

Araştırma Makalesi - Research Article

Çinko-Demir Kaplı Elektrot Yüzeyindeki Poli(anilin-co-pirol) ve Poli(anilin-co-N-metilpirol) Kopolimerlerin Korozyon Performansı

Abdurrahman Akdağ^{1*}

Geliş / Received: 01/12/2019

Revize / Revised: 27/05/2020

Kabul / Accepted: 27/05/2020

ÖZ

Poli(anilin-co-pirol) (PANI-co-PPy) ve poli(anilin-co-N-metilpirol) (PANI-co-PNMP) kopolimer filmler ZnFe kaplı karbon çelik (KÇ/ZnFe) elektrot yüzeyine elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. ZnFe kaplama için galvanostatik yöntem, kopolimer kaplamalar için ise dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılmıştır. PANI-co-PPy film 0.05 M anilin + 0.05 M pirol içeren 0.3 M okzalik asit çözeltisinde sentezlenmiştir. PANI-co-PNMP film ise 0.05 M anilin + 0.05 M N-metilpirol içeren 0.3 M okzalik asit çözeltisinde sentezlenmiştir. PANI-co-PPy ve PANI-co-PNMP kopolimerleri ile kaplı elektrotlar doğrusal taramalı voltametri, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve anodik polarizasyon teknikleriyle karakterize edilmiştir. Doğrusal taramalı voltametri sonuçları kopolimer kaplamaların altında ZnFe alaşımının bulunduğunu göstermiştir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi bulguları PANI-co-PNMP kaplı KÇ/ZnFe (KÇ/ZnFe/PANI-co-PNMP) elektrodun polarizasyon direncinin (R_p) PANI-co-PPy kaplı KÇ/ZnFe (KÇ/ZnFe/PANI-co-PPy) elektroda göre daha yüksek olduğunu ortaya koymuştur. Anodik polarizasyon eğrileri en düşük akım ve en yüksek korozyon potansiyeline sahip elektrodun KÇ/ZnFe/PANI-co-PNMP elektrot olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler- Kopolimer, Korozyon, Elektrokimyasal sentez, Anilin, Pirol

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: ab.ak@hotmail.com (<https://orcid.org/000-0001-5292-8001>)

Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü, Sağlık Hizmetleri MYO, Harran Üniversitesi, Şanlıurfa, Türkiye

Corrosion Performance of Poly(aniline-co-pyrrole) and Poly(aniline-co-N-methylpyrrole) Copolymers on Zinc-Iron Plated Electrode

ABSTRACT

Poly(aniline-co-pyrrole) (PANI-co-PPy) and poly(aniline-co-N-methylpyrrole) (PANI-co-PNMP) copolymer films were electrochemically synthesized on the ZnFe coated carbon steel (KC/ZnFe) electrode surface. Galvanostatic method is used for ZnFe coating and cyclic voltammetry method is used for copolymer coatings. PANI-co-PPy film was synthesized in 0.30 M oxalic acid solution containing 0.05 M aniline + 0.05 M pyrrole. PANI-co-PNMP film was synthesized in 0.30 M oxalic acid solution containing 0.05 M aniline + 0.05 M N-methylpyrrole. Electrodes with coated PANI-co-PPy and PANI-co-PNMP copolymers were characterized by linear sweep voltametry, electrochemical impedance spectroscopy and anodic polarization techniques. The linear sweep voltammetry results indicated that the ZnFe alloy was under the copolymer coatings. The electrochemical impedance spectroscopy findings revealed that the polarization resistance (R_p) of the PANI-co-PNMP coated KC/ZnFe (KC/ZnFe/PANI-co-PNMP) electrode was higher than that of the PANI-co-PPy coated KC/ZnFe (KC/ZnFe/PANI-co-PPy) electrode. The anodic polarization curves showed that the electrode with the lowest current and highest corrosion potential is the KC/ZnFe/PANI-co-PNMP electrode.

Keywords- Copolymer, Corrosion, Electrochemical synthesis, Aniline, Pyrrole

I. GİRİŞ

Çelik endüstride en çok kullanılan malzemenin başında gelmektedir. Ancak çeliğin korozyona uğraması ve korozyonun da yüksek ekonomik maliyete sebep olması bu sorunun çözümü için farklı araştırmalara ihtiyaç doğurmuştur. İletkenlik özelliklerinin keşfedilmesiyle birçok alanda kullanılmaya başlanan iletken polimerler mekanik dayanımları, stabiliteyi, kimyasal ve elektrokimyasal olarak sentezlenebilmeleri gibi bazı özelliklerinden dolayı antikorozyif uygulamalar için ilgi çekmişlerdir [1]. Polianilin, polipirol ve türevleri bu amaçla en çok kullanılan iletken polimerlerdendir. İletken polimerler, monomer içeren elektrolit çözeltilerden uygun potansiyel aralığı ve tarama hızı gibi parametreler belirlenerek çelik [2–6], alüminyum [7,8] ve bakır [9,10] gibi elektrotların yüzeylerine elektrokimyasal olarak sentezlenebilmektedirler. Bu yöntemle homopolimerler sentezlenebildiği gibi kopolimerler [11–14] de sentezlenebilir.

Farklı monomerleri içeren çözeltilerden elektrokimyasal olarak sentezlenen kopolimerler homopolimerlerden daha iyi antikorozyif davranışlar sergileyebilmektedirler. Pawar ve ark., [9] bakır elektrot yüzeyine dönüşümlü voltametri yöntemiyle sentezledikleri poli(o-anisidin-co-o-toluidin) kopolimerinin korozyona karşı ilgili homopolimerlerden daha iyi koruyucu etki gösterdiğini belirtmişlerdir. Yalçinkaya ve ark. [12] poli(pirol-co-o-anisidin) kopolimerini okzalik asit çözeltisinde yumuşak çelik elektrot yüzeyine sentezlemişler ve 6:4 (pirol:o-anisidin) oranında sentezledikleri kopolimerin poli(o-anisidin) homopolimerinden daha iyi korozyon performansı gösterdiğini belirtmişlerdir.

İletken polimerler yalın elektrot yüzeyine sentezlenebildiği gibi metal veya metal alaşımları ile kaplanmış elektrotların yüzeylerine de sentezlenebilirler [15–16]. Yalın elektrot yüzeyine iletken polimerlerin kaplanması ile ilgili olarak çok sayıda çalışma mevcuttur. Oysa metal veya metal alaşımları ile kaplı elektrotların yüzeyine iletken polimerlerin kaplanması ile ilgili çalışmalar oldukça azdır. Yalın elektrot yüzeylerine metalik kaplamalar yalın elektrodun korozyonunu önlemede önemli rol oynamakla birlikte bu metalik kaplama yüzeylerinin iletken polimerlerin kaplanmasıyla korozyona karşı koruyuculuğun daha da artması mümkün olabilmektedir [16–17]. Bu nedenle bu çalışmada karbon çeliğinin önce ZnFe alaşımı ile kaplanması daha sonra kaplı olan bu yüzeye PANI-co-PPy ve PANI-co-PNMP kopolimer filmlerin sentezlenmesi ve sentezlenen kopolimer filmlerin ZnFe kaplı karbon çeliğinin korozyonuna olan etkisinin incelenerek korozyon performanslarının belirlenmesi amaçlanmıştır.

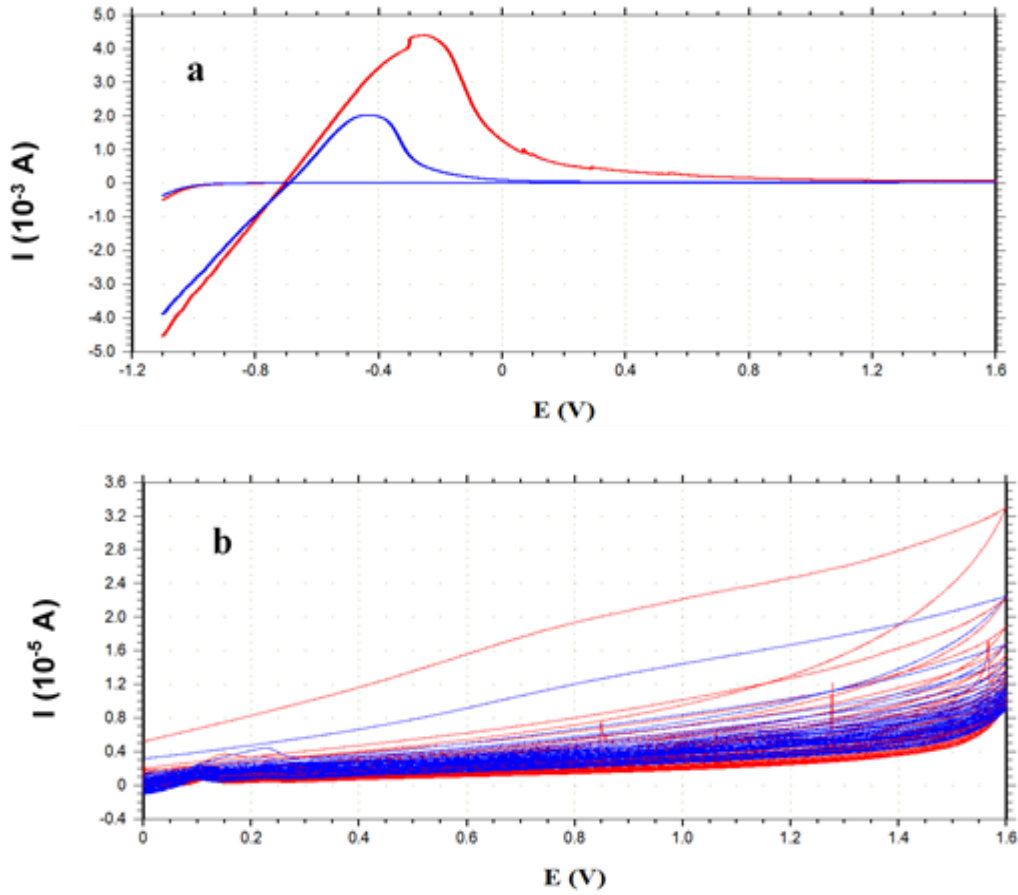
II. MATERYAL ve YÖNTEM

PANI-co-PPy ve PANI-co-PNMP filmlerin elektropolimerizasyonu dönüşümlü voltametri ile üç elektrot tekniği kullanılarak tek hücrede gerçekleştirilmiştir. Karşı elektrot olarak yüzey alanı 0.18 cm² olan platin levha, referans elektrot olarak da Ag/AgCl (3 M, KCl) kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan yüzey alanı 0.05 cm² olan silindirik karbon çelik elektrotların elementel bileşimi kütlece % 0.0561 C, % 0.4498 Mn, % 0.0103 P, % 0.0036 S, % 0.1409 Si ve % 99.3394 Fe'dir. Çalışma elektrot yüzeyleri 1200 grid zımpara kağıdında parlatıldıktan sonra önce 1/1 etanol/aseton karışımı daha sonra da distile su ile yıkanmıştır. Elektrokimyasal ölçümler CHI 660E elektrokimyasal analiz cihazı kullanılarak yapılmıştır. ZnFe kaplama 300 saniye boyunca 3 mA sabit akımda pH⁷ 5 olan sülfat banyosunda (kütlece % 23.14 ZnSO₄, % 10.93 FeSO₄, % 24.97 Na₃C₆H₅O, % 14.98 H₃BO₃ ve % 24.97 glisin) yapılmıştır [18]. Kaplı elektrotların karakterizasyonları % 3.5 NaCl çözeltisinde elektrokimyasal empedans spektroskopisi, anodik polarizasyon eğrileri ve doğrusal taramalı voltametri yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. AC empedans ölçümleri elektrotların korozyif çözeltilere bırakılmalarından 2, 96 ve 168 saat sonra açık devre potansiyellerinde 10⁵ Hz ile 10⁻³ Hz frekans aralığında 7 mV genlik kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Anodik polarizasyon eğrileri ise 168 saat sonra ölçülen denge potansiyelinden başlanarak anodik yönde 1.80 V'ye kadar 4 mVs⁻¹ tarama hızı ile elde edilmiştir. Doğrusal taramalı voltametri ölçümleri ise 0.05 M EDTA içeren 0.50 M Na₂SO₄ çözeltisinde -1.20 ile 1.80 V potansiyel aralığında 5 mV/s⁻¹ tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

III. BULGULAR ve TARTIŞMA

ZnFe kaplı KÇ elektrotların yüzeyine dönüşümlü voltametri yöntemiyle PANI-co-PPy ve PANI-co-PNMP kopolimerleri 100 mVs⁻¹ tarama hızında sentezlenmiş ve elde edilen dönüşümlü voltamogram eğrileri Şekil 1'de verilmiştir. Sentez iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada -1.10 ile 1.60 V potansiyel

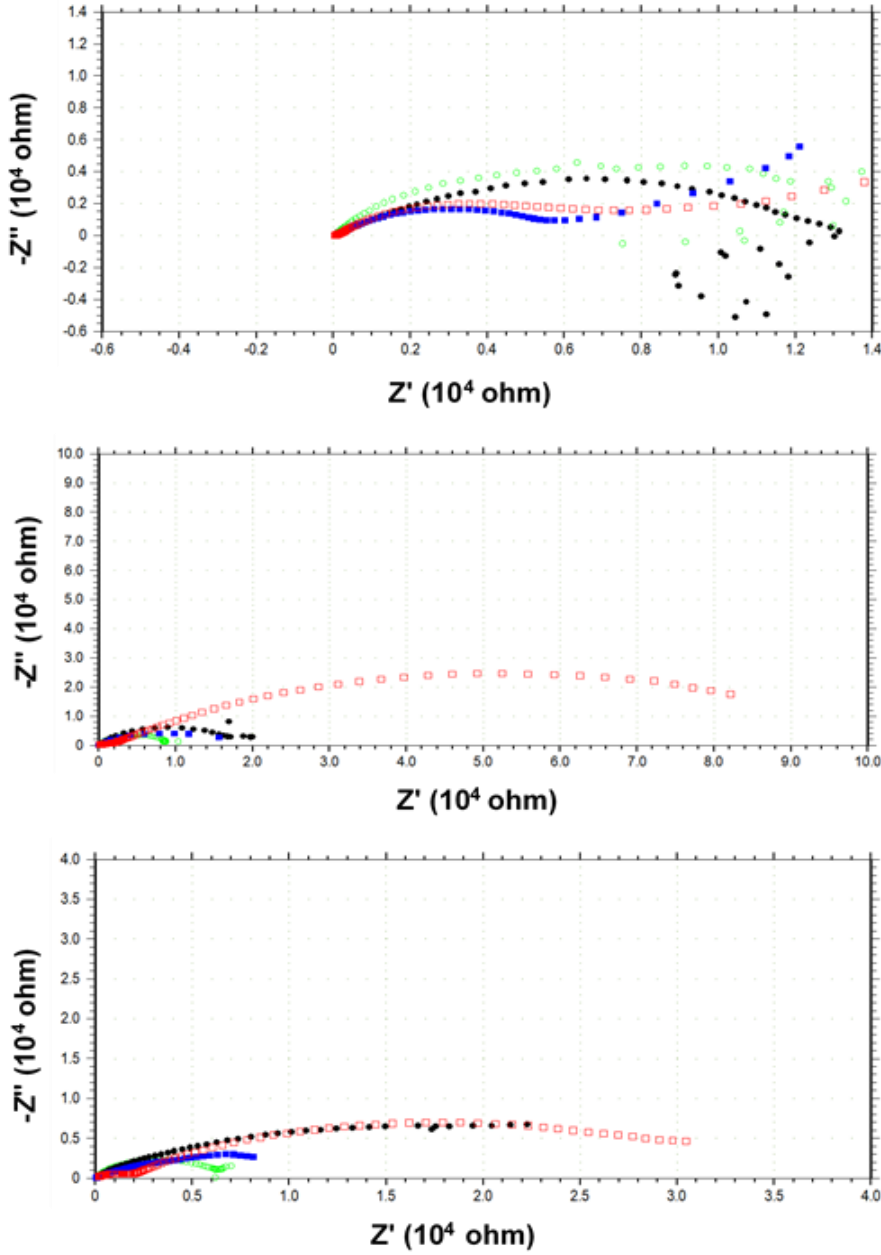
aralığında iki döngü alınarak yüzey pasifleşmesi sağlanmış daha sonra film gelişimi için potansiyel aralığı daraltılarak 50 segment alınmıştır. Şekil 1'de anodik taramada -0.40 V dolaylarındaki pik Oksidasyon/pasivasyon piki olup elektrotların yüzeylerindeki çinko ve demirin çözünmesini ve oluşan çinko ve demir iyonlarının elektrolit çözeltideki okzalik asit iyonlarıyla birleşmesi sonucunda yüzeyin pasifleşmesini ifade etmektedir [17]. Hem oksidasyon/pasivasyon piklerinde hem de film gelişim eğrilerinde anilin + pirol içeren ortamdaki akım değerlerinin anilin + N-metilpirol içeren ortama göre daha düşük olduğu belirlenmiştir. Film gelişim eğrilerindeki artan segment sayısı ile her iki ortamda da akım değerlerinin düştüğü tespit edilmiştir. Bu durum elektrotların yüzeylerinde kopolimer filmlerin oluşup yüzeyleri kapattığına işaret etmektedir [19].



Şekil 1. KÇ/ZnFe elektrodun 0.05 M anilin + 0.05 M pirol + 0.3 M okzalik asit (—) ve 0.05 M anilin + 0.05 M N-metilpirol + 0.3 M okzalik asit (—) çözeltilerindeki birinci döngü (a) ve film gelişim eğrileri (b).

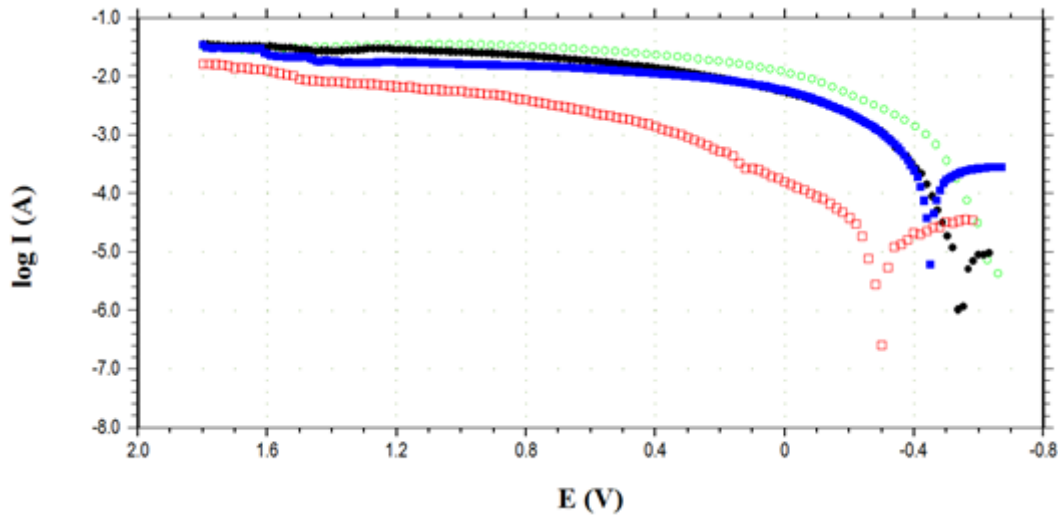
KÇ, KÇ/ZnFe, KÇ/ZnFe/PANI-co-PPy ve KÇ/ZnFe/PANI-co-PNMP elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 2, 96 ve 168 saat sonunda elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümlerinden elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 2'de verilmiştir. 2 saatlik ölçüm sonundaki KÇ/ZnFe/PANI-co-PPy ile KÇ/ZnFe/PANI-co-PNMP elektrotların Nyquist eğrilerindeki kısmi yarım daireler yük transfer direnci, oksit tabaka direnci ve alarım/kopolimer film dirençlerinin toplamına karşılık gelen [19] polarizasyon dirençleri (R_p) olup birbirine yakın değerlerdedir. 96 saat sonunda R_p değerlerinden genel bir artış görülmüştür. KÇ/ZnFe/PANI-co-PPy elektrodun R_p değerindeki artış çok fazla olmayıp KÇ/ZnFe elektroduna yakıncan KÇ/ZnFe/PANI-co-PNMP elektrodun R_p değerindeki artış oldukça büyüktür. KÇ/ZnFe/PANI-co-PNMP elektrodun R_p değeri 95 000 ohm civarında olup KÇ/ZnFe ve KÇ/ZnFe/PANI-co-PPy elektrotların R_p değerlerinden yaklaşık 5 kat daha büyüktür. Elektrotların yüzeyinde zamanla oksit tabakaların oluşması R_p değerlerinin artmasını sağlamaktadır. KÇ/ZnFe/PANI-co-PNMP elektrodun R_p değerindeki oldukça yüksek orandaki artış ise oksit tabakaların

oluşmasıyla beraber PANI-co-PNMP kopolimer filmin indirgenerek yalıtkan bir yapıya bürünmesiyle de ilişkilidir. 168 saat sonunda uzun süre korozif ortamda beklemenin etkisiyle kopolimer kaplı elektrotların R_p değerlerinde azalma görülmüştür. Bu durum yüzeydeki oksit tabakaların ilerleyen zamanlarda kısmen bozulduğunu ve kopolimer filmlerin etkinliğinin zamanla azaldığını göstermektedir. KÇ/ZnFe/PANI-co-PNMP elektrodun R_p değerinde azalma görülse de bu değer KÇ/ZnFe/PANI-co-PPy elektroduna göre daha yüksektir. Nyquist eğrilerinden elde edilen bu bulgular KÇ/ZnFe elektrot yüzeyindeki PANI-co-PNMP kopolimerinin PANI-co-PPy kopolimerine göre daha etkin olduğunu göstermektedir.



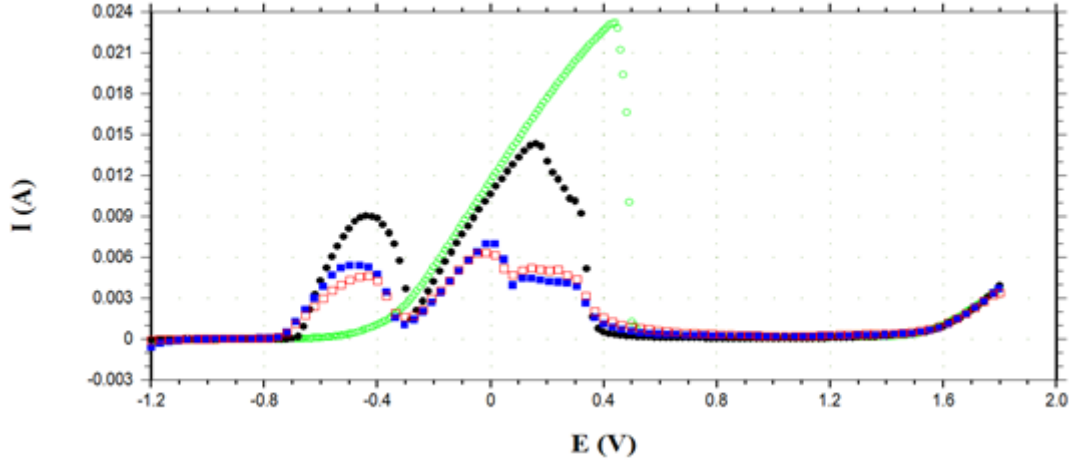
Şekil 2. KÇ (○), KÇ/ZnFe (●), KÇ/ZnFe/PANI-co-PPy (■) ve KÇ/ZnFe/PANI-co-PNMP (□) elektrotların % 3.5 NaCl çözeltisinde 2, 96 ve 168 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri.

Şekil 3’de KÇ, KÇ/ZnFe, KÇ/ZnFe/PANI-co-PPy ve KÇ/ZnFe/PANI-co-PNMP elektrotların % 3.5’lik NaCl çözeltisinde 168 saat sonundaki anodik polarizasyon eğrileri verilmiştir. Bu eğrilerde KÇ/ZnFe/PANI-co-PNMP elektrodun akım değerlerinin KÇ, KÇ/ZnFe ve KÇ/ZnFe/PANI-co-PPy elektrotlarına göre oldukça düşük değerlerde olduğu görülmüştür. Bu durum PANI-co-PNMP filmin bariyer etkisinin iyi olduğunu göstermektedir. KÇ/ZnFe/PANI-co-PPy ve KÇ/ZnFe/PANI-co-PNMP elektrotların korozyon potansiyellerinin ise sırayla -0.452 V ve -0.301 V dolaylarında olduğu görülmüştür. Her iki elektrodun korozyon potansiyeli KÇ ve KÇ/ZnFe elektrotlarına göre daha pozitif olmakla birlikte KÇ/ZnFe/PANI-co-PNMP elektrottaki fark çok barizdir. Bu bariz fark KÇ/ZnFe elektrot yüzeyinde sentezlenen PANI-co-PNMP kopolimer filmin korozyona karşı dayanıklı olduğuna işaret etmektedir. PANI-co-PPy kopolimeri ile kıyaslandığında PANI-co-PNMP kopolimerinin dayanımı daha iyidir. KÇ/ZnFe/PANI-co-PNMP elektrodun korozyon akımının KÇ/ZnFe/PANI-co-PPy elektroda göre düşük olması da bu düşüncüyü destekler niteliktedir.



Şekil 3. KÇ (○), KÇ/ZnFe (●), KÇ/ZnFe/PANI-co-PPy (■) ve KÇ/ZnFe/PANI-co-PNMP (□) elektrotların % 3.5 NaCl çözeltisinde 168 saat sonunda elde edilen anodik polarizasyon eğrileri

KÇ, KÇ/ZnFe, KÇ/ZnFe/PANI-co-PPy ve KÇ/ZnFe/PANI-co-PNMP elektrotların 0.50 M Na₂SO₄ + 0.05 M EDTA çözeltisinde elde edilen doğrusal taramalı voltamogram eğrileri Şekil 4’de verilmiştir. -1.20 ile 0.30 V arasında KÇ/ZnFe, KÇ/ZnFe/PANI-co-PPy ve KÇ/ZnFe/PANI-co-PNMP elektrotları için pik gözlenirken KÇ elektrot için herhangi bir pik gözlenmemiştir. KÇ/ZnFe, KÇ/ZnFe/PANI-co-PPy ve KÇ/ZnFe/PANI-co-PNMP elektrotları için gözlenen bu pik elektrotların yüzeyindeki çinkonun çözünüp EDTA ile kompleks oluşturduğunu göstermektedir [18]. Bu pikin KÇ/ZnFe/PANI-co-PPy ve KÇ/ZnFe/PANI-co-PNMP elektrotları için görülüp KÇ elektrodu için görülmemesi kopolimer filmlerin altında alaşım tabakaların varlığına işaret etmektedir [17]. -0.50 V ile 0.50 V arasındaki pikler demirin çözünüp EDTA ile kompleks oluşturmasına karşılık gelen piklerdir. -1.20 ile 1.80 V arasında görülen piklerde KÇ/ZnFe/PANI-co-PNMP elektrodun pik akım değerlerinin diğer elektrotlara nispeten daha düşük olduğu görülmektedir. Kaplı elektrotlarda pik akım değerlerinin düşüklüğü elektrot yüzeyindeki tabakanın bariyer özelliğinin iyi olması ile ilişkilidir [18].



Şekil 4. KÇ (○), KÇ/ZnFe (●), KÇ/ZnFe/PANI-co-PPy (■) ve KÇ/ZnFe/PANI-co-PNMP (□) elektrotların 0.05 M EDTA içeren 0.5 M Na₂SO₄ çözeltisinde elde edilen doğrusal taramalı voltametri eğrileri.

IV. SONUÇLAR

KÇ/ZnFe elektrot yüzeyine 0.3 M okzalik asit çözeltisinde PANI-co-PPy ve PANI-co-PNMP kopolimer filmlerin sentezlenebildiği görülmüştür. Anodik polarizasyon eğrilerinden KÇ/ZnFe/PANI-co-PNMP elektrodun diğer elektrotlara göre daha düşük akım değerleri ve yüksek korozyon potansiyeline sahip olduğu tespit edilmiştir. Empedans ölçümlerinden KÇ/ZnFe/PANI-co-PNMP elektrodun polarizasyon direncinin KÇ/ZnFe ve KÇ/ZnFe/PANI-co-PPy elektrotlara göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. KÇ/ZnFe elektrot yüzeyine sentezlenen PANI-co-PNMP kopolimerinin korozyon performansının PANI-co-PPy kopolimerine göre daha iyi olduğu görülmüştür.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Harran Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Ates, M., Kalender, O., Topkaya, E., Kamer, L. (2015). Polyaniline and polypyrrole/TiO₂ nanocomposite coatings on Al1050: electrosynthesis, characterization and their corrosion protection ability in saltwater media. *Iran. Polym. J.* 24, 607–619.
- [2] Su, W., Iroh, J.O. (2000). Electrodeposition mechanism, adhesion and corrosion performance of polypyrrole and poly(N-methylpyrrole) coatings on steel substrates. *Synth. Met.* 114, 225–234.
- [3] Ocón, P., Cristobal, A.B., Herrasti, P., Fatas, E. (2005). Corrosion performance of conducting polymer coatings applied on mild steel. *Corros. Sci.* 47, 649–662.
- [4] González, M.B., Saidman, S.B., (2011). Electrodeposition of polypyrrole on 316L stainless steel for corrosion prevention. *Corros. Sci.* 53, 276–282.
- [5] Özyılmaz, A.T., Aydın, A.E., Akdag, A. (2014). Anticorrosive properties with catalytic behaviour of primer PANI film and top PPy coating synthesised in presence of novel norephedrine based amino alcohol compound. *Trans. Inst. Met. Finish.* 92, 34-40.
- [6] Zhang, Y., Shao, Y., Liu, X., Shi, C., Wang, Y., Meng, G., Zeng, X., Yang, Y. (2017). A study on corrosion protection of different polyaniline coatings for mild steel. *Prog. Org. Coatings.* 111, 240–247.

- [7] Martins, N.C.T., Moura e Silva, T., Montemor, M.F., Fernandes, J.C.S., Ferreira, M.G.S. (2008). Electrodeposition and characterization of polypyrrole films on aluminium alloy 6061-T6. *Electrochim. Acta.* 53, 4754–4763.
- [8] Rizzi, M., Trueba, M., Trasatti, S.P. (2011). Polypyrrole films on Al alloys: The role of structural changes on protection performance. *Synth. Met.* 161, 23–31.
- [9] Pawar, P., Gaikwad, A.B., Patil, P.P. (2007). Corrosion protection aspects of electrochemically synthesized poly(o-anisidine-co-o-toluidine) coatings on copper. *Electrochim. Acta.* 52, 5958–5967.
- [10] Patil, S., Sainkar, S.R., Patil, P.P. (2004). Poly(o-anisidine) coatings on copper: Synthesis, characterization and evaluation of corrosion protection performance. *Appl. Surf. Sci.* 225, 204–216.
- [11] Ozyilmaz, A.T., Akdag, A. (2013). Corrosion protection provided by homo- and copolymer films synthesised in various oxalic and sulphamic acid electrolyte mixtures. *Trans. Inst. Met. Finish.* 91, 44–51.
- [12] Yalçinkaya, S., Tüken, T., Yazıcı, B., Erbil, M. (2008). Electrochemical synthesis and corrosion performance of poly(pyrrole-co-o-anisidine). *Prog. Org. Coatings.* 62, 236–244.
- [13] Breslin, C.B., Fenelon, A.M., Conroy, K.G. (2005). Surface engineering: corrosion protection using conducting polymers. *Mater. Des.* 26, 233–237.
- [14] Mert, B.D., Yazıcı, B. (2011). The electrochemical synthesis of poly(pyrrole-co-o-anisidine) on 3102 aluminum alloy and its corrosion protection properties. *Mater. Chem. Phys.* 125, 370–376.
- [15] Martins, J.I., Reis, T.C., Bazaoui, M., Bazaoui, E.A., Martins, L. (2004). Polypyrrole coatings as a treatment for zinc-coated steel surfaces against corrosion. *Corros. Sci.* 46, 2361–2381.
- [16] Mert, B.D., Solmaz, R., Kardaş, G., Yazıcı, B. (2011). Copper/polypyrrole multilayer coating for 7075 aluminum alloy protection. *Prog. Org. Coatings.* 72, 748–754.
- [17] Akdag, A., Ozyilmaz, G., Ozyilmaz, A.T. (2018). Poly(2-chloroaniline) and poly(aniline-co-2-chloroaniline) films on ZnFe alloy plating. *Anti-Corrosion Methods Mater.* 65, 580–586.
- [18] Ozyilmaz, A.T., Ozyilmaz, G., Karahan, I.H. (2016). The formation of passive layers on zinc based platings. *Acta Chim. Slov.* 63, 809–821.
- [19] Akdag, A., Ozyilmaz, A.T. (2017). Poly(N-methylpyrrole) film on ZnNi plated carbon steel electrode. *Acta Chim. Slov.* 64, 312–318.