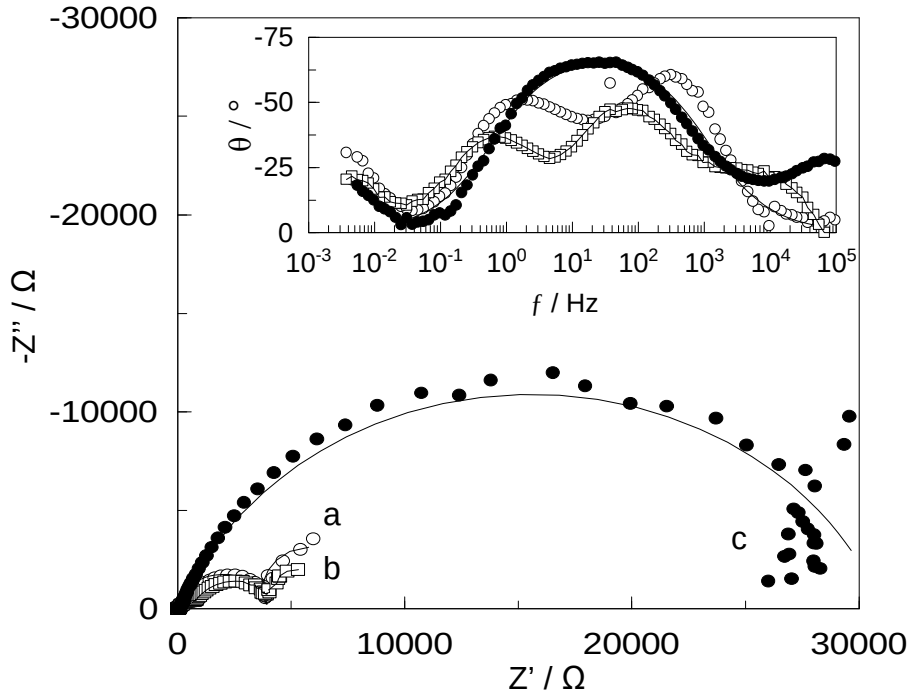


Şekil 4.11. Al 7075 (a), Al/Ppy (b), Al/ kopolimer (c)'in % 3,5 NaCl çözeltisinde 168 saat sonunda elde edilen EIS eğrileri.

168 saat daldırma süresi sonunda Al, Al/Ppy ve Al/ kopolimer elektrotların E_{ocp} değerleri korozif ortamın da etkisiyle katodik potansiyellere kaymıştır. Bu değerler sırasıyla; -0,836; -0,702 ve -0,706 V (Ag/AgCl) olarak ölçülmüştür. Şekil 4.11.a'da R_p değeri 5363 ohm, CPE değeri; 13,2 µF cm^{-2}'dir. Al için bekleme süresinin artışı ile R_p değerlerinde artış gözlense de bu durum alüminyumun korozyonu sonucu yüzeyde oluşan yalıtkan hidroksit/oksit tabakalarının oluşumundan kaynaklanabilir. Böyle bir durumda CPE değerlerinin kıyaslanması korozyon olayının aydınlatılmasında daha açıklayıcı olabilir. Çünkü alüminyumun korozyonu sonucunda yüzeyde oluşan bu tabaka metali korusa da ortamda bulunan ve spesifik adsorplanabilen klorür iyonları nedeniyle meydana gelen çukurlar malzemenin korozyon dayanımını azaltmaktadır. 168 saat daldırma süresi sonunda

gerek E_{ocp} değerinin katodik potansiyele kayması gerekse CPE'nin artması bu durumun bir göstergesi olabilir. Şekil 4.11.b'de Al/PPy için elde edilen EIS ölçüm sonuçlarına göre R_p (2575,3 ohm) daldırma süresinin artması ile azalmıştır. Elde edilen bulgulara göre 168 saatlik daldırma süresi boyunca kaplama su tutarak şişmiş ve yüzeydeki bariyer etkisini yitirmiştir. Al/kopolimer için de benzer şekilde R_p'nin azaldığı görülmektedir. Bu değer yaklaşık 5200 ohm olarak belirlenmiştir.

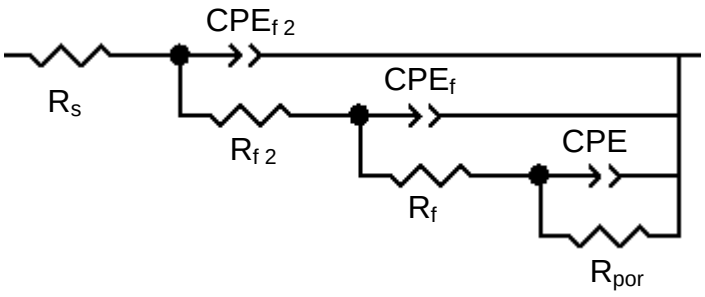
Şekil 4.12'de Al/Cu (a), Al/Cu/PPy (b) ve Al/Cu/kopolimer elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisinde 168 saat daldırma süresi sonunda elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri verilmiştir.



Şekil 4.12. Al/Cu (a), Al/Cu/Ppy (b), Al/Cu/kopolimer (c)'in % 3,5 NaCl çözeltisinde 168 saat sonunda elde edilen EIS eğrileri.

168 saat daldırma süresi sonunda Al/Cu, Al/Cu/Ppy ve Al/Cu/kopolimer elektrotların E_{ocp} değerleri sırasıyla; -0,798; -0,764 ve -0,706 V (Ag/AgCl) olarak ölçülmüştür. Al/Cu için belirlenen R_{por} daldırma süresinin artmasına bağlı olarak artış göstermiş ve 4156 ohm olarak belirlenmiştir (Şekil 4.12.a). Bu durum bakırın korozyonu sonucu oluşan düşük çözünürlükteki hidroksit/oksitlerin yüzeydeki porları tıkayarak kaplama/çözelti ara yüzeyinde yük/madde transferini güçleştirmesi ile

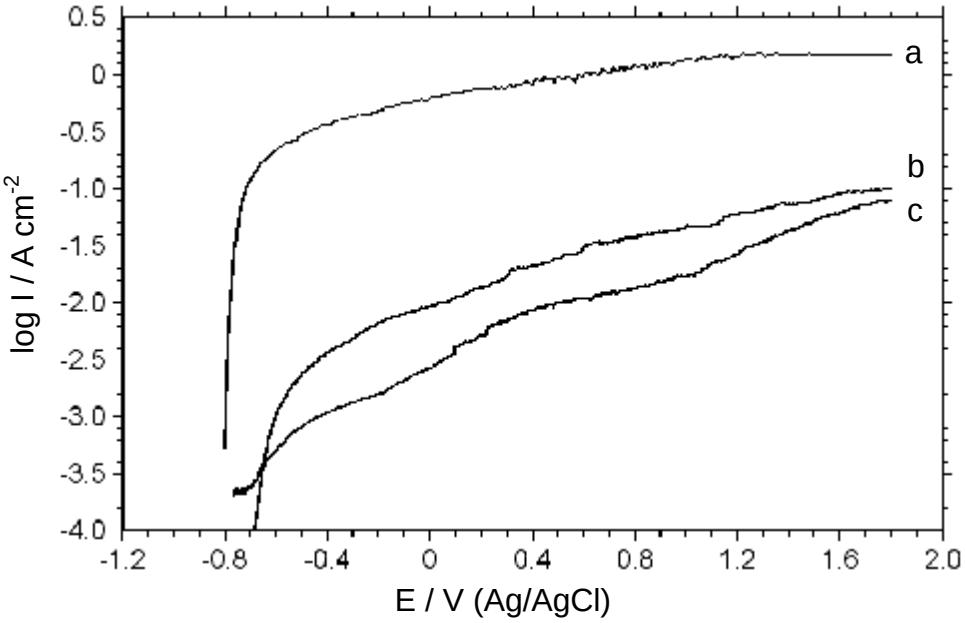
açıklanabilir. R_f ise 3939 ohm olarak belirlenmiştir (Şekil 4.12.a). Şekil 4.12.b'de Al/Cu/PPy için elde edilen eğride yüksek ve orta frekans bölgelerinde birbirinden tam olarak ayrılamamış iki lup ile düşük frekans bölgesinde üçüncü lup görülmektedir. 168 saatlik uzun daldırma süresinin sonunda su tutarak şişen polimer kaplamanın yüzeyden kısmen de olsa ayrılsa da anodik koruma etkisi nedeniyle yüzeydeki bakırı ve belki de porların derinliklerindeki alüminyumu oksitleyerek pasifleşme sağlamış olabilir. Bu durumda tüm tabakalara ait direnç vb. devre elemanlarının etkileri bağımsız luplar olarak gözlenebilir. Bu üç luplu eğri Şekil 4.13'deki eşdeğer devre yardımı ile modellenmiştir. Rpor 4173 ohm, hidroksit/oksit tabakanın direnci (R_f) 2476 ohm, polimer filmin direnci (R_{f2}) 1816 ohm olarak belirlenmiştir. Bu dirençlere karşılık gelen sabit faz elementleri sırası ile 17080; 147,4 ve 92,5 µF cm^{-2}'dir. Şekil 4.12.c'de Al/Cu/kopolimer için elde edilen eğri, yüksek frekans bölgesinden itibaren başlayan düşük frekans bölgesinde kapanan bir lup ve düşük frekans bölgesinde yüzeydeki akümülasyondan kaynaklandığı düşünülen bir kuyruk kısımdan oluşmaktadır. Bu durumda yüzeyde mevcudiyetini koruyan kopolimer kaplamanın anodik koruma etkisi ile yüzeydeki por ve çatlakları hidroksit/oksit tabakaları ile sıkıca kapattığı bu sebeple por ve film dirençlerinin birbirinden tam olarak ayrılamadığı düşünülmektedir. Yüzeyde korozyon vb. ürünlerin gerçekleştirdiği akümülasyon ise oldukça düşük bir direnç göstermektedir. Şekil 4.12.c'de belirlenen R_p değeri yaklaşık olarak 30995 ohm dur. Bu değer işlem görmemiş Al için belirlenen R_p (5363 ohm) ile kıyaslandığında; çoklu kaplama (Cu/kopolimer) ile etkin bir korumanın sağlandığı söylenebilir.



Şekil 4.13. Eşdeğer devre modeli-3.

4.1.5.2. Anodik Polarizasyon Eğrileri

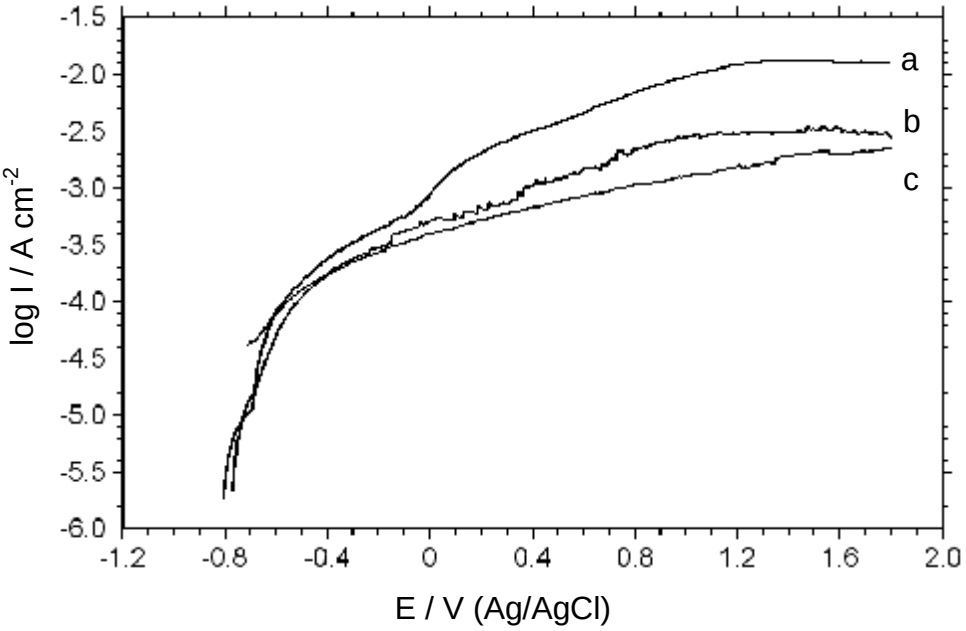
Şekil 4.14'de Al 7075 (a), Al/PPy (b) ve Al/kopolimer elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisinde 168 saat daldırma süresi sonunda elde edilen anodik polarizasyon eğrileri verilmiştir.



Şekil 4.14. Al 7075 (a), Al/Ppy (b), Al/ kopolimer (c)'in % 3,5 NaCl çözeltisinde 168 saat sonunda anodik polarizasyon eğrileri.

Şekil 4.14'de görüldüğü gibi, Al elektrotun polimer kaplamalar ile kaplanması sonucunda korozyon potansiyelleri daha soy değerlere kaymıştır. Al, Al/PPy ve Al/kopolimer için 0,5 V'da belirlenen akım yoğunlukları sırasıyla; 0,932; 0,025 ve 0,010 A cm^{-2}'dir. Polimer kaplı elektrotlarda akım yoğunluklarının oldukça düşük olması kaplamaların anodik koruma etkisinden kaynaklanabilir.

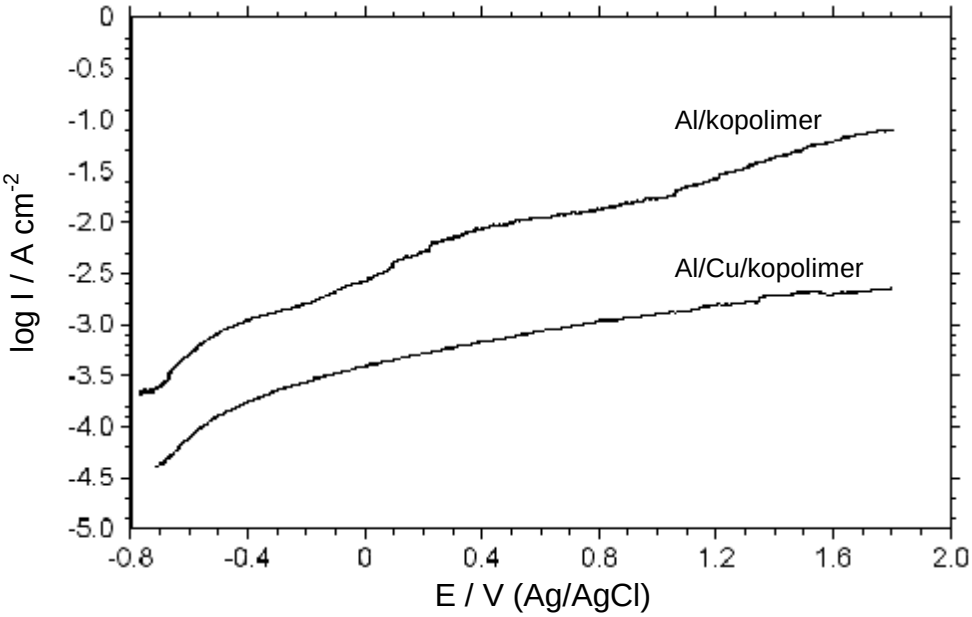
Şekil 4.15'de Al/Cu (a), Al/Cu/PPy (b) ve Al/Cu/kopolimer elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisinde 168 saat daldırma süresi sonunda elde edilen anodik polarizasyon eğrileri verilmiştir.



Şekil 4.15. Al/Cu (a), Al/Cu/Ppy (b), Al/Cu/kopolimer (c)'in % 3,5 NaCl çözeltisinde 168 saat sonunda elde edilen anodik polarizasyon eğrileri.

Şekil 4.15'de Al/Cu elektrotun polimer kaplamalar ile kaplanması sonucunda korozyon potansiyellerinde fazla bir değişim gözlenmemiştir. Al/Cu, Al/Cu/PPy ve Al/Cu/kopolimer için 0,5 V'da belirlenen akım yoğunlukları sırasıyla; $3{,}764 \times 10^{-3}$; $1{,}222 \times 10^{-3}$ ve $0{,}757 \times 10^{-3}$ A cm^{-2}'dir. Çok tabakalı kaplamaların yapıldığı elektrotların akım yoğunluklarının tek tabakalılara kıyasla oldukça düşük olduğu dikkati çekmektedir.

Şekil 4.16'da Al/kopolimer ve Al/Cu/kopolimer elektrotların anodik polarizasyon eğrileri kıyaslanmaktadır. Her iki elektrot için korozyon potansiyelleri birbirine yakın olmasına rağmen, çoklu kaplamanın daha etkin bir koruma sağladığı gözlenmektedir. Al yüzeyinin kimyasal yöntemle bakır ile kaplanmasının iki temel avantajı bulunmaktadır. Polimerizasyon için uygulanan potansiyel aralığının azaltılması ile polimerin aşırı oksidasyonu ve dolayısı ile bozunması engellenmiş hem de yüzeyde anodik koruma etkisi ile oluşan hidroksit/oksit tabakaları sayesinde oluşan por ve çukurcuklar tıkanmıştır.

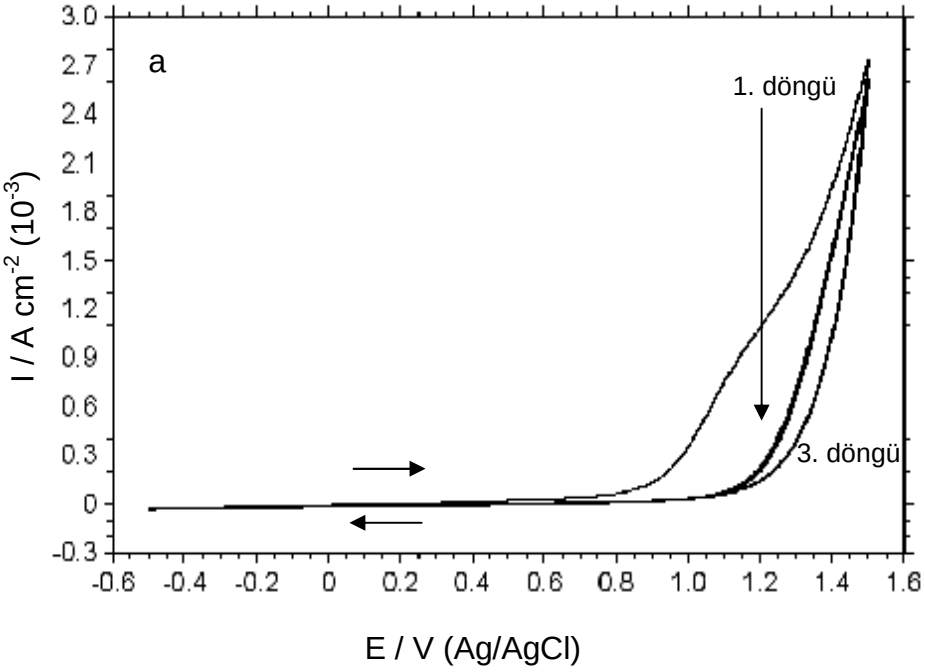


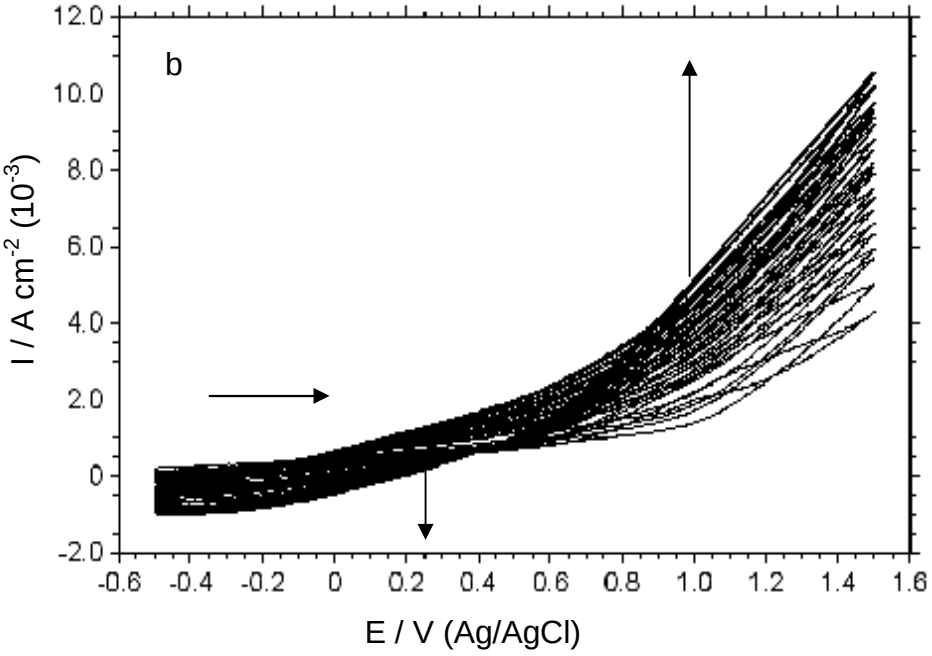
Şekil 4.16. Al/kopolimer ve Al/Cu/kopolimer elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisinde 168 saat sonunda elde edilen anodik polarizasyon eğrileri.

4.2. 6063 Aluminyum Alaşımı

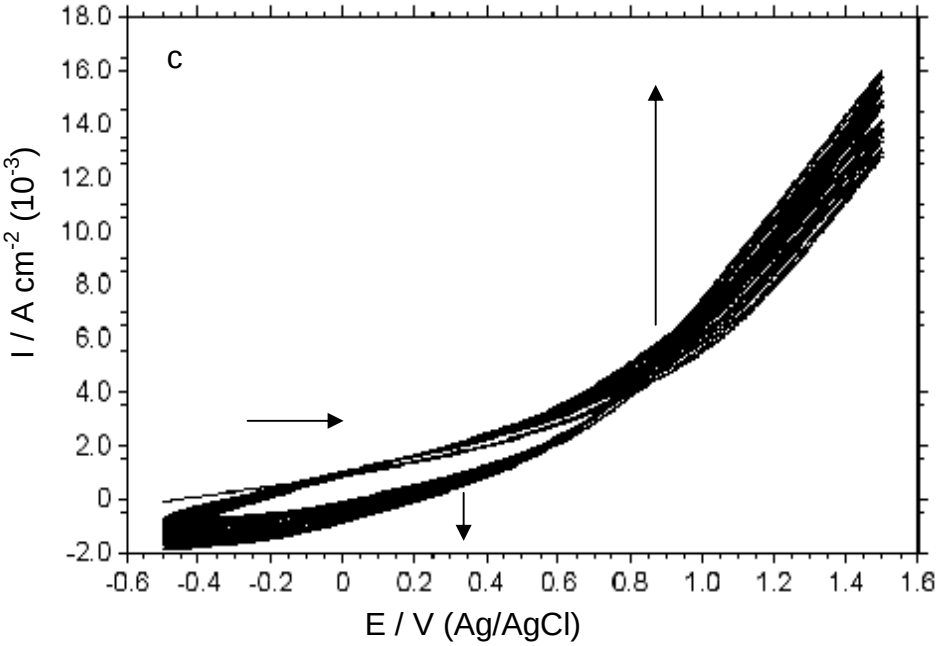
4.2.1. Elektrokimyasal Sentez

Şekil 4.17.a'da Al 6063 elektrotun 0,4 M $H_2C_2O_4$ çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramları görülmektedir. 0,9 V'dan itibaren aluminyumun yükseltgenmesine bağlı olarak akım artışı gözlenirken, daha yüksek potansiyellerde elektrot yüzeyinde oksijen gazı çıkışı olmaktadır. Artan döngü sayısı ile akım değerlerinin azalmasının başlıca nedeninin; yükseltgenme sırasında yüzeyde oluşan, yalıtkan ve çözünmeyen aluminyum hidroksit/oksitlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 4.17.b'de Al 6063 elektrotun 0,1 M pirol içeren 0,4 M $H_2C_2O_4$ çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramları verilmektedir. Şekil 4.17.b'de, 0,6 V'da görülen anodik pik, monomer oksidasyonu ile ilişkilendirilebilir. Akım değerleri artan döngü sayısı ile artmaktadır. Geri yönlü taramada gözlenen katodik pikler yüzeyde oluşan PPy'nin indirgenmesinden kaynaklanabilir, bu piklerin akımları da artan döngü sayısı ile artmaktadır. Şekil 4.17.c'de Al 6063 elektrotun 0,1 M monomer (pirol:o-anisidin, 8:2) içeren 0,4 M $H_2C_2O_4$ çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramları görülmektedir. 0,6 V'da monomerlerin oksidasyonuna ait anodik akım artışı gözlenmekte ve akım değerleri artan döngü sayısı ile artmaktadır. Geri yönlü taramada yaklaşık 0,4 V'dan itibaren gözlenen katodik akım artışı ise yüzeyde oluşan kopolimerin indirgenmesinden kaynaklanabilir. Şekil 4.17'de PPy ve kopolimer kaplamaların kalınlıkları sırasıyla; 17,9±0,2 µm ve 16,8±0,2 µm iken iletkenlikleri sırasıyla; $(2,3\pm0,3)x10^{-3}$ S cm^{-1} ve $(3,1\pm0,3)x10^{-3}$ S cm^{-1} dir.





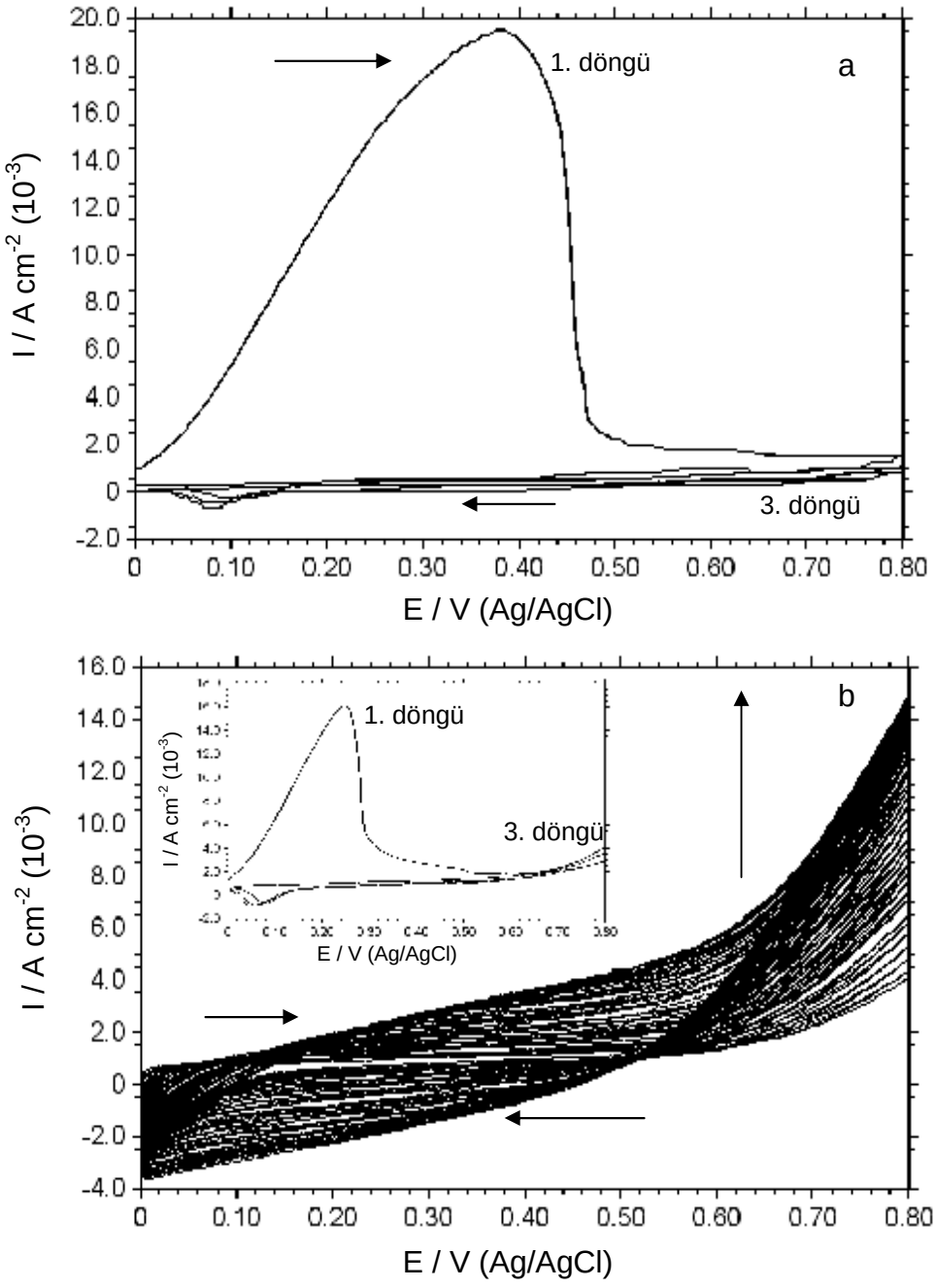
Devamı



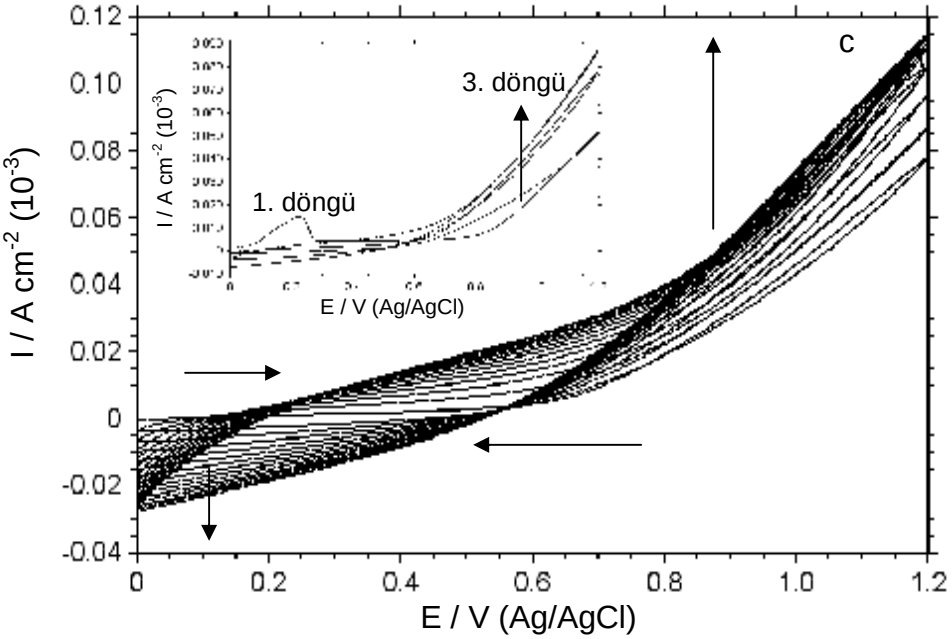
Şekil 4.17. Al 6063 için 0,4 M $H_2C_2O_4$ (a), 0,1 M pirol içeren 0,4 M $H_2C_2O_4$ (b) ve 0,1 M monomer (pirol:o-anisidin 8:2) içeren 0,4 M $H_2C_2O_4$ (c) çözeltilerinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar. (Tarama hızı: 50 mV s^{-1})

Şekil 4.18.a'da Al/Cu elektrotun 0,4 M $H_2C_2O_4$ çözeltisindeki (a), 0,1 M pirol içeren 0,4 M $H_2C_2O_4$ çözeltisindeki (b) ve 0,1 M monomer (pirol:o-anisidin 8:2) içeren 0,4 M $H_2C_2O_4$ çözeltisindeki (c) voltamogramları görülmektedir. Şekil 4.18.a'da 0,0 - 0,5 V potansiyel aralığında bakırın yükseltgenmesine (Cu/Cu^{+1} ve Cu^{+1}/Cu^{+2}) ait geniş bir pik gözlenmektedir. Bu olay sırasında yüzeyde oluşan, düşük çözünürlükteki CuC_2O_4, Cu_2O, CuO, vb. nedeniyle yüzey pasifleşmekte ve akım değerlerinin artan döngü sayılarında azaldığı görülmektedir (Pourbaix, 1974; Pyun ve Park, 1986, Burke ve Collins, 1999). Şekil 4.18.b'de pirol içeren okzalik asit çözeltisinde birinci döngüde bakırın çözünmesine ait pik yaklaşık aynı potansiyel değerinde gözlenmekte ve monomer oksidasyonu 0,7 V'da görülmektedir. Elektrot yüzeyine adsorplanan pirol molekülleri ve oluşan PPy tabakası nedeniyle elektrot yüzeyini pasifleştirdiğinden dolayı, ikinci ve sonraki döngülerde bakırın çözünmesine ait herhangi bir pik gözlenmemektedir. Ayrıca döngü sayısı arttıkça, anodik ve katodik akım değerlerinin arttığı gözlenmektedir. Bu durum yüzeyde oluşan PPy tabakasının iletken yapıda olmasından kaynaklanabilir (Tüken ve ark.,

2004). Şekil 4.18.c'de ileri yönlü ilk taramada gözlenen bakırın oksidasyonuna ait pik, ilerleyen döngülerde görülmemektedir. Ayrıca 0,6 V'dan itibaren monomerlerin oksidasyonuna ait akım artışları görülmektedir. Yüzeyde oluşan kopolimer kaplamanın iletken yapılı olması nedeniyle artan döngü sayıları ile akım değerleri de artış göstermektedir.



Devamı

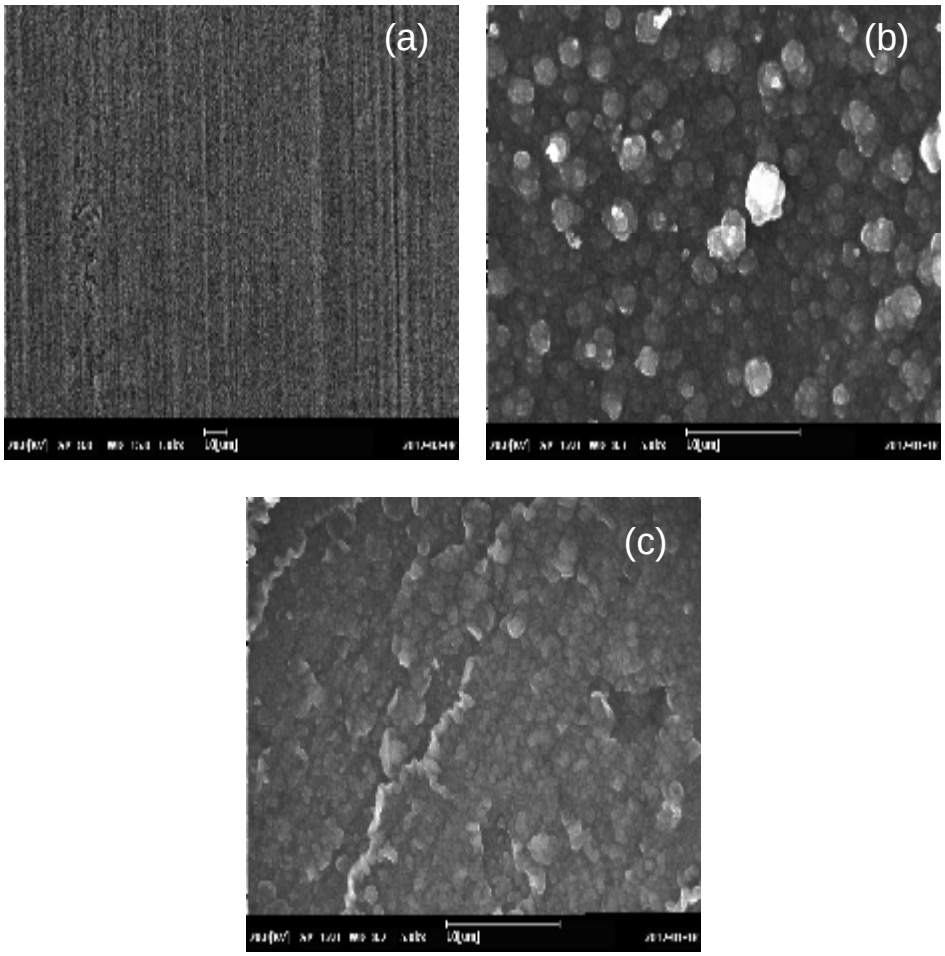


Şekil 4.18. Al/Cu için 0,4 M $H_2C_2O_4$ (a), 0,1 M pirol içeren 0,4 M $H_2C_2O_4$ (b) ve 0,1 M monomer (pirol:o-anisidin 8:2) içeren 0,4 M $H_2C_2O_4$ (c) çözeltilerinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar. (Tarama hızı: 50 mV s^{-1})

Şekil 4.18'de Al/Cu yüzeyinde oluşturulan PPy ve kopolimer kaplamaların kalınlıkları sırasıyla; 18,1±0,2 µm ve 16,3±0,2 µm iken iletkenlikleri sırasıyla; (1,3±0,3)x10^{-2} S cm^{-1} ve (1,7±0,3)x10^{-2} S cm^{-1} dir.

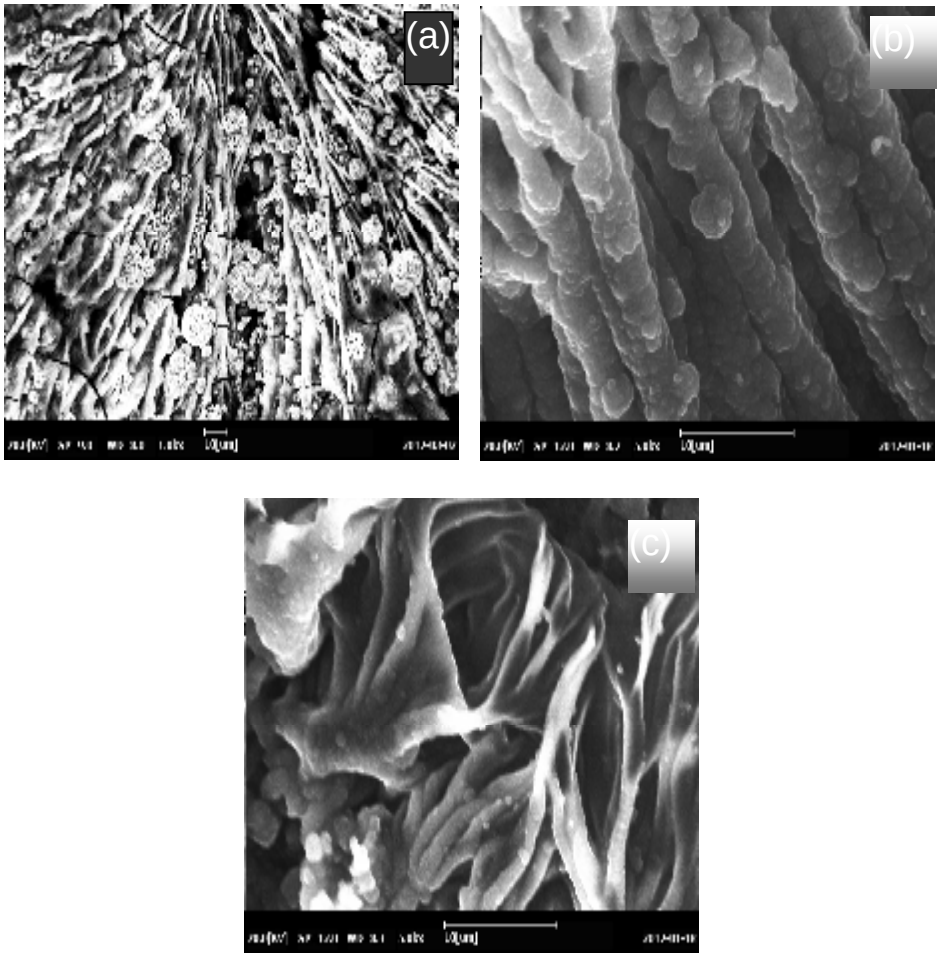
4.2.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüleri ve Yüzey Yapısı

Şekil 4.19.a'da işlem görmemiş Al 6063 yüzeyine ait SEM görüntüsü verilmiştir. Yüzeyde zımparalama işleminden kaynaklanan izler görülmektedir (Şekil 4.19.a). Şekil 4.19.b'de PPy kaplı aluminyum yüzeyi görülmektedir. Literatüre uygun olarak karnabahar görünümlü yumrulu yapılar görülmektedir (Balaskas ve ark., 2011; Mrad ve ark., 2011; Annibaldi ve ark., 2012). Şekil 4.19.c'de Al/kopolimer'in yüzey görüntüsü Al/PPy ile kıyaslandığında oldukça farklı olduğu gözlenmektedir. Yüzeyin karnabahar görünümü ortadan kalkmıştır ve tanecik boyutları daha küçük ve yassıdır.



Şekil 4.19. Al 6063 (a) Al/PPy (b) Al/kopolimer (c) SEM görüntüleri.

Şekil 4.20.a'da bakır kaplı alüminyum (Al/Cu) yüzeyine ait SEM görüntüsü verilmiştir. Kimyasal olarak gerçekleşen kaplama olayında, rastgele bir çökme meydana geldiğinden dolayı yüzey oldukça heterojen yapılıdır, çubuk ve küresel görünümlü yapılar gözlenmektedir. Şekil 4.20.b'de Al/Cu/PPy'e ait SEM görüntüsünde karnabahar görünümlü yapıların Al/Cu yüzeyindeki çubuk şeklindeki yapıların üzerinde geliştiği görülmektedir. Bu sebeple yüzeydeki PPy kaplama silindirik ve yumrulu yapılı olabilir. Şekil 4.20.c'de ise Al/Cu/kopolimer yüzeyi Al/Cu/PPy'e kıyasla daha ağsı yapıdadır. Yumrulu yapıların azaldığı, daha çok ipliksi yapıların yüzeyi sardığı gözlenmektedir.

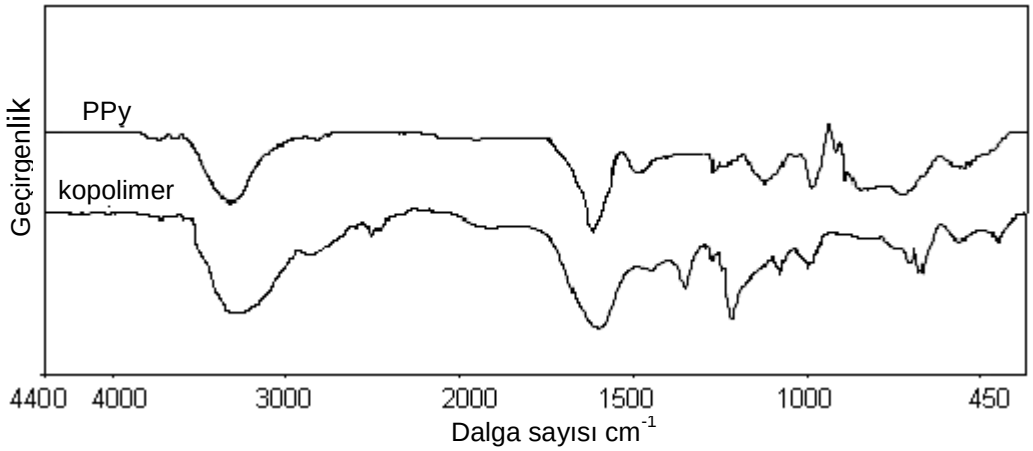


Şekil 4.20. Al/Cu(a) Al/Cu/PPy (b) Al/Cu/kopolimer (c) SEM görüntüleri.

4.2.3. Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopi (FT-IR) ve Karakterizasyon

Şekil 4.21.a'da Al/Cu yüzeyinde sentezlenen polipirol, Şekil 4.21.b'de kopolimer kaplamaların FT-IR spektrumları görülmektedir. Her iki spektrumda da 3300 cm^{-1} 'de gözlenen pikler –NH– bağının gerilme ve titreşiminden; 1650 ve 1480 cm^{-1} 'de gözlenen pikler C=C ve halka içi C-C titreşim pikleri görülmektedir. PPy için, 1550 cm^{-1}'de–C-C– bağının gerilme pikleri; 1030 cm^{-1}'de –C–H deformasyon pikleri gözlenmektedir (Han ve Lu, 2007; Yalçınkaya ve ark., 2010). 1200 cm^{-1}'de C–H veya C–N düzlem içi deformasyon piki belirlenmiştir (Lehr ve ark, 2009; Mollahosseini ve ark, 2009). Kopolimer için elde edilen spektrumda, 1300 cm^{-1}'de gözlenen pik aromatik halkaya bağlı metoksi grubunun varlığını işaret

etmektedir (Skoog ve ark, 1998). Bu durum kopolimer zincirinde o-anisidinin varlığını göstermektedir.

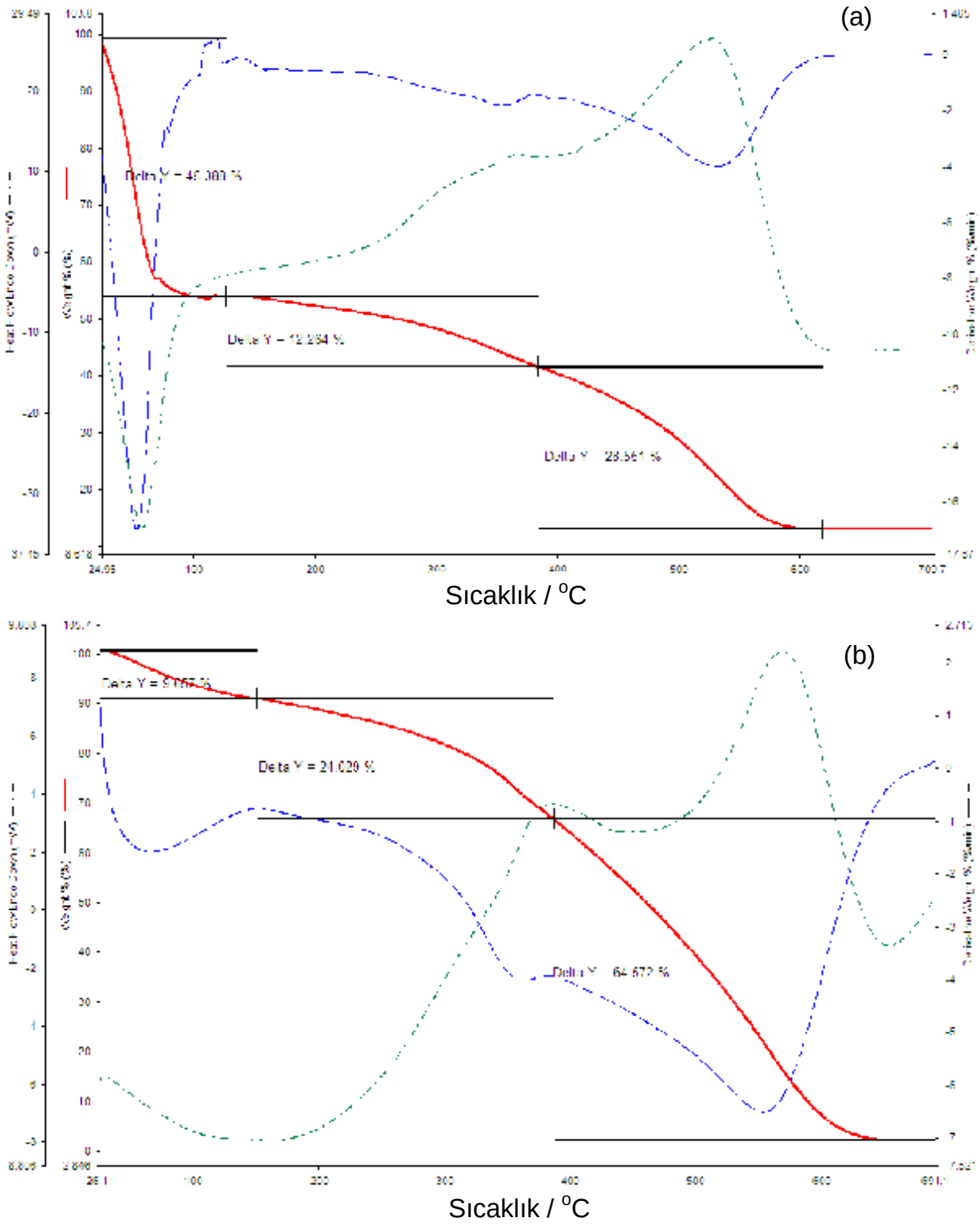


Şekil 4.21. Al/Cu yüzeylerinde sentezlenen polipirol (a) ve kopolimer (b) kaplamaların FT-IR spektrumları kaplamaları.

4.2.4. Termal analizler

Şekil 4.22.a'da Al/Cu yüzeyinde sentezlenen polipirol kaplamanın termal analizi verilmiştir. Üç farklı sıcaklık aralığında kütle kayıpları görülmektedir. 0 - 120 °C'de % 45,4'lük oldukça yüksek orandaki kütle kaybının yalnızca nem kaybından kaynaklanmadığı aynı zamanda polimerin yapısal bozunmasının başladığı düşünülmektedir (Doğru Mert, 2011.d). 120 - 380 °C aralığında % 12,3'lük kütle kaybının ardından daha yüksek sıcaklıklara ulaşıldığında hızlı bir yanma meydana gelmektedir (Şekil 4.22.a).

Şekil 4.22.b'de Al/Cu yüzeyinde sentezlenen kopolimer kaplamanın termal analizi görülmektedir. Kopolimer kaplama için de üç farklı sıcaklık aralığında kütle kayıpları görülmesine rağmen PPy'e kıyasla termal olarak daha kararlı olduğu söylenebilir. 0 - 160 °C'de % 9,7'lik; 160 - 380 °C'de % 24'lük kütle kayıpları görülmektedir. 380 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda kopolimer zincirindeki deformasyonlar ve yanma hızı artmaktadır (Şekil 4.22.b).

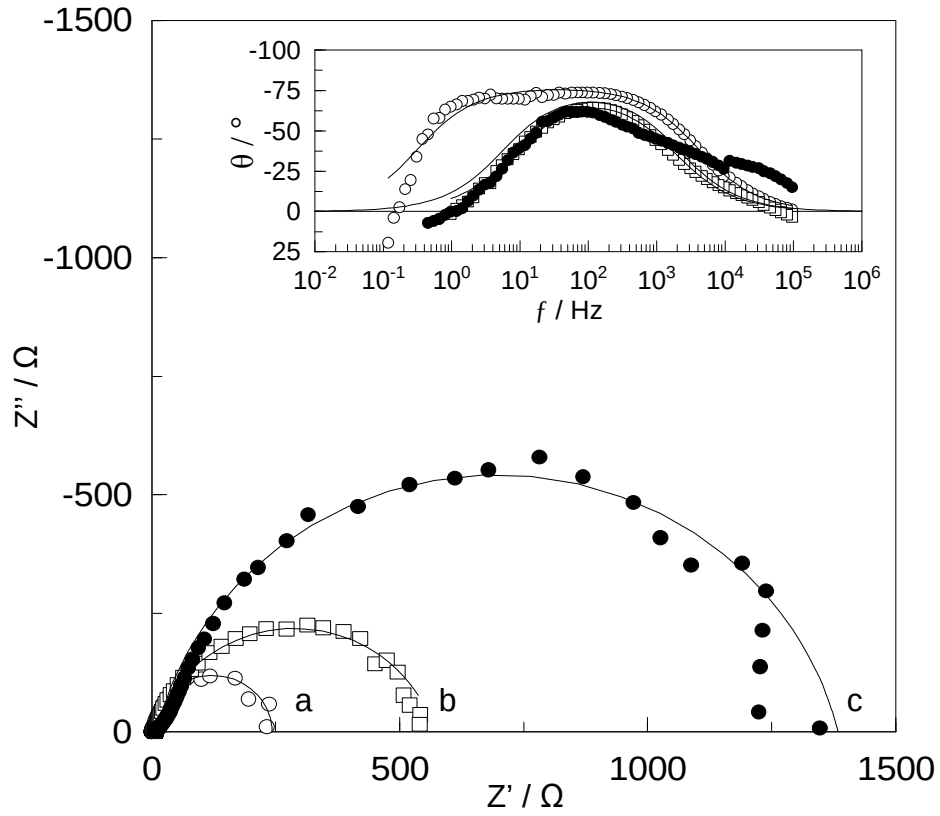


Şekil 4.22. Al/Cu yüzeylerinde sentezlenen polipirol (a) ve kopolimer (b) kaplamaların termal analizleri.

4.2.5. Korozyon Tesleri

4.2.5.1. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) Ölçümleri

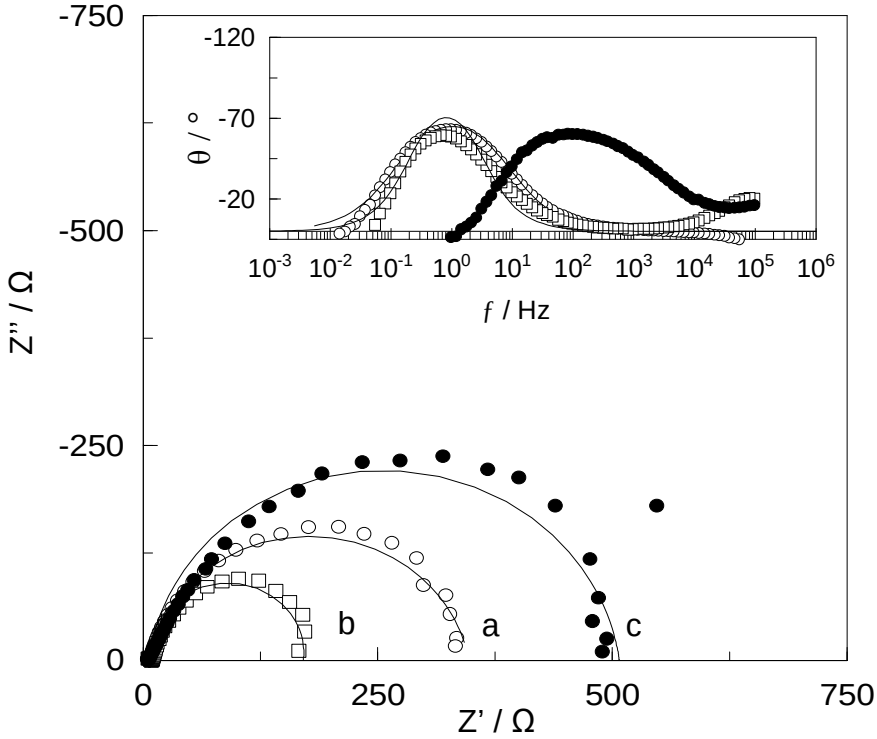
Şekil 4.23'de Al 6063 (a), Al/PPy (b) ve Al/kopolimer elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisinde 2 saat daldırma süresi sonunda elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri görülmektedir.



Şekil 4.23. Al 6063 (a), Al/Ppy (b), Al/ kopolimer (c)'in % 3,5 NaCl çözeltisinde 2 saat sonunda elde edilen EIS eğrileri.

Şekil 4.23'deki eğriler, Şekil 4.8'deki eşdeğer devreye uygun olarak modellenmiştir. Al, Al/PPy ve Al/kopolimer için belirlenen R_p değerleri sırasıyla; 242; 562,5 ve 1375 ohm iken CPE değerleri; 600; 60 ve 35 µF cm^{-2}'dir. 6063 Al yüzeyinin polimer kaplamalar ile kaplanması sonucunda R_p değerleri artmış, CPE değerleri azalmıştır.

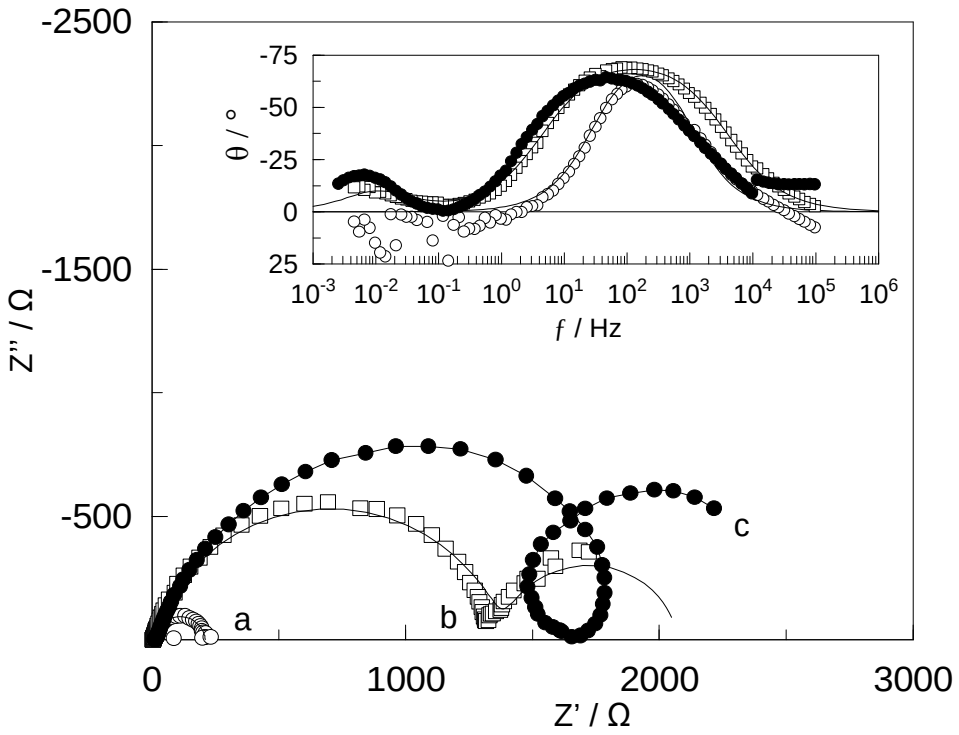
Şekil 4.24'de Al/Cu (a), Al/Cu/PPy (b) ve Al/Cu/kopolimer elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisinde 2 saat daldırma süresi sonunda elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri görülmektedir.



Şekil 4.24. Al/Cu (a), Al/Cu/Ppy (b), Al/Cu/kopolimer (c)'in % 3,5 NaCl çözeltisinde 2 saat sonunda elde edilen EIS eğrileri.

Şekil 4.24'deki eğriler, Şekil 4.8'deki eşdeğer devreye uygun olarak modellenmiştir. Al/Cu, Al/Cu/PPy ve Al/Cu/kopolimer için belirlenen R_p değerleri sırasıyla; 339,8; 162 ve 502 ohm iken CPE değerleri; 386,5; 476 ve 65 µF cm^{-2}'dir. 6063 Al yüzeyinin bakır ile kaplanması direnci bir miktar arttırırken çoklu kaplamalarda direnç değerlerinin düşük olduğu dikkati çekmektedir. Bu durum polimer kaplamaların iletken yapılı olmalarından kaynaklanabilir. Ayrıca bu kaplamaların SEM görüntülerinde (Şekil 4.20), yüzeyin yumrulu ve ipliksi yapısı nedeniyle çözelti ile temas eden yüzey alanı artacağından direnç değerleri azalmış olabilir.

Şekil 4.25'de Al 6063 (a), Al/PPy (b) ve Al/kopolimer elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisinde 168 saat daldırma süresi sonunda elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri verilmiştir.

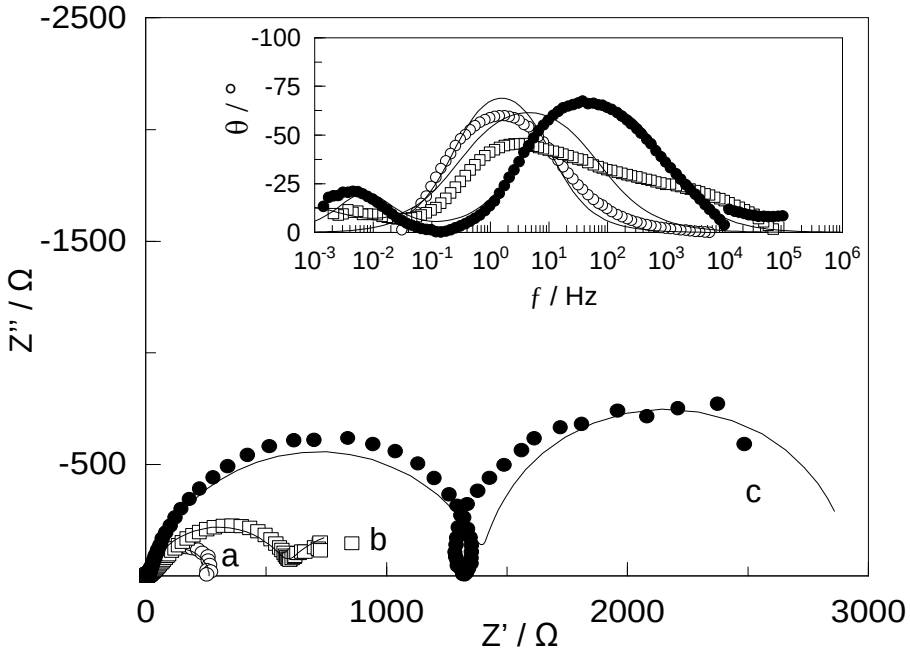


Şekil 4.25. Al 6063 (a), Al/Ppy (b), Al/ kopolimer (c)'in % 3,5 NaCl çözeltisinde 168 saat sonunda elde edilen EIS eğrileri.

Şekil 4.25.a'da yüksek frekans bölgesinde başlayıp orta frekans bölgesinde devam eden ve düşük frekans bölgesinde indüktif eğri görülmektedir. İndüktif kısım klorür iyonlarının alüminyum yüzeyinde çözünür kompleksler oluşturması ($AlCl_4^{-1}$, vb) ile çukurların oluşumundan kaynaklanmaktadır (Doğru Mert 2011.a). Al 6063'ün 168 saat daldırma süresi sonunda korozif ortamın etkisi nedeniyle R_p değeri azalarak 203 ohm olarak belirlenmiştir. PPy ve kopolimer kaplı elektrotlar için ise elde edilen eğriler iki lupludur. Eğriler Şekil 4.10'daki eşdeğer devreye uygun olarak modellenmiştir. Al/PPy ve Al/kopolimer için belirlenen R_{por} değerleri; 682; 1580 ohm, R_f değerleri; 1390; 1485 ohm'dur. Bu elektrotlar için belirlenen direnç değerleri daldırma süresinin artması ile artmıştır. Bu durum polimerlerin anodik koruma etkisinden kaynaklanabilir. Kopolimer kaplı Al elektrotun düşük frekans

bölgesinde gözlenen değişim, kaplamanın su tutarak şişmesi ve spesifik adsorplanan klorür iyonlarının yüzeye ulaşmasının ardından çukurcuklar meydana gelmesinden kaynaklanabilir.

Şekil 4.26'da Al/Cu (a), Al/Cu/PPy (b) ve Al/Cu/kopolimer elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisinde 168 saat daldırma süresi sonunda elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri verilmiştir.

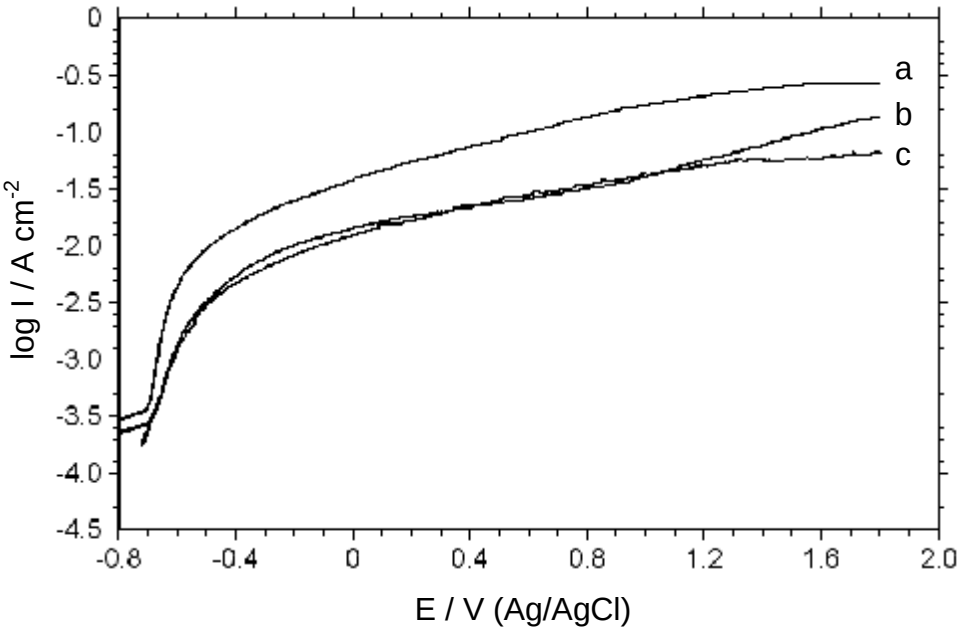


Şekil 4.26. Al/Cu (a), Al/Cu/Ppy (b), Al/Cu/kopolimer (c)'in % 3,5 NaCl çözeltisinde 168 saat sonunda elde edilen EIS eğrileri.

Şekil 4.26.a'da Al/Cu elektrot için elde edilen tek luplu eğride daldırma süresinin artması ile R_p değerinin azaldığı gözlenmektedir. Belirlenen R_p ve CPE değerleri sırasıyla; 257 ohm ve 2600 µF cm^{-2}'dir. PPy ve kopolimer kaplı elektrotlar için iki luplu eğriler görülmektedir (Şekil 4.26.b ve c). Bu elektrotlar için belirlenen R_{por} değerleri sırasıyla; 500; 1500 ohm, R_f değerleri; 589; 1410 ohm olarak belirlenmiştir.

4.2.5.2. Anodik Polarizasyon Eğrileri

Şekil 4.27'de Al 6063 (a), Al/PPy (b) ve Al/kopolimer elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisinde 168 saat daldırma süresi sonunda elde edilen anodik polarizasyon eğrileri verilmiştir.

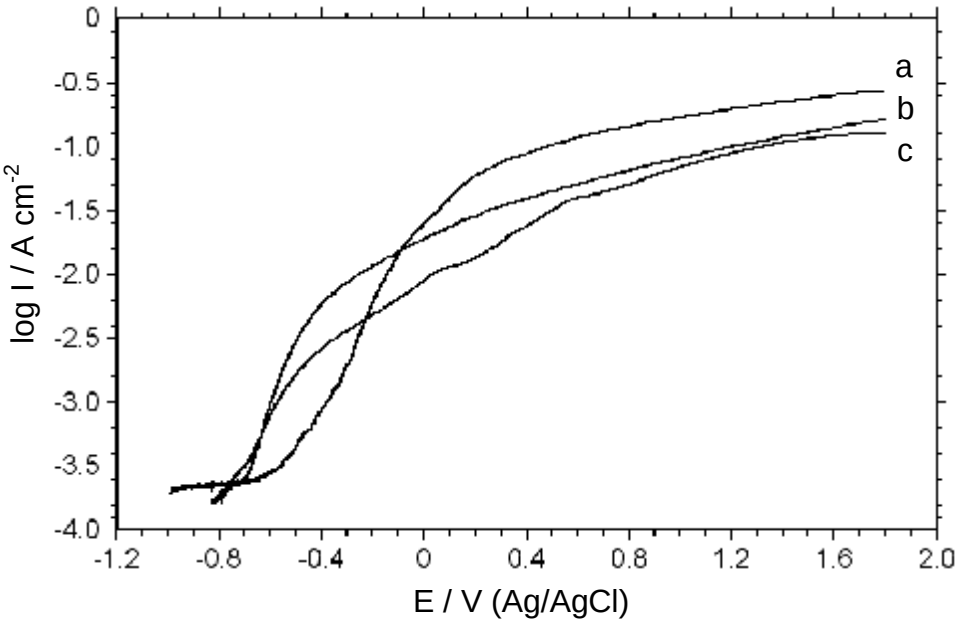


Şekil 4.27. Al 6063 (a), Al/Ppy (b), Al/ kopolimer (c)'in % 3,5 NaCl çözeltisinde 168 saat sonunda anodik polarizasyon eğrileri.

Şekil 4.27'de Al 6063 ve polimer kaplı elektrotlar için korozyon potansiyellerinde belirgin bir değişim gözlenmezken, polimer kaplı elektrotların akım yoğunluklarının Al'a kıyasla oldukça düşük olduğu görülmektedir. Al, Al/PPy ve Al/kopolimer için 0,5 V'da belirlenen akım yoğunlukları sırasıyla; 0,085; 0,025 ve 0,022 A cm^{-2}'dir.

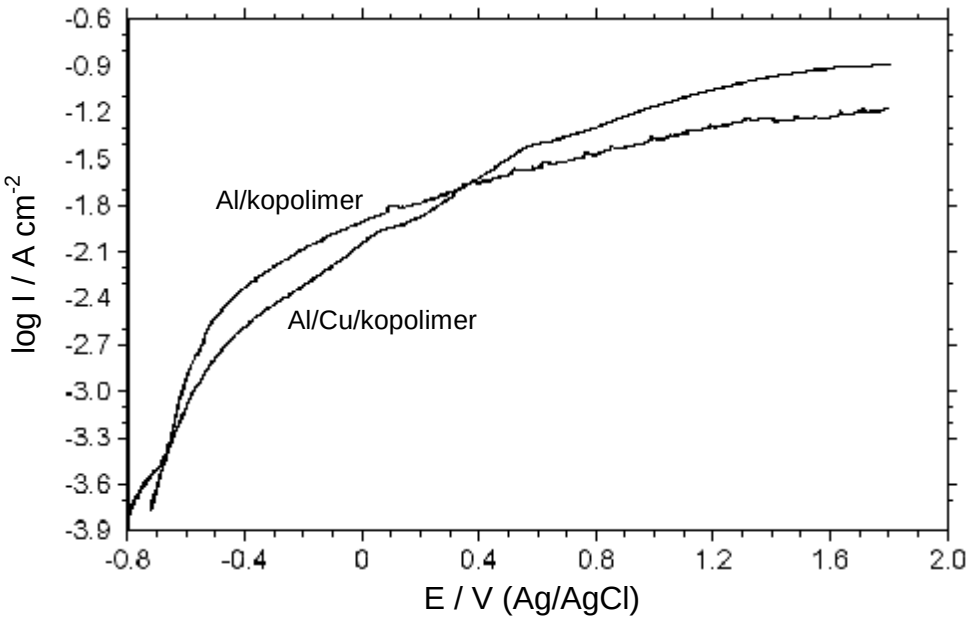
Şekil 4.28'de Al/Cu (a), Al/Cu/PPy (b) ve Al/Cu/kopolimer elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisinde 168 saat daldırma süresi sonunda elde edilen anodik polarizasyon eğrileri verilmiştir. -0,8 V ile -0,2 V aralığındaki potansiyel bölgesinde Al/Cu elektrot için gözlenen akım yoğunluğu daha düşük olmasına rağmen, daha soy potansiyellere doğru gidildikçe polimer kaplı elektrotların akım yoğunluklarının Al/Cu'a kıyasla daha düşük olduğu görülmektedir. Al/Cu, Al/Cu/PPy ve

Al/Cu/kopolimer için 0,5 V'da belirlenen akım yoğunlukları sırasıyla; 0,103; 0,045 ve 0,032 A cm^{-2}'dir.



Şekil 4.28. Al/Cu (a), Al/Cu/Ppy (b), Al/Cu/kopolimer (c)'in % 3,5 NaCl çözeltisinde 168 saat sonunda elde edilen anodik polarizasyon eğrileri.

Şekil 4.29'da Al/kopolimer ve Al/Cu/kopolimer elektrotların anodik polarizasyon eğrileri kıyaslanmaktadır.



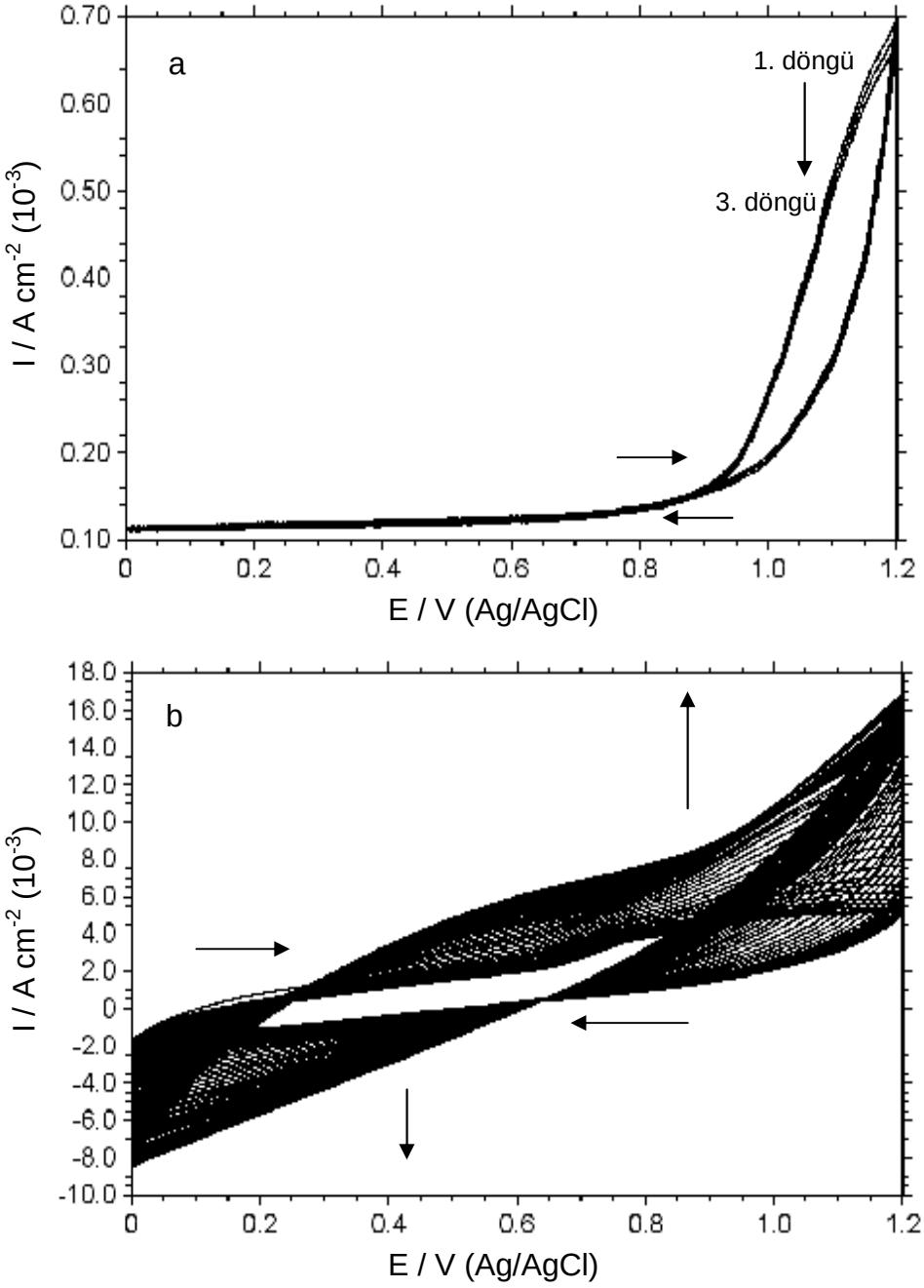
Şekil 4.29. Al/kopolimer ve Al/Cu/kopolimer elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisinde 168 saat sonunda elde edilen anodik polarizasyon eğrileri.

Şekil 4.29'da her iki elektrot için korozyon potansiyelleri birbirine yakın olmasına rağmen, çoklu kaplamanın düşük potansiyellerde (-0,8 V ile 0,4 V) daha etkin bir koruma sağladığı, Al/kopolimer kaplamanın ise 0,4 V'dan itibaren soy potansiyellerde daha etkili olduğu gözlenmektedir.

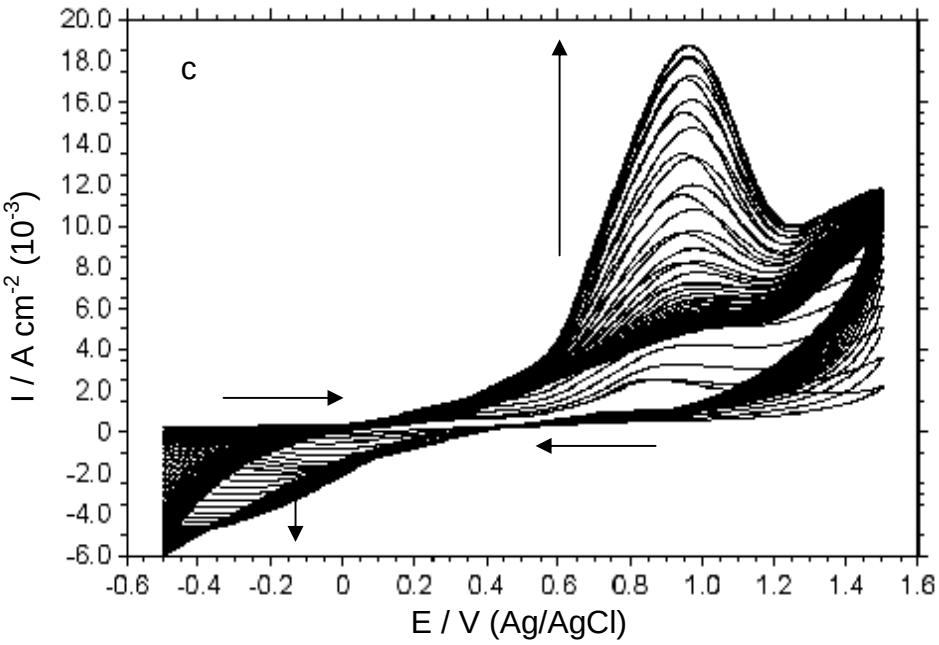
4.3. 3102 Aluminyum Alaşımı

4.3.1. Elektrokimyasal Sentez

Şekil 4.30'da Al 3102 elektrotun 0,4 M $H_2C_2O_4$ çözeltisindeki (a), 0,1 M pirol içeren 0,4 M $H_2C_2O_4$ çözeltisindeki (b) ve 0,1 M monomer (pirol:o-anisidin 8:2) içeren 0,4 M $H_2C_2O_4$ çözeltisindeki (c) voltamogramları görülmektedir. Şekil 4.30.a'da 0,0 – 0,95 V potansiyel aralığında, akım değerleri yaklaşık sıfır iken, 0,95 V'dan soy potansiyellerde hızlı bir akım artışı gözlenmektedir. Yaklaşık 0,95 V'da yer alan anodik pik metalin oksidasyonundan kaynaklanmaktadır. Şekil 4.30.b'de pirol içeren çözeltide monomerin oksidasyonuna ait pik yaklaşık 0,6 V'da gözlenmektedir. Akım değerleri artan döngü sayısı ile artmaktadır. Geri yönlü taramada gözlenen katodik pikler yüzeyde oluşan polimerin indirgenmesinden kaynaklanabilir, bu piklerin akımları da artan döngü sayısı ile artmaktadır. Ayrıca monomer içeren çözeltide birinci döngüden itibaren Al 3102 yüzeyinde siyah PPy tabakası oluşumu gözlenmiştir. Şekil 4.30.c'de Al 3102 elektrotun pirol ve o-anisidin (8:2) içeren okzalik asitte -0,5 ile 1,5 V potansiyel aralığında 50 mV s^{-1} tarama hızıyla elde edilen dönüşümlü voltamogramlarında, 0,0 – 0,6 V potansiyel aralığında, akım değerleri yaklaşık sıfır iken, 0,6 V'dan soy potansiyellerde hızlı bir akım artışı gözlenmektedir. 0,6 – 0,8 V potansiyel aralığında oksidasyon akımı artarken, 0,8 -1,1 V potansiyel aralığında azalmış ve bu potansiyelden daha soy değerlerde tekrar artış göstermiştir. Bu durum zincirde bulunan o-anisidinin aşırı yükseltgenmesinden kaynaklanabilir. Artan döngü sayısı ile piklere ait akım değerlerinin de arttığı gözlenirken, oksidasyon pik potansiyelinin daha katodik değerlere kaydığı görülmektedir. Al/PPy ve Al/kopolimer kaplamalar için ölçülen kalınlıklar sırasıyla; 10,77 ve 9,86 µm, iletkenlikler ise $(1,9\pm0,3)x10^{-3}$ S cm^{-1} ve $(1,5\pm0,3)x10^{-4}$ S cm^{-1} dir.



Devamı

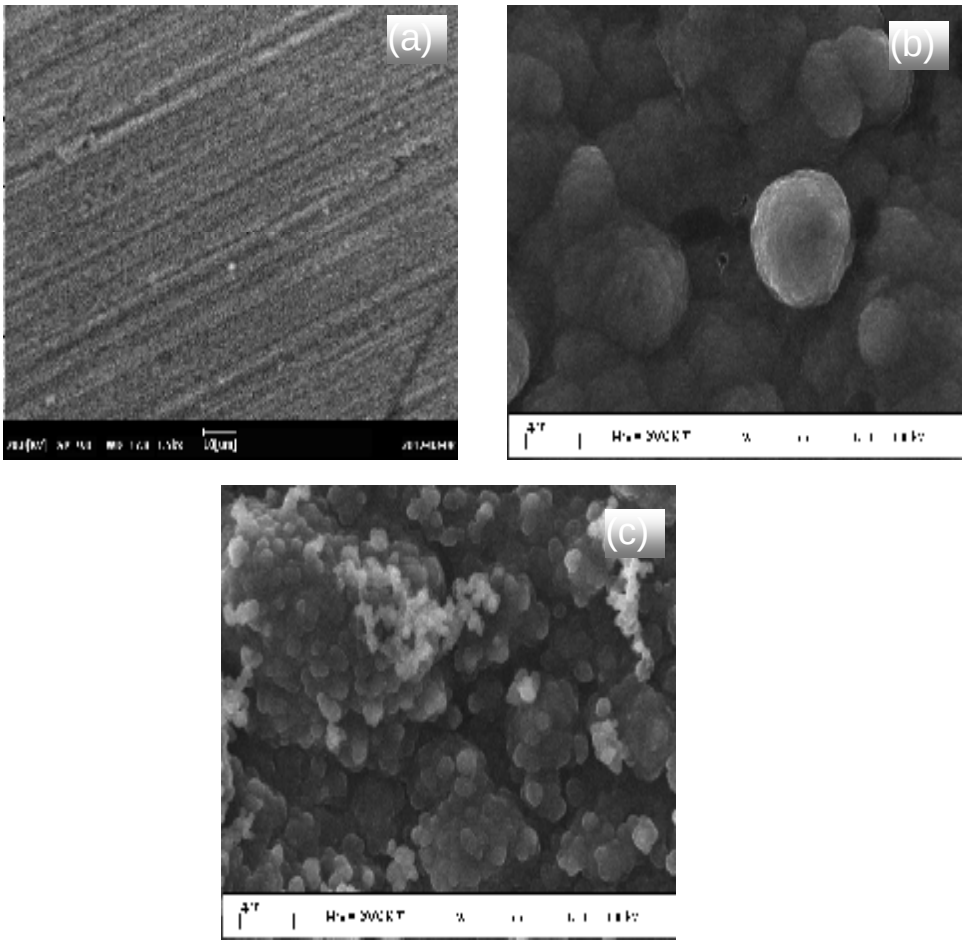


Şekil 4.30. Al 3102 için 0,4 M $H_2C_2O_4$ (a), 0,1 M pirol içeren 0,4 M $H_2C_2O_4$ (b) ve 0,1 M monomer (pirol:o-anisidin 8:2) içeren 0,4 M $H_2C_2O_4$ (c) çözeltilerinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar. (Tarama hızı: 50 mV s^{-1})

Al 3102 elektrot, Al 7075 ve Al 6063 ile aynı işlemlere tabi tutularak yüzeyine bakır çöktürme işlemi yapılmıştır. Fakat bu alaşım için homojen ve yapışkan bir kaplama elde edilememiştir. Bu nedenle çoklu kaplamalar uygulanamamıştır.

4.3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüleri ve Yüzey Yapısı

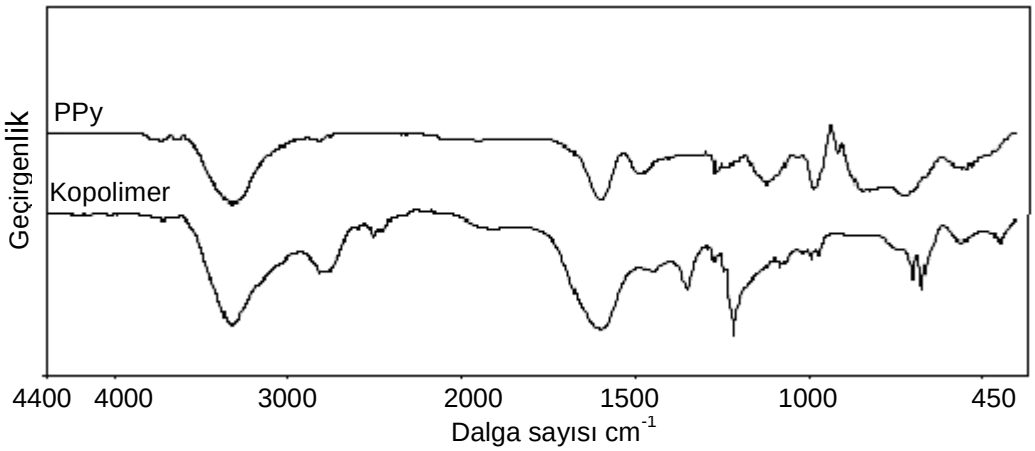
Al 3102 yüzeyi Şekil 4.31.a'da verilmiştir. Yüzeyde zımparalama işleminden kaynaklanan izler mevcuttur. Şekil 4.31.b'de PPy kaplı aluminyum yüzeyi görülmektedir. İri taneli, küresel yapılı taneciklerin ortalama çapları yaklaşık 2 µm'dir. Şekil 4.31.c'de kopolimer kaplı aluminyum yüzeyinde gözlenen küçük küresel yapılı taneciklerin ortalama çapları ise 0,5 µm'dir. PPy kaplamanın kopolimer kaplamaya kıyasla daha iri taneli olması nedeniyle, çözelti ile temasında daha fazla su tutarak şişmesine ve daha çabuk deformasyonuna sebep olabilir.



Şekil 4.31. Al 3102 (a) Al/PPy (b) Al/kopolimer (c) SEM görüntüleri.

4.3.3. Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopi (FT-IR) ve Karakterizasyon

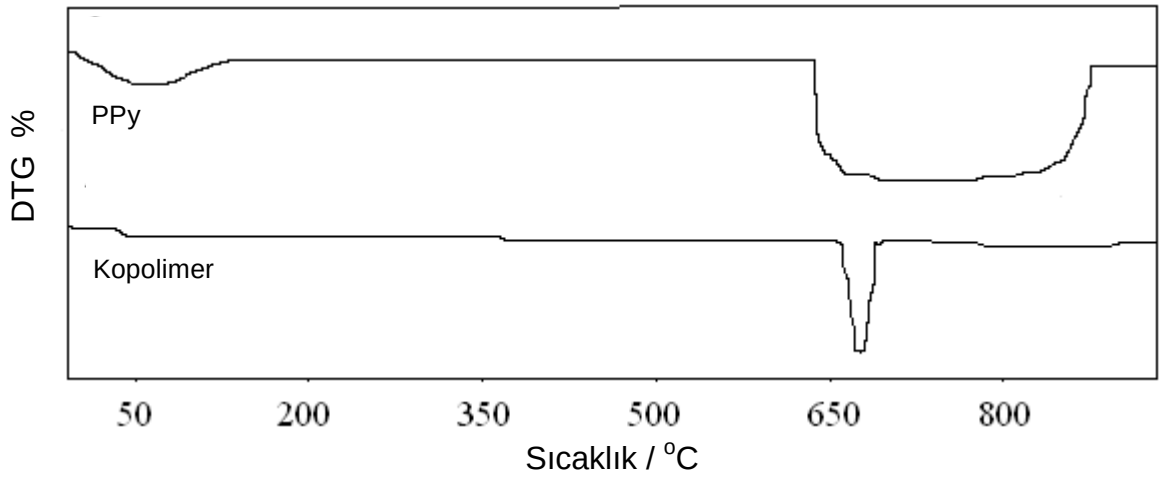
Şekil 4.32'de polipirol ve kopolimer kaplamaların FT-IR spektrumları görülmektedir. 3215 cm^{-1}'de, –NH– bağının gerilme ve titreşiminden kaynaklanan pikler; 1650 cm^{-1}'de –C–N– bağının gerilme ve titreşiminden kaynaklanan pikler; 1550 cm^{-1}'de indirgenmiş ve yükseltgenmiş polipirol zincirlerindeki –C-C– bağının gerilme pikleri gözlenmektedir (Skoog ve ark, 1998). Kopolimer için elde edilen spektrumda, 1250 ve 1020 cm^{-1}'de gözlenen pikler polimer yapısındaki o-anisidin molekülüne ait metoksi grubundan kaynaklanmaktadır (Yalçınkaya ve ark, 2008; Chudhari ve ark, 2009). Bu durum kopolimer zincirinde o-anisidinin varlığını göstermektedir.



Şekil 4.32. Al 3102 yüzeylerinde sentezlenen polipirol ve kopolimer kaplamaların FT-IR spektrumları.

4.3.4. Termal analizler

Şekil 4.33'de Al 3102 yüzeylerinde sentezlenen PPy ve kopolimer kaplamaların termal analizleri verilmektedir. Kaplamaların farklı termal davranışlar gösterdiği görülmektedir. PPy analizinde ilk kütle kaybı yaklaşık 20 - 120 °C'de nem kaybından kaynaklanmaktadır. PPy'nin zincir deformasyonu geniş bir sıcaklık aralığında (650 - 900 °C) gerçekleşmektedir. Diğer yandan, kopolimer kaplama için elde edilen verilere göre 675 °C'de gözlenen daha keskin pik ise kopolimer kaplamanın termal olarak daha kararlı olduğunu göstermektedir.

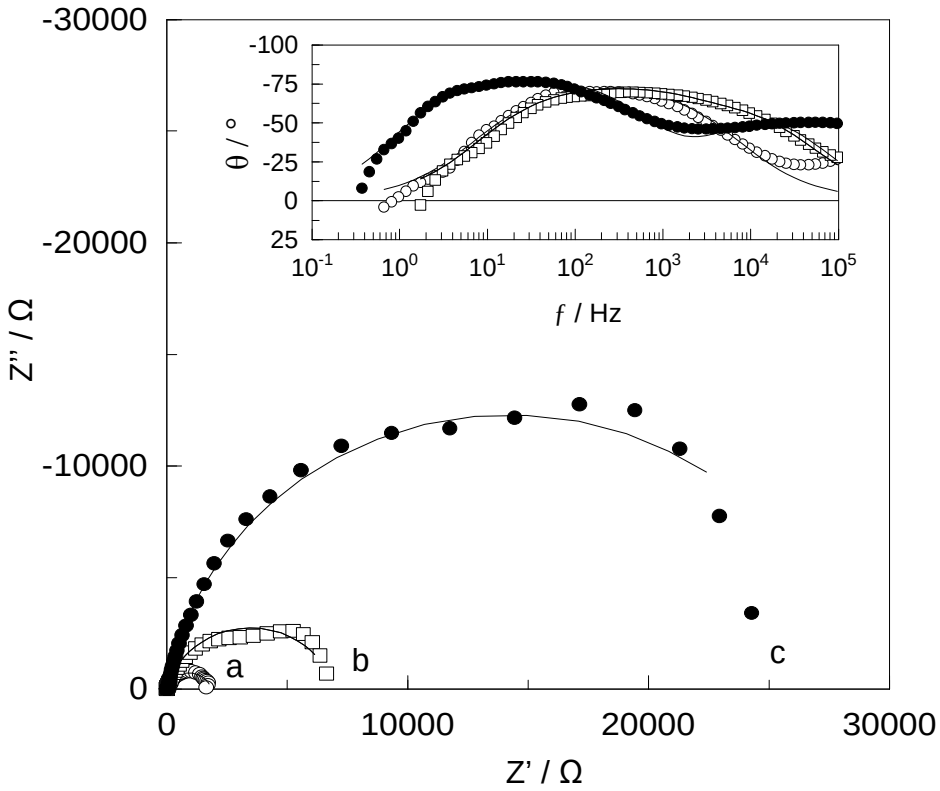


Şekil 4.33. Al 3102 yüzeylerinde sentezlenen polipirol ve kopolimer kaplamaların termal analizleri.

4.3.5. Korozyon Tesleri

4.3.5.1. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) Ölçümleri

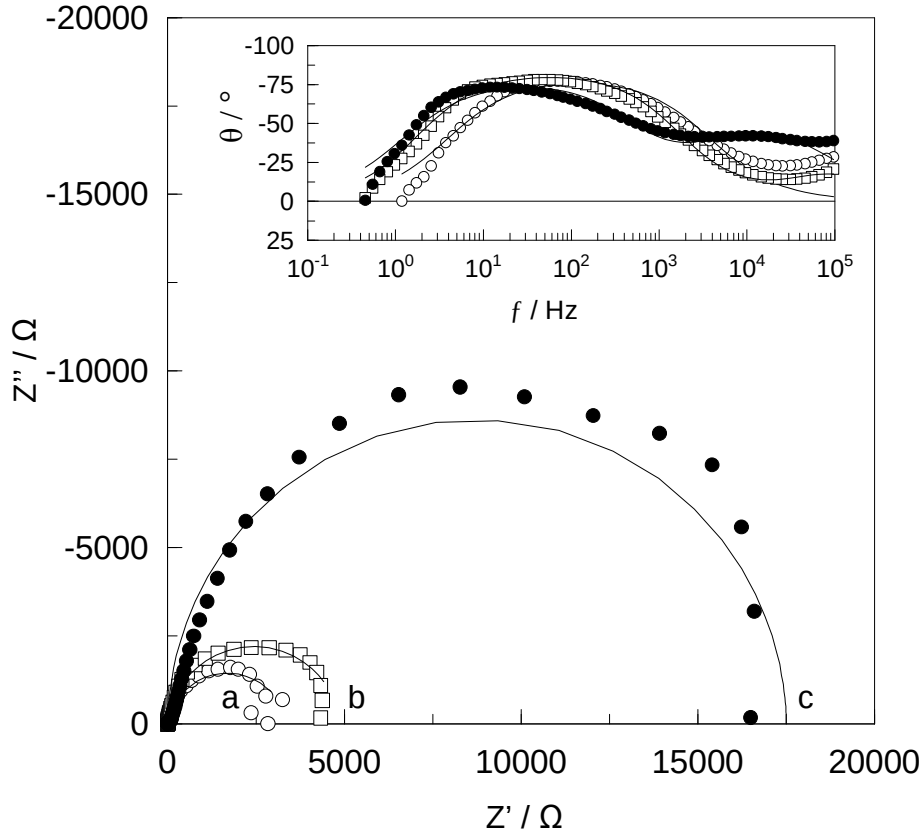
Şekil 4.34'de Al 3102 (a), Al/PPy (b) ve Al/kopolimer elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisinde 2 saat daldırma süresi sonunda elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri verilmiştir.



Şekil 4.34. Al 3102 (a), Al/Ppy (b), Al/ kopolimer (c)'in % 3,5 NaCl çözeltisinde 2 saat sonunda elde edilen EIS eğrileri.

Al, Al/PPy ve Al/kopolimerin 2 saat daldırma süresi sonunda E_{ocp} değerleri sırasıyla; -0,726; -0,719 ve -0,694 V (Ag/AgCl) olarak tespit edilmiştir. Şekil 4.34.a'da Al 3102 için belirlenen Rp değeri; 1832 ohm, CPE değeri ise 21,7 µF cm^{-2}'dir. Bu elektrotun polimer kaplamalar ile kaplanması direncini oldukça arttırmıştır. Al/PPy için belirlenen R_{por} ve R_f değerleri; 6826 ve 122,8 ohm, CPE ve CPE_f değerleri; 1,4 ve 3,8 µF cm^{-2} iken, Al/kopolimer için bu değerler sırasıyla; 27714; 662,3 ohm ve 5,9; 1,7 µF cm^{-2} olarak belirlenmiştir (Şekil 4.34.b ve c).

Şekil 4.35'de Al 3102 (a), Al/PPy (b) ve Al/kopolimer elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisinde 168 saat daldırma süresi sonunda elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri verilmiştir.

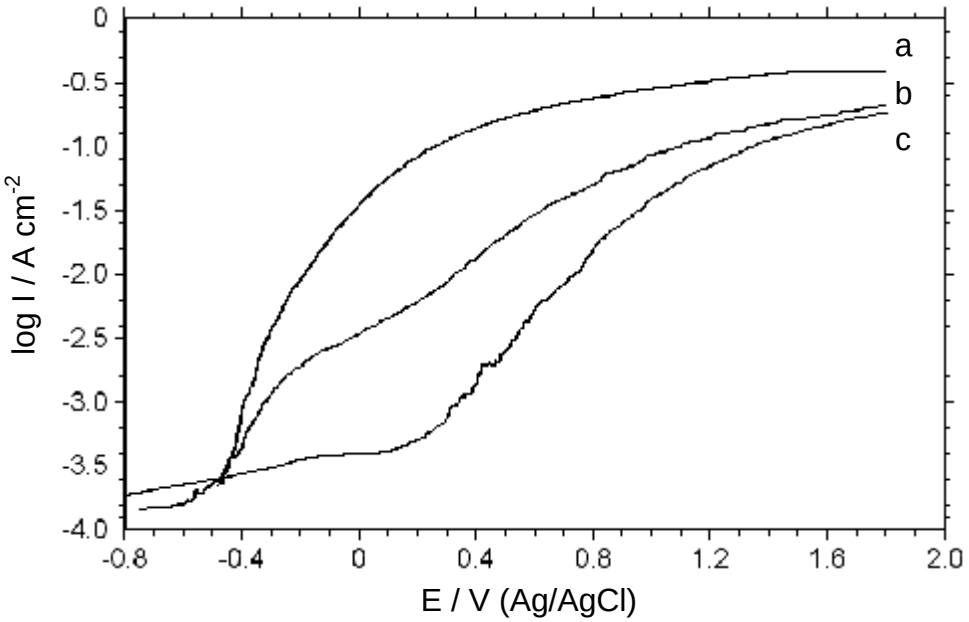


Şekil 4.35. Al 3102 (a), Al/Ppy (b), Al/ kopolimer (c)'in % 3,5 NaCl çözeltisinde 168 saat sonunda elde edilen EIS eğrileri.

Al, Al/PPy ve Al/kopolimerin 168 saat daldırma süresi sonunda E_{ocp} değerleri sırasıyla; -0,741; -0,761 ve -0,478 V (Ag/AgCl) olarak tespit edilmiştir. Şekil 4.35.a'da Al 3102 için belirlenen direnç değeri bekleme süresinin artması ile artış göstermiştir. R_p değeri 3371 ohm, CPE 16,6 µF cm^{-2}'dir. Al/PPy için R_{por} ve R_f değerleri azalmıştır ve sırasıyla 4874 ve 54 ohm olarak belirlenmiştir. CPE 19,8 µF cm^{-2} ve CPE_f 1,90 µF cm^{-2} olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.35.b). Şekil 4.36.c'de kopolimer kaplamanın alüminyumu etkin olarak koruduğu yüksek direnç değerlerinden anlaşılmaktadır. Bu elektrotun R_{por} ve R_f değerleri; 21890 ve 111 ohm iken CPE ve CPE_f değerleri; 4,80 ve 3,50 µF cm^{-2}'dir.

4.3.5.2. Anodik Polarizasyon Eğrileri

Şekil 4.36'da Al 3102 (a), Al/PPy (b) ve Al/kopolimer elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisinde 168 saat daldırma süresi sonunda elde edilen anodik polarizasyon eğrileri verilmiştir.



Şekil 4.36. Al 3102 (a), Al/Ppy (b), Al/ kopolimer (c)'in % 3,5 NaCl çözeltisinde 168 saat sonunda anodik polarizasyon eğrileri.

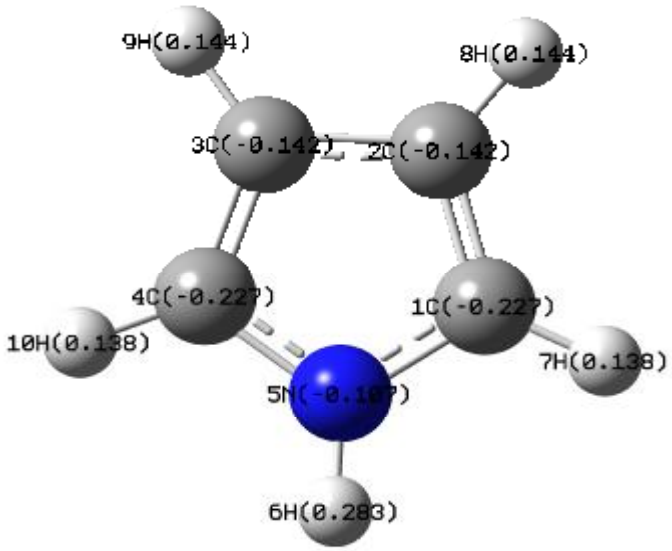
Şekil 4.36'da Al 3102 ve polimer kaplı elektrotlar için korozyon potansiyellerinde belirgin bir değişim gözlenmezken, kopolimer kaplı elektrotun akım yoğunluklarının fazla değişmediği bir pasiflik bölgesi (-0,8 V ile 0,2 V) dikkati çekmektedir. Bu bölgenin kopolimerin anodik koruma etkisinden dolayı yüzeyde oluşan hidroksit/oksit tabakasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Polimer kaplı elektrotların akım yoğunluklarının Al'a kıyasla oldukça düşük olduğu görülmektedir. Al, Al/PPy ve Al/kopolimer için 0,5 V'da belirlenen akım yoğunlukları sırasıyla; 0,165; 0,020 ve 0,003 A cm^{-2}'dir.

4.4. Teorik Hesaplamalar

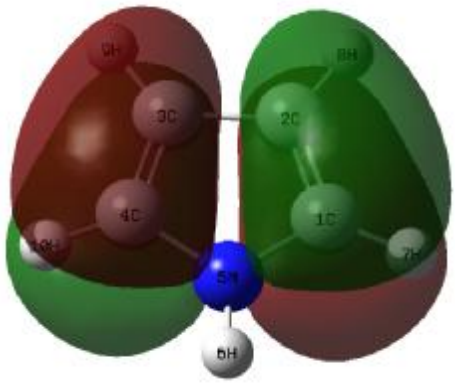
Deneysel çalışmalarda elde edilen sonuçlar, teorik hesaplamalar yardımıyla incelenmiştir. Kuantum teorik hesaplamalar gerçekleştirilmeden önce, GaussView 4.1 programıyla pirol, o-anisidin, dipirol ve pirol-ko-o-anisidin moleküllerinin üç boyutlu yapılarının kararlı konformasyonları elde edilerek, hesaplamalar Gaussian 03W programıyla gerçekleştirilmiştir. Tüm hesaplamalar DFT yaklaşımıyla, 6-311++G (d,p) baz seti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Belirlenen değişkenler; Mulliken atomik yükler, E_{HOMO} (en yüksek enerjili dolu moleküler orbital enerjisi), E_{LUMO} (en düşük enerjili boş moleküler orbital enerjisi), ΔE (E_{LUMO} - E_{HOMO}), μ (dipol moment)'tir. Yapılarda her bir atoma ait yükler, metal yüzeyine tutunma olasılığı yüksek bölgeler ve/veya polimerleşmede etkin bölgeler ile ilişkilendirilir. E_{HOMO} değeri molekülün elektron verebilme yeteneğinin göstergesidir. Bu değer arttıkça molekül akseptör türün en düşük enerjili boş orbitaline daha kolay elektron sunabilir, adsorpsiyon ve buna bağlı olarak inhibisyon artar (Khaled, 2006; Özcan ve ark 2008; Gece, 2010). Gerçekleştirilen birçok çalışmada düşük LUMO enerjisine sahip moleküllerin iyi adsorbanlar olduğu ve etkinliği yüksek korozyon inhibitörlerinin E_{LUMO} değerlerinin düşük olduğu tespit edilmiştir (Özcan, 2008; Gece, 2011; Prabavathi, 2012; Arivazhagan, 2012). Bu durum donör türün en yüksek dolu orbitalinden sunulan elektronların kolayca alınması ile oluşan anti-bağlar ile açıklanmıştır (Gece, 2010; Doğru Mert, 2011.c). Ayrıca HOMO ve LUMO orbital şekilleri, molekül-metal ve monomer-monomer etkileşiminin gerçekleştiği bölgelerin belirlenmesinde etkilidir (Özcan, 2008). Bu moleküllere ait yapılar Şekil 4.37-40'da verilmekte ve değişkenlere ait veriler Çizelge 4.1'de yer almaktadır.

Şekil 4.37.a'da pirol molekülüne ait Mulliken atomik yükleri görülmektedir. En yüksek negatif yük (-0,227) 1 ve 4 numaralı karbonlar üzerinde yer almaktadır. 2 ve 3 numaralı karbonların yükleri -0,142 iken, 5 numaralı element olan azot için bu değer -0,107'dir. Polimerizasyon, yüzeyde birden çok noktada monomerin tersinmez oksidasyonu ile gerçekleşmektedir. Bu durumda pirol molekülü için zincir büyümesi 1 ve 4 numaralı karbonlar üzerinden gerçekleşebilir. Polipirol zincirleri yüzeyde birbiriyle kenetlenerek film gelişmektedir.

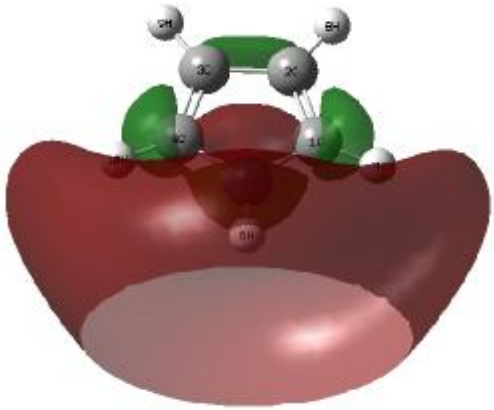
a)



b)



c)



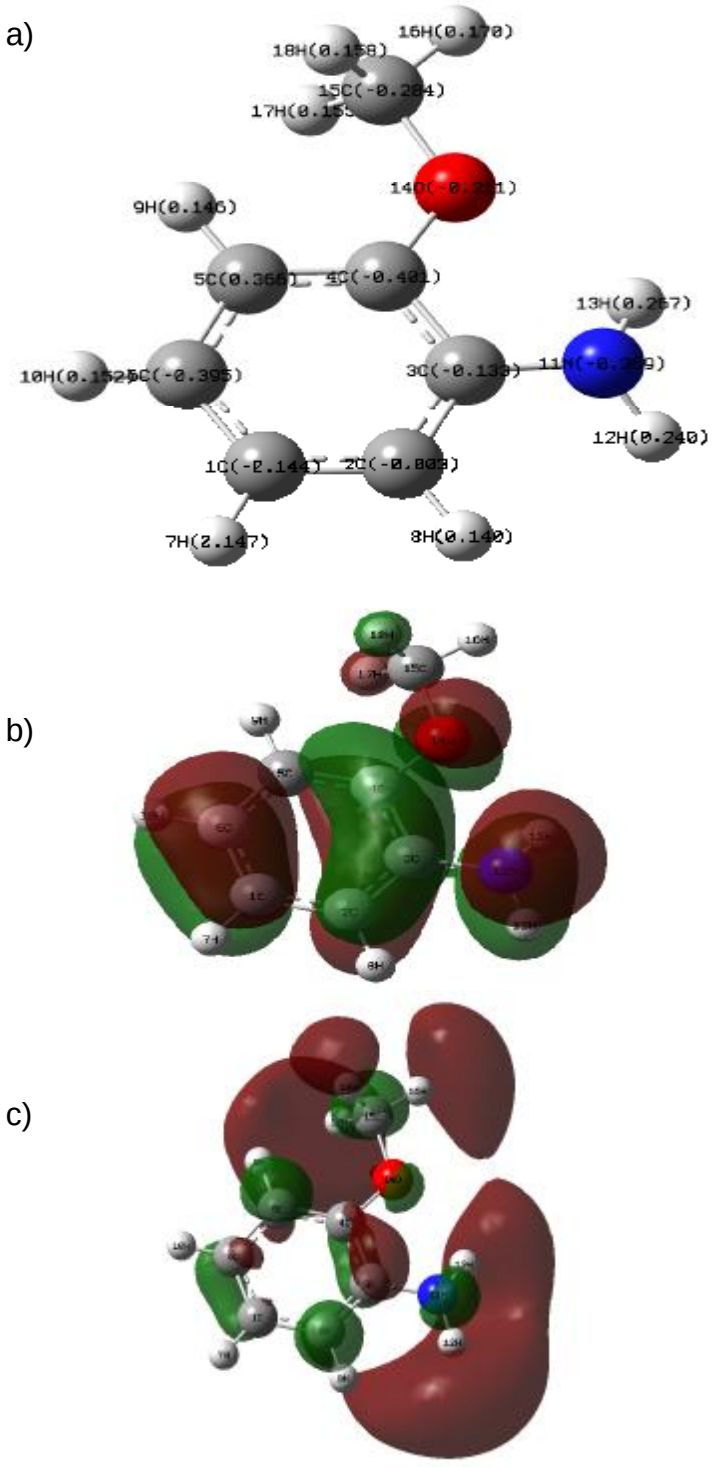
Şekil 4.37. Optimize pirol molekülünün Mulliken yükleri (a), HOMO (b) ve LUMO (c) orbitalleri.

Şekil 4.37.b ve c'de HOMO ve LUMO orbitalleri görülmektedir. HOMO orbitalleri için ihtimaliyet yoğunluğunun yüksek olduğu bölgeler karbon atomları üzerinde, LUMO orbitalleri için azot üzerinde olması; bağ orbitallerinin karbon atomları, metal-molekül karşı bağ orbitallerinin ise azot üzerinde olmasına neden olabilir. Çizelge 4.1'de bu orbitallerin enerjileri verilmektedir. Optimize pirol molekülü için E_{HOMO} -5,9463 eV, E_{LUMO} -0,3355 eV ve ΔE değeri 5,6108 eV'dur. 1,8804 Debye olarak belirlenen dipol momentinin yüksek olması, molekülün metal yüzeyine adsorpsiyonunu kolaylaştırabilir.

Şekil 4.38.a'da o-anisidin molekülüne ait Mulliken atomik yükleri görülmektedir. En yüksek negatif yüklü atom 11 numaralı azottur. Zincir büyümesinde bağlanmanın bir ucu bu atom üzerinden gerçekleşebilir. Bu molekülde HOMO orbitalleri için ihtimaliyet yoğunluğunun yüksek olduğu bölgeler karbon ve azot üzerinde, LUMO orbitalleri için metoksi grubu ve azot üzerindedir (Şekil 4.38.b ve c). Çizelge 4.1'de bu orbitallerin enerjileri verilmektedir. Optimize o-anisidin molekülü için E_{HOMO} -5,4407 eV, E_{LUMO} -0,2786 eV ve ΔE değeri 5,1621 eV, dipol momenti 1,5815 Debyedir.

Çizelge 4.1. Optimize moleküller için belirlenen teorik değişkenler

Molekül	E_{HOMO} /eV	E_{LUMO} /eV	ΔE /eV	μ /Debye
pirol	-5,9463	-0,3355	5,6108	1,8804
o-anisidin	-5,4407	-0,2786	5,1621	1,5815
dipirol	- 4,7895	0,3227	5,1122	0,7910
pirol-ko-o-anisidin	-5,4453	-0,3170	5,1283	1,9875

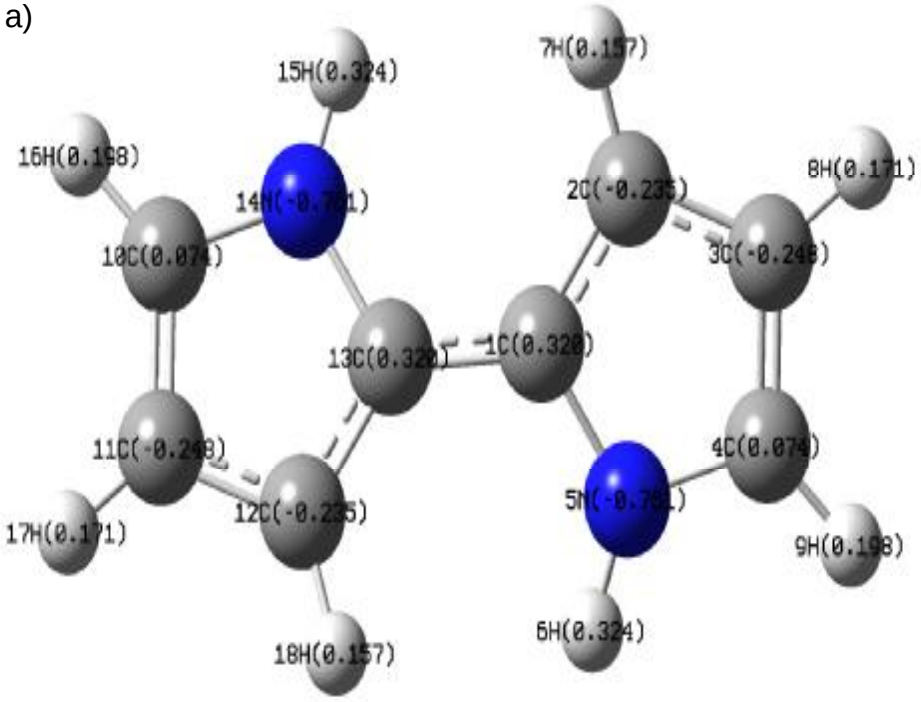


Şekil 4.38. Optimize o-anisidin molekülünün Mulliken yükleri (a), HOMO (b) ve LUMO (c) orbitalleri.

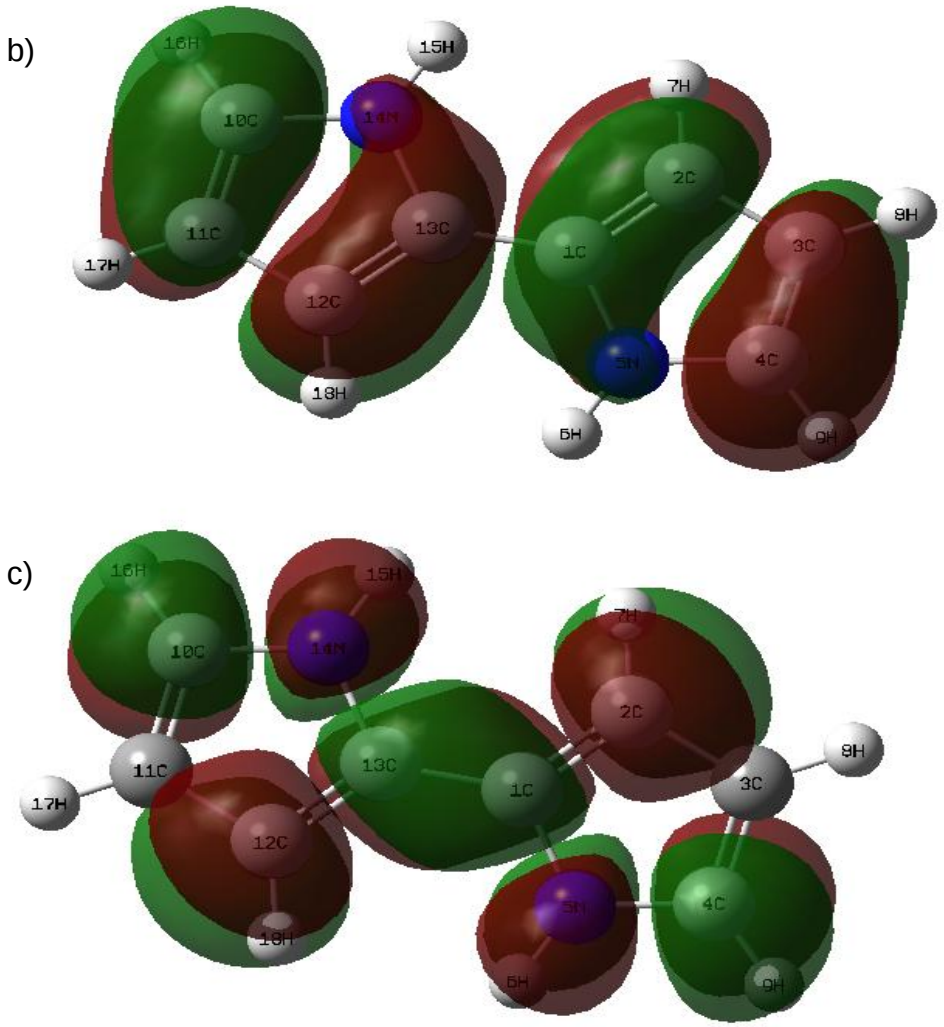
Şekil 4.39.a'da dipirol molekülüne ait Mulliken atomik yükleri görülmektedir. Dipirol molekülünde bağlanma 1 ve 13 numaralı karbon atomları

üzerinden gerçekleştirildiğinde azot atomlarının yükü -0,761 olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.39.a). Bu durumda pirolün metal yüzeyine tutunması negatif azot ucu ile sağlanabilir. Dipirol molekülünde HOMO orbitallerinin dağılımı pirol molekülündeki dağılımla benzerlik göstermektedir fakat E_{HOMO} değeri azalmıştır (Şekil 4.39.b). Dipirol molekülünde LUMO orbitalleri halkadaki atomlar üzerinde eşit olacak şekilde dağılmıştır (Şekil 4.39.c). Dipol moment ise 0,7910 Debye olarak tespit edilmiştir (Çizelge 4.1).

a)



Devamı

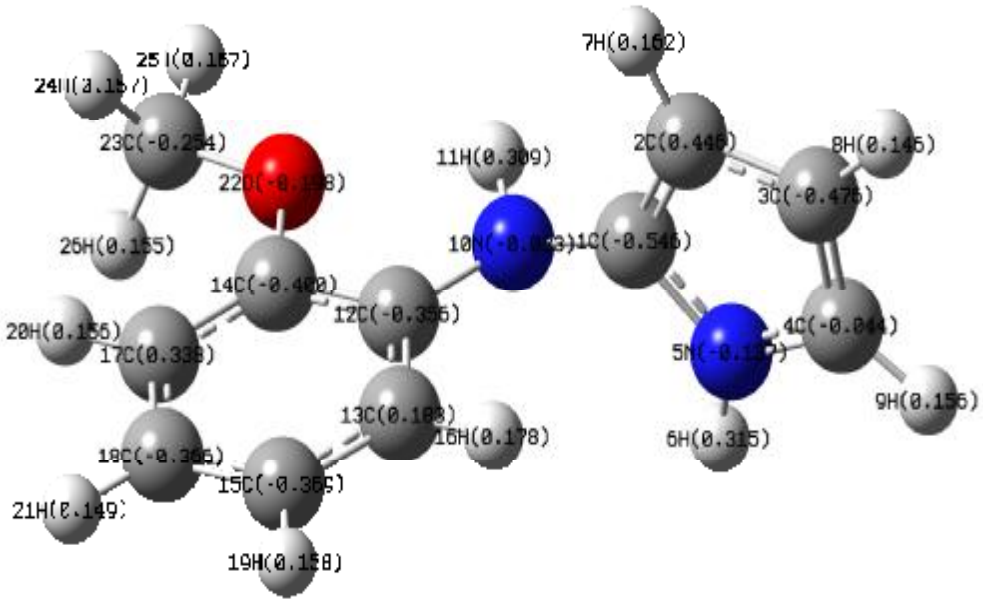


Şekil 4.39. Optimize dipirol molekülünün Mulliken yükleri (a), HOMO (b) ve LUMO (c) orbitalleri.

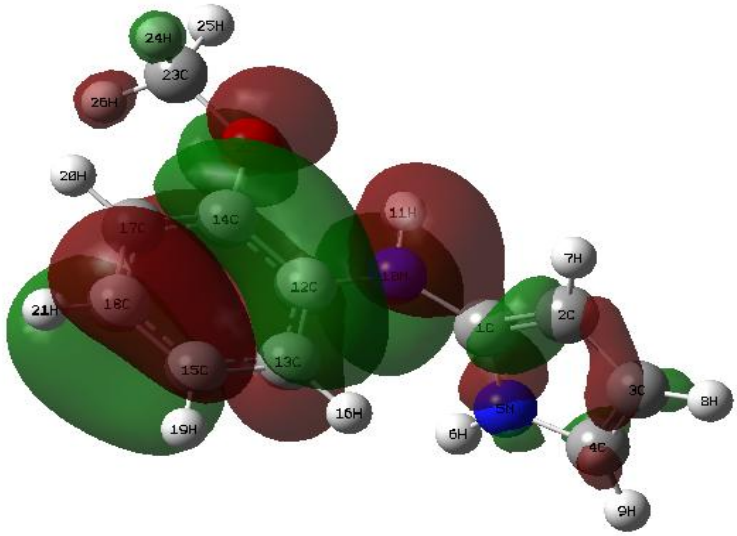
Şekil 4.40.a'da pirol-ko-o-anisidin molekülüne ait Mulliken yükleri görülmektedir. 3, 15 ve 18 numaralı karbonlar üzerinde negatif yük artışı zincir büyümesinin bu kısımlardan devam edebileceğini göstermektedir. Heterojen yapılı zincirlerde monomer dizilimi tam olarak bilinememekle beraber, iki farklı monomerin birlikte oluşturduğu polimer zincirlerinin (pirol-ko-o-anisidin) daha etkin olduğu düşünülmektedir. Yapıda bulunan metoksi grubunun orto ve para pozisyonlarda olduğu koşullarda aromatik halkayı aktifleştirdiği bilinmektedir (Skoog ve ark, 1998). Molekülde negatif yük yoğunluğunun arttığı bölgelerden,

pozitif yüklü metal yüzeyine nükleofilik atak olabilir ve adsorpsiyon gerçekleşebilir. Monomer adsorpsiyonu ardından tersinmez oksidasyon ile polimer zincirleri oluşturmakta, oluşan farklı zincirler yüzeyde kavuşmakta, taramalı voltametri tekniği ile istenen kalınlıkta film gelişimi sağlanmaktadır. Pirol ve o-anisidin moleküllerinden meydana gelen kopolimer yapı teorik verilere göre daha etkin olmaktadır. Yüksek dipol momenti (1,9875 Debye) bu durumu desteklemektedir (Çizelge 4.1).

a)

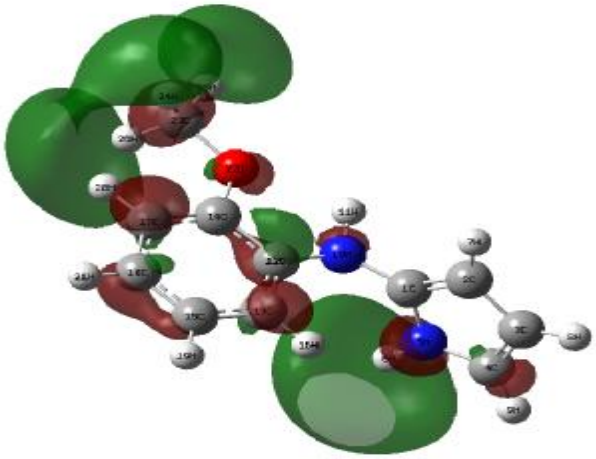


b)



Devamı

c)



Şekil 4.40. Optimize pirol-ko-o-anisidin molekülünün Mulliken yükleri (a), HOMO (b) ve LUMO (c) orbitalleri.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Teknikte en çok kullanılan aluminyum alaşımlarını temsilen seçilen; 7075, 6063 ve 3102 aluminyum elektrotların yüzeylerinde dönüşümlü voltametri tekniği ile iletken polimer kaplamalar (polipirol, poli(pirol-ko-o-anisidin)) oluşturulmuştur. Bu üç alaşım içerisinde bakır içeriği (% 1,60) diğerlerine kıyasla daha yüksek olan 7075 aluminyum alaşımda, elektrokimyasal sentezin daha kolay gerçekleşmesi sonucunda, tüm alaşımların yüzeylerine polimer kaplamadan önce bakır kaplanması planlanmıştır. Aluminyum ve bakırın indirgenme potansiyelleri göz önünde bulundurularak bu işlemin kimyasal yöntemle gerçekleştirilmesi, maliyet açısından daha uygun görülmüştür. Asidik bakır sülfat banyosuna 12 saat süresince daldırılan aluminyum alaşımlardan 7075 ve 6063 için istenilen özelliklerde bakır kaplamalar oluşturulmasına karşın, 3102 alaşımında homojen ve örtücü bir kaplama elde edilememiştir. Hazırlanan bakır kaplı aluminyum (Al/Cu) elektrotların yüzeylerinde, daha düşük potansiyel aralığında, homojen, yüzeye sıkı tutunan, oldukça iletken polimer kaplamalar elde edilmiştir. Tüm polimer kaplamaların karakterizasyonu FTIR tekniği ile yüzey yapıları ise SEM görüntüleri ile aydınlatılmıştır. Polimer kaplamaların termal kararlılığının tespiti için termogravimetrik analizler gerçekleştirilmiştir. Elektrotların korozyon dayanımlarının belirlenmesi amacıyla %3,5 NaCl çözeltisinde farklı daldırma sürelerinde EIS ve anodik polarizasyon ölçümleri alınmıştır.

Elde edilen bulgulara göre;

1) Tüm alaşım yüzeylerinde pirol monomerinin tersinmez oksidasyonu ile polipirol (PPy) oluşumu yaklaşık 0,6 V (Ag/AgCl)'da gerçekleşmektedir. 7075, 6063 ve 3102 yüzeylerinde PPy oluşumu için belirlenen en uygun potansiyel aralıkları sırası ile; 0,0 – 1,2 V; -0,5 – 1,5 V ve 0,0 – 1,2 V iken 7075 ve 6063 yüzeylerinin bakır ile kaplanması sonucunda bu aralık; 0,0 – 0,8 V'a düşmüştür (Şekil 4.1-2,17-18,30). Alaşımlar üzerinde doğrudan sentezlenen (Al/PPy) kaplamaların FTIR karakterizasyonu zincirde yükseltgenmiş yapıların

baskın olduğunu, Al/Cu yüzeyinde sentezlenenlerde ise indirgenmiş yapıların baskın olduğunu göstermiştir (Şekil 4.5). Bu durum sentez sırasında uygulanan potansiyel aralığı ile ilişkilendirilebilir. Çünkü yüksek potansiyellerde, yüzeyde oluşan polimerin aşırı yükseltgenmesi ile zincirde bozunmalar görülebilir.

2) Kopolimer sentezinin gerçekleştirilmesi sırasında monomerlerin oksidasyonu yaklaşık 0,6 V'da gözlenmektedir (Şekil 4.1-2,17-18,30). Elektrokimyasal sentez için 7075, 6063 ve 3102 Al 'a uygulanması gereken potansiyel aralığı; -0,5 – 1,5 V olarak tespit edilirken, Al/Cu için bu aralık 0,0 – 1,2 V'dur. Bu kaplamalara ait FTIR sonuçları değerlendirildiğinde spektrumlarda görülen, metoksi grubuna ait pikler ise polimer zincirinde o-anisidin varlığını doğrulamaktadır (Şekil 4.5,21,32).
3) Dört nokta temaslı iletkenlik ölçer ile gerçekleştirilen iletkenlik ölçümleri sonucunda Al/Cu yüzeylerinde sentezlenen polimer kaplamaların aynı koşullarda Al yüzeylerinde sentezlenenlere kıyasla daha iletken olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun da elektrokimyasal sentez sırasında uygulanan potansiyel aralığı ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Çünkü Al/Cu yüzeylerinde oluşturulan polimer kaplamalarda indirgenmiş yapılar hakim olduğu için konjugasyon korunmuştur. Bu elektrotlar arasında en yüksek iletkenlik; 7075 alaşımı için Al/Cu/kopolimer elektrotta $(1,8\pm0,3)x10^{-2}$ S cm^{-1} olarak ölçülmüştür.
4) Elde edilen SEM görüntülerine göre alaşım yüzeylerinde kimyasal yöntemle oluşturulan bakır kaplama, yüzeyde rastgele olarak ve heterojen parçacık boyutlarında çökmüştür (Şekil 4.4,20). Yüzeyde porlar ve yumrulu yapılar gözlenmiştir. Al ve Al/Cu yüzeylerinde oluşturulan PPy kaplamaların ise karnabahar görünümlü olduğu tespit edilmiştir. Kopolimer kaplama ise daha yassı yumrulu yapıda gözlenmiştir. Tüm SEM görüntüleri arasında yüzeye en sıkı tutunan,

homojen dağılımlı kaplamanın 7075 alaşımı için Al/Cu/kopolimer elektrot yüzeyinde olduğu belirlenmiştir.

5) % 3,5 NaCl çözeltisinde 168 saat daldırma süresi sonunda elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ölçümlerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 5.1'de verilmektedir. Aluminyum elektrotu korozyona karşı en etkin koruyan kaplamanın; 7075 alaşım yüzeyinde oluşturulan Al/Cu/kopolimer olduğu tespit edilmiştir. EIS ölçümlerinde; Al 7075'in R_p değeri 168 saatlik daldırma süresi sonunda 5363 ohm iken aynı koşullarda Al/Cu/kopolimer'in R_p değeri 30995 ohm'dur (Şekil 4.11-12).

Çizelge 5.1. Çalışma elektrotlarının %3,5 NaCl çözeltisinde 168 saat sonunda elde edilen EIS ölçümlerinden belirlenen eşdeğer devre elemanları

Alaşım	Elektrot	R_{por}/ohm	R_f/ohm		CPE/µF cm^{-2}	CPE_f/µF cm^{-2}	
Al 7075	Al	5363,0			13,2		
	Al/Ppy	2575,3			11,2		
	Al/kopolimer	5200,0			25,9		
	Al/Cu	4156,0	3939,0		24060,0	107,1	
	Al/Cu/PPy	4173,0	2476,0	1816,0	17080,0	147,4	92,5
	Al/Cu/kopolimer	30995,0			110,0		
Al 6063	Al	203,0			350,0		
	Al/Ppy	682,0	1390,0		45,0	200,0	
	Al/kopolimer	1580,0	1485,0		37,5	198,0	
	Al/Cu	257,0			2600,0		
	Al/Cu/PPy	500,0	589,0		2000,0	1060,0	
	Al/Cu/kopolimer	1500,0	1410,0		517,0	200,0	
Al 3102	Al	3371,0			16,6		
	Al/Ppy	4874,0	54,0		19,8	1,9	
	Al/kopolimer	21890,0	111,0		4,8	3,5	

6) % 3,5 NaCl çözeltisinde 168 saat daldırma süresi sonunda anodik polarizasyon ölçümlerinde Al 7075 için 0,5 V'da belirlenen akım yoğunluğu 0,932 A cm^{-2} iken, Al/Cu/kopolimer için bu değer; 0,757 x10^{-3} A cm^{-2}'dir (Şekil 4.14-15).
7) Çalışmada ayrıca, kuantum hesaplama yöntemleri ile monomer ve dimerlere ait teorik değişkenler (E_{HOMO}, E_{LUMO}, dipol moment vb.) belirlenerek, deneysel sonuçlar ile kıyaslanmıştır. Elde edilen bulgular deneysel veriler ile uyumludur. Pirol-ko-o-anisidin molekülü, dipirol molekülüne kıyasla daha düşük E_{HOMO}, daha yüksek dipol momenti sayesinde daha koruyucu bir kaplama oluşturmuştur.
8) Sonuç olarak 7075, 6063 ve 3102 aluminyum alaşımlar yüzeyinde bakır ve poli(pirol-ko-o-anisidin)'den oluşan çoklu kaplama ile en iletken, yüzeyi homojen ve sıkı, termal olarak en kararlı, korozyon dayanımı en yüksek olanın 7075 alaşım yüzeyinde oluşturulan Al/Cu/kopolimer olduğu tespit edilmiştir.
9) Bu çalışma ile aluminyum alaşımlarının iletkenlikleri ve korozyon dayanımlarının arttırılarak, kullanım alanlarının geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu hedef doğrultusunda elde edilen çoklu kaplamanın (Al/Cu/kopolimer) uygulanabilirliği gözlenmiştir.

Elde edilen bu elektrotun (7075 Al/Cu/kopolimer), fotovoltaik, biyosensör, elektrokatalizör vb. olarak kullanımı için çalışmalar devam etmektedir.

KAYNAKLAR

ANNIBALDI, V., ROONEY, A.D., BRESLIN, C.B. 2012. Corrosion protection of copper using polypyrrole electrosynthesised from a salicylate solution. Corros. Sci., 59:179-185.

ARIVAZHAGAN, M., SUBHASINI, V.B., 2012. Quantum chemical studies on structure of 2-amino-5-nitropyrimidine. Spectrochim. Acta Part A, 91:402-410.

BALASKAS, A.C., KARTSONAKIS, I.A., KORDAS, G., CABRAL, A.M., MORAIS, P.J., 2011. Influence of the doping agent on the corrosion protection properties of polypyrrole grown on aluminium alloy 2024-T3. Prog. Org. Coat., 71:181-187.

BOCKRIS, J. O'M., REDDY, A. K. N., 1977. Modern Electrochemistry, Plenum Press, New York, 1432.

BOCKRIS, J. O'M., REDDY, A. K. N., GAMBOA-ALDECO, M., 2000. Modern electrochemistry Fundamentals of electrodics, New York, 806-846; 882-931.

BOCRIS, J.O'M., CONWAY, B. E., YEAGER, E., WHITE, R. E., 1981. Comprehensive Treatise of Electrochemistry, New York, 2-27.

BURKE, L. D., COLLINS, J. A., 1999. Role of surface defects in the electrocatalytic behaviour of copper in base. J. Appl. Electrochem., 29:1427-1438.

CAMALET, J.L., LACROIX, J.C., AEIYACH, S., LACAZE, P.C., 1998. Characterization of polyaniline films electrodeposited on mild steel in aqueous p-toluenesulfonic acid solution. J. Electroanal. Chem. 445:117-124.

CEBE, M., 1991. Atom ve Molekül Kimyası, Bursa, 161-168; 189-206.

CHUDHARİ, S., GAİKWAD, A.B., PATİL, P.P., 2009. Poly(o-anisidine) coatings on brass: Synthesis, characterization and corrosion protection. Current Applied Physics, 9:206-218.

ÇİFTÇİ, H., 2009. 2-aminotiazolün polimerleştirilmesi ve poli(2-aminotiazol)'ün modifiye elektrot olarak kullanılabilirliğinin incelenmesi. Fen Edebiyat Fakültesi-Doktora Tezi 140 sayfa.

DAVIS, J.R., 1993. Aluminum and aluminum alloys. ASM international the materials information society, 579-623.

DOĞRU MERT, B., YAZICI, B., TÜKEN, T., KARDAŞ, G., ERBİL, M., 2011.a. Anodizing and Corrosion Behaviour of Aluminium. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 47:102-107.

DOĞRU MERT, B., SOLMAZ, R., KARDAŞ, G., YAZICI, B., 2011.b. Copper/polypyrrole multilayer coating for 7075 aluminum alloy protection. Prog. Org. Coat., 72:748-754.

DOĞRU MERT, B., MERT, M.E., KARDAŞ, G., YAZICI, B., 2011.c. Experimental and theoretical investigation of 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol as a corrosion inhibitor for carbon steel in HCl medium. Corros. Sci., 53:4265-4272.

DOĞRU MERT, B., YAZICI, B., 2011.d. The electrochemical synthesis of poly(pyrrole-co-o-anisidine) on 3102 aluminum alloy and its corrosion protection properties. Mater. Chem. Phys., 125:370-376.

ERBİL, M., 1987. Alternatif Akım (A.C.) İmpedansı Yöntemiyle Korozyon Hızı Belirlenmesi. Doğa, 3:100-111.

ERBİL, M., 2008. İletken Polimerler Yardımıyla Korozyonun Önlenmesi, XI.Uluslararası Korozyon Sempozyumu, 137.

GAUSSIAN 03, REVISION E.01, FRISCH, M.J., TRUCKS, G.W., SCHLEGEL, H.B., SCUSERIA, G.E., ROBB, M.A.,. CHEESEMAN, J.R., MONTGOMERY, J.A., VREVEN, JR., KUDIN, K.N., BURANT, J.C., MILLAM, J.M, IYENGAR, S.S., TOMASİ, J., BARONE, V., MENNUCCI, B., M. COSSI, G. SCALMANI, REGA, N., PETERSSON, G.A., NAKATSUJI, H., HADA, M., EHARA, M., TOYOTA, K., FUKUDA R., HASEGAWA, J.,. ISHIDA, NAKAJIMA, M.T., HONDA, Y., KITAO, O., NAKAI, H., KLENE, M., LI, X., KNOX, J.E., HRATCHIAN, H. P., CROSS, J., BAKKEN, V., ADAMO, C., JARAMILLO, J., GOMPERTS, R., R.E. STRATMANN, YAZYEV, O., AUSTIN, A.J., CAMMI, R., POMELLI, C.,. OCHTERSKI, J.W, AYALA, P.Y., MOROKUMA, K., VOTH, G., SALVADOR, P., DANNENBERG, J.J., ZAKRZEWSKI, V.G., DAPPRICH, S., DANIELS, A.D., STRAIN, M.C., FARKAS, O., MALICK,

D.K., RABUCK, A.D., RAGHAVACHARI, K., FORESMAN, J.B., ORTIZ, J.V., CUI, Q., BABOUL, A.G., CLIFFORD, S., CIOSLOWSKI, J., STEFANOV, B.B., LİU, G., LIASHENKO, A., PİSKORZ, P., KOMAROMI, I., MARTIN, R.L., FOX, D.J., KEITH, T., AL-LAHAM, M.A., PENG, C.Y., NANAYAKKARA, A., CHALLACOMBE, M., GILL, P.M.W., JOHNSON, B., CHEN, W., WONG, M.W., GONZALEZ, C., POPLE, J.A., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

GECE, G., BİLGİÇ, S., 2009. Quantum chemical study of some cyclic nitrogen compounds as corrosion inhibitors of steel in NaCl media. Corros. Sci., 51:1876-1878.

GECE, G., 2010. Korozyon İnhibitörü olarak kullanılan bazı organik bileşiklerin inhibisyon etkinliklerinin kuantum mekaniksel yöntemlerle incelenmesi. Fen Edebiyat Fakültesi-Doktora Tezi 80 sayfa.

GECE, G., 2011. Drugs: A review of promising novel corrosion inhibitors. Corros. Sci., 53:3873-3898.

GHOREİSHİ, S.M., SHABANİ-NOOSHABADİ, M., BEHPOUR, M., JAFARİ, Y., 2012. Electrochemical synthesis of poly(o-anisidine) and its corrosion studies as a coating on aluminum alloy 3105. Prog. Org. Coat., doi:10.1016/j.porgcoat.2012.01.016.

GRIBBIN, J., 1984. In search of Schrödinger's cat, Canada, 81-101.

HAMID, S.H., 2000. Handbook of Polymer Degradation. CRC Press, 2:260-380.

HAN, Y., LU, Y., 2007. Preparation and characterization of graphite oxide/polypyrrole composites. Carbon, 45:2394–2399.

JERMAN, I., VUK, A.S., KOZELJ, M., SVEGL, F., OREL, B., 2011. Influence of amino functionalised POSS additive on the corrosion properties of (3-glycidoxypropyl)trimethoxysilane coatings on AA 2024 alloy. Prog. Org. Coat., 72:334-342.

JOHNSTON GELLİNG, V., WİEST, M.M., TALLMAN, D.E., BİERWAGEN, G.P., WALLACE, G.G., 2001. Prog. Org. Coat., 43:149-157.

KARACAN, N., 2009. http://w3.gazi.edu.tr/web/nkaracan/inorglab/mm.pdf, (Erişim Tarihi 29.03.2012)

KARACİF, K., 2005. Alüminyumun polianilin iletken polimeri ile kaplanmasi, kaplamanin karakterizasyonu ve korozyon özelliklerinin incelenmesi. Fen Edebiyat Fakültesi-Doktora Tezi 144 sayfa.

KARDAŞ, G., SOLMAZ, R., 2007. Electrochemical synthesis and characterization of a new conducting polymer: Polyrhodanine. Appl. Surf. Sci. 253:3402-3407.

KARTSONAKİS, I.A., KOUMOULOS, E.P., BALASKAS, A.C., PAPPAS, G.S., CHARITIDIS, C.A., KORDAS, G.C., 2012. Hybrid organic–inorganic multilayer coatings including nanocontainers for corrosion protection of metal alloys. Corros. Sci. 57:56-66.

KAMARAJ, K., KARPAKAM, V., SYED AZİM, S., SATHİYANARAYANAN, S., 2012. Electropolymerised polyaniline films as effective replacement of carcinogenic chromate treatments for corrosion protection of aluminium alloys. Synth. Metals, 162:536-542.

KARPAKAM, V., KAMARAJ, K., SATHİYANARAYANAN, S., VENKATACHARİ, G., RAMU, S., 2011. Electrosynthesis of polyaniline–molybdate coating on steel and its corrosion protection performance. Electrochim. Acta, 56:2165-2173.

KELEŞ, H., SOLMAZ, R., ÖZCAN, M., KARDAŞ, G., DEHRİ, İ., 2009. Copper modified poly-6-amino-m-cresol (poly-AmC/Cu) coating for mild steel protection. Surf. Coat. Tech. 203/10-11:1469-1473.

KELLY, R. G., SCULLY, J. R., SHOESMITH, D. W., BUCHHEIT, R. G., 2003. Electrochemical techniques in corrosion science and engineering, Ohio-USA, 125-130.

KHALED, K.F., 2006. Experimental and theoretical study for corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by some new hydrazine carbodithioic acid derivatives. Appl. Surf. Sci., 252:4120-4128.

LEHR, I.L., QUİNZANİ, O.V., SAİDMAN, S.B., 2009. Comparative study of polypyrrole films electrosynthesized in alkaline and acid solutions. Mater. Chem. Phys., 117:250–256

MAGNASCO, V., 2007. Elemantary Methods of Molecular Quantum Mechanics, Netherland, 1-55.

MARTINS, N.C.T., SİLVA T. M., MONTEMOR, M.F., FERNANDES, J.C.S., FERREİRA, M.G.S., 2008. Electrodeposition and characterization of polypyrrole films on aluminium alloy 6061-T6. Electrochim. Acta, 53: 4754-4763.

MERT, M.E., 2012. Nikel-bizmut kaplı bakır elektrotta hidrojen gazı çıkışının araştırılması. Fen Edebiyat Fakültesi-Doktora Tezi 105 sayfa.

MRAD, M., DHOUİBİ, L., MONTEMOR, M.F., TRİKİ, E., 2011. Effect of doping by corrosion inhibitors on the morphological properties and the performance against corrosion of polypyrrole electrodeposited on AA6061-T6. Prog. Org. Coat., 72:511-516.

MOLLAHOSSEİNİ, A., NOROOZİAN, E., 2009. Electrodeposition of a highly adherent and thermally stable polypyrrole coating on steel from aqueous polyphosphate solution. Synth. Met., 159:1247–1254.

OCAMPO, C., ARMELİN, E., LİESA, F., ALEMAN, C., RAMİS, X., İRRİBARREN, J., 2005. Application of a polythiophene derivative as anticorrosive additive for paints. Prog. Org. Coat., 53:217-224.

ÖZCAN, L., 2008. Polipirol iletken polimerinin biyosensör olarak kullanımı. Fen Edebiyat Fakültesi-Doktora Tezi 114 sayfa.

ÖZCAN, M., KARADAĞ, F., DEHRİ, İ., 2008. Interfacial behavior of cysteine between mild steel and sulfuric acid as corrosion inhibitor. Acta Physico-Chimica Sinica, 24:1387-1392.

ÖZCAN, M., DEHRİ, İ., 2012. Determination of impedance parameters for mild steel/HCl interface using integration method. Corros. Sci., 54:201-204.

ÖZYILMAZ, T., 2004. Elektrokimyasal olarak oluşturulacak polianilin (PANI) kaplamanın demirli malzemelerin korozyon davranışları üzerine etkilerinin incelenmesi. Fen Edebiyat Fakültesi-Doktora Tezi 178 sayfa.

ÖZYILMAZ, A.T., ERBİL, M., YAZICI, B., 2004. Investigation of corrosion behaviour of stainless steel coated with polyaniline via electrochemical impedance spectroscopy. Prog. Org. Coat., 51:47-54.

ÖZYILMAZ, A.T., ERBİL, M., YAZICI, B., 2005. The influence of polyaniline (PANI) top coat on corrosion behaviour of nickel plated copper. Appl. Surf. Sci., 292:2092-2100.

ÖZYILMAZ, A.T., 2005. The corrosion behavior of polyaniline top coat on nickel plated copper from neutral aqueous medium. Prog. Org. Coat., 54:127-133.

ÖZYILMAZ, A.T., ERBİL, M., YAZICI, B., 2005. The corrosion behaviours of polyaniline coated stainless steel in acidic solutions. Thin Solid Films, 496-2:431-437.

ÖZYILMAZ, A.T., ÖZYILMAZ, G., ÇOLAK, N., 2006. Novel synthesis medium for poly(aniline-co-o-anisidine). Surf. Coat. Tech. 201-6:2484-2490.

ÖZYILMAZ, A.T., ERBİL, M., YAZICI, B., 2006. The electrochemical synthesis of polyaniline on stainless steel and its corrosion performance. Current Applied Physics, 6:1-9.

ÖZYILMAZ, A.T., (2008). Electropolymerization of poly (aniline-co-o-anisidine) on copper and its anticorrosion properties. J. Phys. D: Appl. Phys. 41:1-9.

ÖZYILMAZ, A.T., ÖZYILMAZ, G., YİĞİTOĞLU, O., 2010. Synthesis and characterization of poly(aniline) and poly(o-anisidine) films in sulphamic acid solution and their anticorrosion properties. Prog. Org. Coat., 67-1:28-37.

PANDEY, S.S., TAKASHİMA, W., KANETO, K., 2003. Electrochemomecanical deformation in conducting copolymer containing pyrolle and anisidine moieties. Reactive & Functional Polymers, 58: 103-110.

PAWAR, P., GAIKWAD, A. B., PATIL, P. P., 2007. Corrosion protection aspects of electrochemicaly synthesized poly(o-anisidine-co-o-toluidine) coatings on copper. Electrochim. Acta, 52:5958-5967.

POURBAIX, M., 1974. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, National Association of Corrosion Engineers, Houston-Texas, 168-176, 384-392.

PRABAVATHI, N., NİLUFER, A., KRISHNAKUMAR, V., 2012. Quantum mechanical study of the structure and spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, 13C, 1H and UV), NBO and HOMO–LUMO analysis of 2-quinoxaline carboxylic acid. Spectrochim. Acta Part A, 92:325-335.

PYUN, C. Y., PARK, S. M., 1986. Insitu Spectroelectrochemical Studies on Anodic-Oxidation of Copper in Alkaline-Solution. J. Electrochem Soc., 133:2024-2030.

SAÇAK, M., 2004. Polimer Kimyası, Gazi Kitapevi, Ankara.

SHABANİ-NOOSHABADİ, M., GHOREİSHİ, S.M., BEHPOUR, M., 2009. Electropolymerized polyaniline coatings on aluminum alloy 3004 and their corrosion protection performance. Electrochim. Acta, 54:6989-6995.

SHABANİ-NOOSHABADİ, M., GHOREİSHİ, S.M., BEHPOUR, M., 2011. Direct electrosynthesis of polyaniline–montmorrilonite nanocomposite coatings on aluminum alloy 3004 and their corrosion protection performance. Corros. Sci., 53:3035-3042.

SHI, X., NGUYEN, A.T., SUO, Z., WU, J., GONG, J., AVCI, R., 2012. Electrochemical and mechanical properties of superhydrophobic aluminum substrates modified with nano-silica and fluorosilane. Surf. Coat. Tech., doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.02.058.

SKOOG, D.A., HOLLER, F.J., NIEMAN, T.A., 1998. Principles of instrumental analysis. Bilim Yayıncılık, Öncü Basımevi, Ankara, 381-425.

SOLMAZ, R., KARDAŞ, G., 2009. Electrochemical synthesis and characterization of poly-2-aminothiazole. Prog. Org. Coat. 64-1:81-88.

TANSUĞ, G., 2008. Elektrokimyasal olarak oluşturulacak polipirol(ppy), poli n-metil pirol(pmpy) ve ppy/pmpy filmlerinin demirli malzemelerin korozyon davranışları üzerindeki etkilerinin araştırılması. Fen Edebiyat Fakültesi-Doktora Tezi 169 sayfa.

TMMOB, 2011. Madencilik sektörü raporu. 20-22.

TOTTEN, G.E., MACKENZIE, D.S., 2003. Handbook of aluminum: alloy production and materials manufacturing. Mercel Dekker, Newyork, 343-465.

TÜKEN, T., ARSLAN, G., YAZICI, B., ERBİL, M., 2004.a. The corrosion protection of mild steel by polypyrrole/polyphenol multilayer coating. Corros. Sci, 46-11:2743-2754.

TÜKEN, T., YAZICI, B., ERBİL, M., 2004.b. Polypyrrole/polythiophene coating for copper protection. Prog. Org. Coat, 53:38-45.

TÜKEN, T., YAZICI, B., ERBİL, M., 2004.c. The use of polythiophene for mild steel protection. Prog. Org. Coat., 51:205-212.

TÜKEN, T., ÖZYILMAZ, T., YAZICI, B., KARDAŞ, G., ERBİL, M., 2004. Polypyrrole and polyaniline top coats on nickel coated mild steel. Prog. Org. Coat., 51:27-35.

TÜKEN, T., ÖZYILMAZ, T., YAZICI, B., ERBİL, M., 2004. Electrochemical synthesis of polyaniline on mild steel in acetonitrile–$LiClO_4$ and corrosion performance. Appl. Surf. Sci., 236:292-305.

TÜKEN, T., YAZICI, B., ERBİL, M., 2005. Electrochemical synthesis of polythiophene on nickel coated mild steel and corrosion performance. Appl. Surf. Sci., 239:398-409.

TÜKEN, T., TANSUĞ, G., YAZICI, B., ERBİL, M., 2007. Poly(N-methyl pyrrole) and Its Copolymer with Pyrrole for Mild Steel Protection. Surf. and Coat. Tech., 202:46-154.

ÜNERİ, S., 1998. Korozyon ve Önlenmesi, Korozyon Derneği, Ankara, 1-7, 40-57, 71-124, 243-314, 373.

XAVIER, R.J., GOBINATH, E., 2012. FT-IR, FT-Raman, ab initio and DFT studies, HOMO–LUMO and NBO analysis of 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole. Spectrochim. Acta Part A, 86:242-251.

VİELSTİCH, W., LAMM, A., GASTEİGER, H. A., 2003. Fuel cells Fundamentals technology and applications, England, 359-441.

YABUKİ, A., URUSHİHARA, W., KİNUGASA, J., SUGANO, K., 2011. Self-healing properties of TiO_2 particle–polymer composite coatings for protection of aluminum alloys against corrosion in seawater. Materials and Corrosion, 62:907-912.

YALÇINKAYA, S., TÜKEN, T., YAZICI, B., ERBİL, M., 2008.a. Electrochemical synthesis and corrosion performance of poly(pyrrole-co-o-anisidine). Prog. Org. Coat., 62:236-244.

YALÇINKAYA, S., 2008.b. Poli(pirol-ko-o-toluidin)'in elektrokimyasal sentezi karakterizasyonu ve demirli malzemeler üzerinde korozyon performansının belirlenmesi. Fen Edebiyat Fakültesi-Doktora Tezi 146 sayfa.

YALÇINKAYA, S., DEMETGÜL, C., TİMUR, M., ÇOLAK, N., 2010. Electrochemical synthesis and characterization of polypyrrole/chitosan composite on platinum electrode: Its electrochemical and thermal behaviors. Carbohydrate Polymers, 79-4:908-913.

YURT, A., ULUTAŞ, S., DAL, H., 2006. Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion of aluminium in acidic solution containing some Schiff bases. Appl. Surf. Sci., 253:919-925.

ZOR, S., YAKAR, E., 2008. Electrodeposition of polypyrrole on aluminium in oxalic acid. Journal of The Chemical Society of Pakistan, 30-2: 196-202.

ZOR, S., KANDEMİRLİ, F., YAKAR, E., 2010. Electrochemical synthesis of polypyrrole on aluminium in different anions and corrosion protection of aluminium. Protection of Metals And Physical Chemistry of Surfaces, 46:110-116.

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Adana'da doğdu. 2004 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden mezun oldu. 2004-2005 yıllarında Çukurova Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Alan Öğretmenliği Bölümü'nde Tezsiz Yüksek Lisans eğitimi aldı. 2006 yılında Kimya bölümde araştırma görevlisi olarak çalışmaya başladı. 2007 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Yüksek Lisans öğrenimini tamamladı ve aynı yıl doktora öğrenimine başladı.