



Polikarbazol ve ZnO Katkılı Polikarbazolün Paslanmaz Çelik Yüzeyinde Elektrokimyasal Sentezi ve Korozyon Performanslarının Araştırılması

Gülten Uzun¹, Berrin Duran², Evrim Hür^{3*}

¹ Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizikokimya A. D., Eskişehir, Türkiye, (ORCID:0000-0002-7489-1198), gltenuzun@gmail.com

² Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Eskişehir, Türkiye, (ORCID: 0000-0002-3892-5012), bduran@ogu.edu.tr

^{3*} Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Eskişehir, Türkiye, (ORCID: 0000-0002-7489-1198), evrimhur@ogu.edu.tr

(2nd International Conference on Applied Engineering and Natural Sciences ICAENS 2022, March 10-13, 2022)

(DOI: 10.31590/ejosat.1082731)

ATIF/REFERENCE: Uzun, G., Duran, B., & Hür, E. (2021). Polikarbazol ve ZnO Katkılı Polikarbazolün Paslanmaz Çelik Yüzeyinde Elektrokimyasal Sentezi ve Korozyon Performanslarının Araştırılması. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (34), 446-452.

Öz

Bu çalışmada karbazol (Kz) monomerin farklı derişimlerde ZnO varlığında 304 paslanmaz çelik (304-PÇ) yüzeyinde elektropolimerizasyonu ile ZnO katkılı polikarbazol (PKz-ZnO) filmleri elde edilmiştir. Elektropolimerizasyon işlemi Kz, ZnO ve tetra bütül amonyum perklorat (TBAP) içeren asetonitril (ACN) çözeltisi içerisinde dönüşümlü voltametri yöntemi ile 0,3 V ile 1,4 V potansiyel aralığında, 50 mVs⁻¹ tarama hızında 10 döngü alınarak gerçekleştirilmiştir. Üç farklı miktarda (%0,01, %0,05, %0,10) ZnO ile PKz filmleri katkılanmıştır. Optimum ZnO miktarını belirlemek amacıyla elde edilen PKz-ZnO filmlerinin 1 M H₂SO₄ ortamında kaydedilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri karşılaştırılmış ve %0,05 oranında ZnO katkılı PKz filmlerinin en iyi korozyon performansını gösterdiği belirlenmiştir. %0,05 ZnO katkılı PKz-ZnO filmlerinin yapıları ATR-FTIR ve SEM ile karakterize edilerek bu filmlerin korozyon performansları 1 M H₂SO₄ ortamında açık devre potansiyelinin zamanla değişimi (E_{ocp}-t) eğrileri, potansiyodinamik polarizasyon (PP) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemleri ile incelenerek katkılanmamış PKz'nin verileri ile karşılaştırılmıştır. EIS ile 168 saat izlenen polimer kaplı paslanmaz çeliklerin korozyon performanslarının 72. saatten sonra azalmaya başladığı ancak ZnO katkılı polikarbazolün 120. saatte tekrar iyileşme gösterdiği saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Korozyon, Polikarbazol, ZnO, Çelik, İletken Polimer, Elektropolimerizasyon.

Electrochemical Synthesis of Polycarbazole and ZnO Doped Polycarbazole on Stainless Steel Surface and Investigation of Corrosion Performances

Abstract

In this study, ZnO doped polycarbazole (PCz-ZnO) films were obtained by electropolymerization of carbazole (Cz) monomer in the presence of different concentrations of ZnO on the surface of 304 stainless steel (304-SS). Electropolymerization process was carried out using cyclic voltammetry method in the potential range of 0.3 V to 1.4 V, at 50 mVs⁻¹ scan rate by applying 10 cycles in acetonitrile (ACN) solution containing Cz, ZnO and tetra butyl ammonium perchlorate (TBAP). PCz films were doped with three different amounts of ZnO (0.01%, 0.05%, 0.10%). In order to determine the optimum ZnO amount, the potentiodynamic polarization curves recorded for PCz-ZnO films in 1 M H₂SO₄ medium were compared and it was determined that the 0.05% ZnO doped PCz films showed the best corrosion performance. The structures of the 0.05% ZnO doped PCz-ZnO films were characterized by ATR-FTIR and SEM, and the corrosion performances of these films were investigated via variation of the open circuit potential with time (E_{ocp}-t) curves, potentiodynamic polarization (PP) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) methods in 1 M H₂SO₄ solutions and compared with the data of undoped PCz. It was determined that the corrosion performance of polymer-coated stainless steels, which were monitored for 168 hours with EIS, started to decrease after 72 hours, but ZnO doped polycarbazole showed improvement at 120 hours.

Keywords: Corrosion, Polycarbazole, ZnO, Steel, Conducting polymer, Electropolymerization.

* Sorumlu Yazar: evrimhur@ogu.edu.tr

1. Giriş

İletken polimerler, kimyasal, biyolojik, elektriksel, termal ve optik özelliklerinden dolayı birçok bilimsel ve teknolojik alanda geniş çapta kullanılmaktadır. Bu polimerler ayrıca metallerin korozyon hızını azaltmak amacıyla koruyucu kaplamalar olarak da önemli bir kullanıma sahiptirler. Son yıllarda, aktif metaller üzerinde korozyon önleyici iletken polimer kaplamaların geliştirilmesi, korozyonu önleme ve kontrol alanında yaygın olarak araştırılan konulardan biridir (Duran, Ünver, Bereket, 2017).

Polipirol, polianilin, poliindol, polikarbazol vb. iletken polimerler 1970'lerin sonlarından beri yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Bu polimerler arasında polikarbazoller, iyi elektroaktiviteleri, termal, elektriksel, fototermal ve elektrokromik özellikleri ile bilinmektedirler. Bu özelliklerine bağlı olarak elektrolüminesans cihazlar, sensörler, redoks katalizörleri ve elektrokromik ekranlar gibi çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadırlar (Düdükçü, Udum, Ergün, Köleli, 2008).

Son yıllarda ise polikarbazollerle kaplama; korozyondan korumak amacı ile üzerinde yoğun olarak çalışılan konulardan biridir. Polikarbazol filmlerinin korozif türlerle karşı fiziksel bir bariyer oluşturması, taşıdıkları polar gruplar sayesinde polimerik bir inhibitör gibi davranmaları, kapladıkları metalin korozyon potansiyelini metalin korozyona uğramadığı pasiflik bölgesine yükseltmesi gibi avantajları, bu polimerleri çok daha cazip hale getirmektedir (Duran, Ünver, Bereket, 2017).

Tabiatta bileşikler halinde bulunan metaller, bir seri kimyasal işlemde geçirilerek elde edilirler. Bu yolla elde edilen metaller, doğada buldukları bileşik hallerine göre daha yüksek enerjilidir. Korozif ortama bırakılan metal ve alaşımlar, çevresel etkilerin neden olduğu kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonlarla yeniden düşük enerjili yapılarına dönme eğilimi göstererek korozyona uğrarlar. Günümüzde demir ve alaşımları birçok uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadır ve bu uygulamaların çeşitliliği, araştırmaları yoğunlaştırmıştır. Çeşitli nötr veya agresif ortamlarda çelik gibi demir esaslı metallerin polimerik kaplamalar kullanılarak korozyon direncinin artırılması birçok araştırmacının konusu olmuştur (Duran, Ünver, Bereket, 2017).

Metal yüzeyinde elektropolimerizasyon ile doğrudan sentezlenebilen iletken polimer kaplamaların korozyon performansını arttırmak amacıyla, kopolimerizasyon veya farklı metal oksitler ile katkılama yapılarak kompozitlerinin hazırlandığı çalışmalar da literatürde yerini almıştır (Ateş and Topkaya, 2015+Mahmoudian, vd. 2011). Özellikle iletken polimer/anorganik metal oksit nanokompozitlerinin korozyon uygulamalarında alternatif olarak kullanılabilirlikleri rapor edilmiştir (Mahmoudian, Basirun, Alias 2011).

Bu çalışmanın amacı, ZnO katkılı polikarbazol filmlerinin 304 paslanmaz çeliğin korozyonunun önlenmesinde polikarbazol filmlerine alternatif olabildiğinin araştırılmasıdır. Bu kapsamda, öncelikle en iyi korozyon performansı veren ZnO miktarını belirlemek üzere, polikarbazol filmlerinin çelik elektrot yüzeyinde susuz ortamda dönüşümlü voltametri yöntemiyle sentezi sırasında farklı miktarlarda ZnO eklenerek, ZnO katkılı polikarbazol filmleri sentezlenmiş ve ZnO katkılı polikarbazol kaplı çelik elektrotların 1 M H₂SO₄ çözeltisinde kaydedilen

potansiyodinamik polarizasyon eğrileri karşılaştırılarak optimum ZnO miktarı belirlenmiştir. Sonrasında ise en iyi koruma sağlayan ZnO katkılı polikarbazol filmlerinin yapıları ATR-FTIR ve SEM yöntemleri ile spektroskopik ve morfolojik olarak karakterize edilmiştir. Çeliğin korozyondan korunmasında ZnO katkılı polikarbazolün, polikarbazol kaplamaya alternatif olabildiğini araştırmak üzere bu PKz-ZnO kaplamalar 304 paslanmaz çelik elektrot yüzeyinde sentezlenerek, korozyon performansları 1 M H₂SO₄ korozif test çözeltisinde açık devre potansiyelinin zamanla değişimi (E_{ocp}-t) eğrileri, potansiyodinamik polarizasyon (PP) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemleri kullanılarak araştırılmış ve elde sonuçlar katkılanmamış polikarbazolün verileri ile karşılaştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Mataryal

Elektrokimyasal sentez ve korozyon testleri, beş rodajlı giriş bulunan sırasıyla 10 mL ve 100 mL hacimli farklı cam hücrelerde gerçekleştirilmiştir. Girişlerden üç tanesi çalışma elektrodu, referans elektrot ve karşıt elektrot olmak üzere üç farklı elektrodun yerleştirilmesi, diğer ikisi ise inert atmosferde çalışma yapmak üzere azot gazı girişi ve çıkışı için kullanılabilir. Elektropolimerizasyon susuz ortamda gerçekleştirilmiş olup çözücü olarak Sigma-Aldrich'den temin edilen, dielektrik sabiti yüksek (20°C'de 37,5) olan ve elektrokimyada susuz ortam çalışmalarında en çok kullanılan çözücülerden biri olan asetonitril (C₂H₃N, %99,8) kullanılmıştır. Karbazol monomer, tetrabutil amonyum perklorat (TBAP) destek elektrolit ve ZnO Sigma-Aldrich'den temin edilmiştir. Susuz ortamda elektrokimyasal sentez sırasında referans elektrot olarak 1 mm kalınlığında ve 5 cm uzunluğunda Ag tel, karşıt elektrot olarak 0,5 mm kalınlıkta Pt levha kullanılmıştır. Korozif test çözeltisi %98 saflıkta H₂SO₄ (Sigma) kullanılarak hazırlanmış olup, sulu ortamda korozyon testlerinde referans elektrot olarak Ag/AgCl (3 M KCl, Gamry) elektrot, karşıt elektrot olarak da platin tel (CHI115) kullanılmıştır.

Silindir şeklinde 6 mm çapında 304 PÇ çalışma elektrodu, elektrokimyasal sentez öncesinde Gripo 1V taşlama parlatma cihazında 1200 silikon karbür (SiC) kâğıt zımpara kullanılarak zımparalandıktan sonra, ultrasonik banyoda önce etanol-aseton karışımı, sonra asetonitril ile yıkayıp, kurutulmuştur. Pt levha ve Ag tel yine ultrasonik banyoda, önce alkol-aseton karışımı, sonra asetonitril ile temizlendikten sonra hücreye yerleştirilmiştir.

Elektrokimyasal sentez ve korozyon testleri Gamry Reference 600TM potansiyostat/galvanostat/ZRA sisteminde yapılmış, veriler Gamry Echem Analyst yazılımı ile analiz edilmiştir. Polimer ile kaplı çelik levhaların FTIR spektrumları Perkin Elmer/Spectrum 100 ATR-FTIR spektrometrede 4000-650 cm⁻¹ aralığında kaydedilmiş olup, yüzey morfolojileri Hitachi Regulus 8230 model FE-SEM cihazında incelenmiştir.

2.2. Elektrokimyasal Sentez

304 PÇ elektrot yüzeyinde ZnO katkılı polikarbazol filmlerinin sentezi 0,01 M karbazol, 0,1 M TBAP, ve %0,05 ZnO içeren asetonitril çözeltisinde dönüşümlü voltametri yöntemiyle +0,3 ile +1,4 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızında 10 döngü alınarak gerçekleştirilmiştir.

2.3. Korozyon Testleri

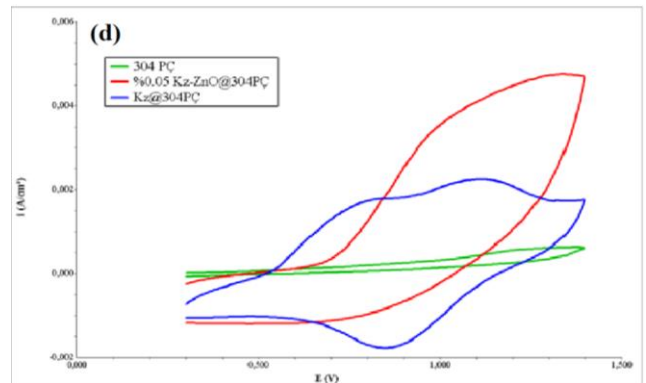
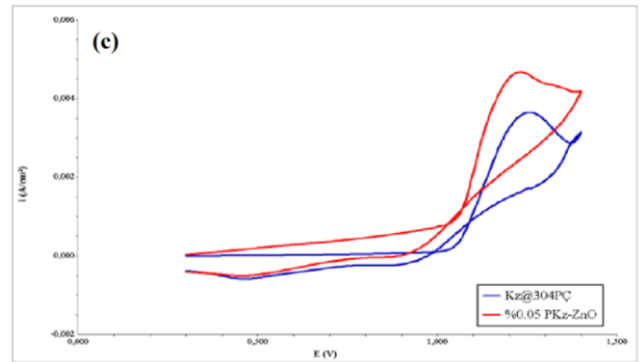
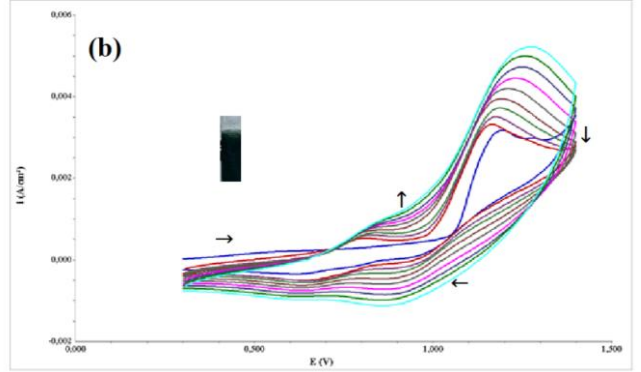
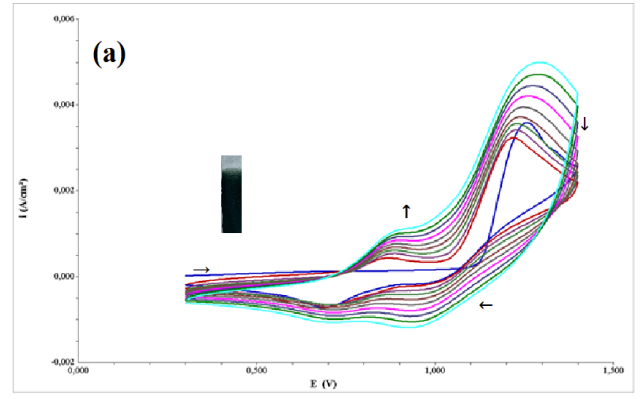
Polimer ile kaplanmış ve kaplanmamış 304 PÇ elektrotların korozyon testleri 1 M H₂SO₄ ortamında, açık devre potansiyelinin zamanla değişiminin izlenmesi, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve potansiyodinamik polarizasyon (PP) yöntemleri kullanılarak yapılmıştır. EIS ve PP deneyleri, çalışma elektrodunun açık devre potansiyelinin kararlı hale ulaşabilmesi için 30 dakika korozif ortamda bekletildikten sonra başlatılmıştır. Elektrokimyasal empedans ölçümleri açık devre potansiyelinde 100 kHz ile 1 mHz frekans aralığında 10 mV alternatif akım genliğinde yapılırken, potansiyodinamik polarizasyon eğrileri açık devre potansiyeline göre -0,4 V ile +0,4 V potansiyel aralığında 1 mV/s tarama hızında kaydedilmiştir.

3. Araştırma Sonuçları ve Tartışma

3.1. PKz ve PKz-ZnO Filmlerinin Elektrokimyasal Sentezi

Daha önce 304 PÇ elektrot yüzeyinde susuz asetonitril ortamında dönüşümlü voltametrik sentez koşulları belirlenen PKz filmleri (Duran, Ünver, Bereket, 2013), bu çalışmada %0,01, %0,05, %0,1 derişimlerde ZnO varlığında aynı dönüşümlü voltametrik koşullarda sentezlenerek PKz-ZnO polimer filmleri elde edilmiştir. Şekil 1.a'da verilen dönüşümlü voltomogram 0,1 M TBAP ve 0,01 M Kz içeren ACN çözeltisi içerisinde 10 döngüde PKz sentezine ait iken Şekil 1.b aynı koşullarda %0.05 ZnO katkılı PKz-ZnO sentezini göstermektedir. PKz ve %0.05 ZnO katkılı PKz-ZnO sentezine ait voltomogramların ilk döngülerinden monomere ait yükseltgenme pikinin 1,1 V civarında olduğu (Şekil 1.c); ancak polimerizasyon çözeltisine ZnO eklendiğinde pik akımının daha yüksek olduğu görülmektedir. İlk döngüden itibaren elektrot yüzeyi koyu yeşil renkli PKz filmi ile kaplanmakta ve bu filmin kendisine ait indirgenme ve yükseltgenme pik akımları, filmin büyümesi ile birlikte giderek artmaktadır. Filmin büyümesi sırasında 0,8 V civarında bir tane yükseltgenme piki ve bu pike karşılık 0,9 V civarında bir tane indirgenme piki gözlenmektedir. Bu piklerin her döngüde büyümesi polimer filminin oluştuğunun kanıtıdır.

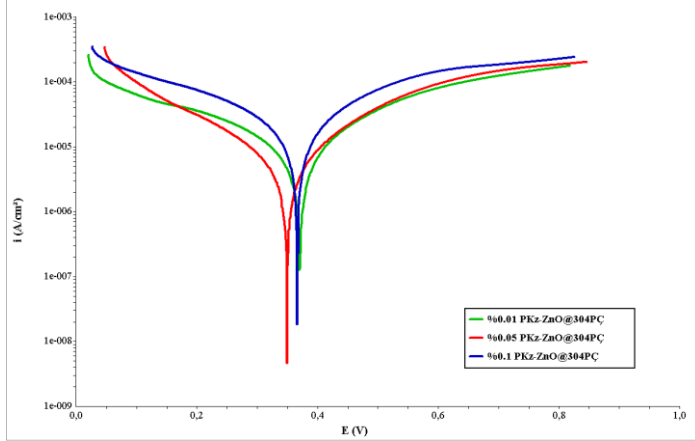
Kaplanmamış 304PÇ, PKz@304PÇ ve PKz-ZnO@304PÇ elektrotlarının elektrokimyasal davranışlarını incelemek için monomer içermeyen 0,1 M TBAP içeren ACN çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızında tek döngümlü dönüşümlü voltomogramları alınmıştır (Şekil 1.d). PKz@304PÇ ve PKz-ZnO@304PÇ elektrotların tek döngümlü voltomogramları, 304PÇ elektrodun voltomogramına göre oldukça yüksek akım değerine sahiptir. Bu durum, oluşan kaplamaların iletkenlik özelliğinin PKz@304PÇ elektrotların tek döngümlü dönüşümlü voltomogramlarında yükseltgenme ve indirgenme piklerinin belirginliğini kaybetmiş olması, redoks özelliğine göre kapasitif özelliklerinin daha baskın olduğunu göstermektedir.



Şekil 1. (a) 304 PÇ elektrot üzerinde PKz sentezi sırasında 0,1 M TBAP ve 0,01 M Kz içeren ACN ortamında 50 mV/s tarama hızında kaydedilen 10 döngümlü voltomogram (Potansiyel aralığı: +0,3 V +1,4 V) (b) aynı koşullarda %0.05 ZnO katkılı PKz@ZnO sentezi (c) PKz@304PÇ ve PKz-ZnO@304PÇ elektrotlarının ilk döngülerin karşılaştırılması (d) Kaplanmamış 304PÇ, PKz@304PÇ ve PKz-ZnO@304PÇ elektrotların monomer içermeyen sentez çözeltisinde elektrokimyasal davranışlarının karşılaştırılması.

3.2. Optimum ZnO Miktarının Belirlenmesi

Polikarbazol filmlerinin korozyon performansını artırmak üzere ZnO ile katkılama yapılmıştır. Bunun için üç farklı derişimde (%0,01, %0,05, %0,10) ZnO ile PKz filmleri katkılanmıştır. Bu amaçla; 0,1 M TBAP ve 0,01 M Kz içeren asetonitril ortamına ilave edilen farklı miktarlarda ZnO varlığında +0,3 V ve +1,4 V (Ag'ye karşı) gerilim aralığında 50 mV/s tarama hızında 10 döngü uygulanarak dönüşümlü voltametri yöntemi ile 304 PÇ yüzeyinde PKz-ZnO filmleri sentezlenmiştir. Elde edilen bu filmlerin 1 M H₂SO₄ ortamındaki korozyon performansları, potansiyodinamik polarizasyon yöntemi ile test edilmiş ve elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. %0,01, %0,05, %0,10 derişimlerde ZnO varlığında PKz ile kaplı 304 çelik elektrotların (PKz-ZnO@304PÇ) 1 M H₂SO₄ çözeltisinde kaydedilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.

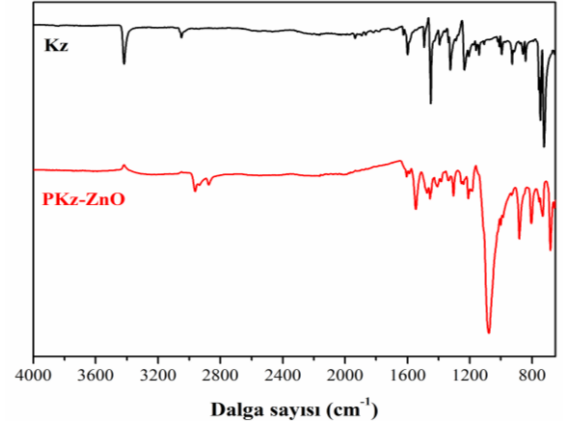
Potansiyodinamik polarizasyon eğrilerine Tafel ekstrapolasyonu uygulanmasıyla elde edilen veriler Tablo 1'de listelenmiş olup, korozyon akımı (*i*_{kor}) değerlerine göre en az korozyon akımına sahip olması nedeniyle %0,05 derişimde ZnO katkılı PKz filminin en iyi korozyon performansını gösterdiği belirlenmiştir.

Tablo 1. %0,01, %0,05, %0,10 derişimlerde ZnO varlığında PKz ile kaplı 304 çelik elektrotların (PKz-ZnO@304PÇ) potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri.

Elektrot	E _{kor} (mV)	i _{kor} (A/cm ²)
PKz-ZnO(%0,01)@PÇ	370,0	28,7×10 ⁻⁶
PKz-ZnO(%0,05)@PÇ	349,0	11,0×10 ⁻⁶
PKz-ZnO(%0,10)@PÇ	366,2	31,0×10 ⁻⁶

3.3. PKz-ZnO Filmlerinin Karakterizasyonu

PKz-ZnO polimerin FTIR spektrumunda 3000 cm⁻¹ civarında görülen geniş ve yayvan bant benzen halkarındaki aromatik C-H gerilme titreşimlerinin göstergesidir. 2800-2900 cm⁻¹ aralığındaki zayıf pikler alifatik C-H gerilme titreşimlerini göstermektedir. 1400-1600 cm⁻¹ aralığındaki pikler benzen halkalarının aromatik C=C gerilmelerine aittir. 1200-1250 cm⁻¹ de görülen pikler karbazol birimlerindeki C-N gerilme titreşiminden, 1100 cm⁻¹'de gözlenen kuvvetli bant yapıya katılan perklorat anyonlarından gelen Cl-O gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Son olarak 700-750 cm⁻¹ aralığındaki sinyaller benzen halkalarının 1,2 disübstitüsyonlarına aittir (Duran, Ünver, Bereket, 2017,2013).

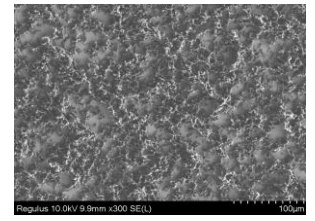
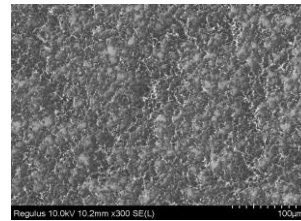


Şekil 3. Kz monomer ile çelik elektrot yüzeyinde sentezlenen PKz-ZnO(%0,05) filmlerinin ATR-FTIR spektrumları.

Şekil 4'den PKz ve PKz-ZnO filmlerinin SEM görüntüleri ile EDS analizleri görülebilir. PKz ve PKz-ZnO filmlerinin SEM mikrofotografı karşılaştırıldığında film morfolojilerinin benzer olduğu ancak ZnO katkılı filmin elektrot yüzeyini daha iyi kapladığını daha az boşluk kaldığını ve parçacık boyutunun daha küçük olduğunu söyleyebiliriz. Bu özellik diğer analiz sonuçları ile karşılaştırdığımızda PKz-ZnO filminin paslanmaz çeliği korozyona karşı koruma performansının daha iyi olduğunu desteklemektedir. EDS sonuçlarına göre ise PKz filminin ZnO ile katkılı olduğu EDS spektrumlarında Zn metalinin yoğunluğunun fazla olması ile ispatlanmaktadır.

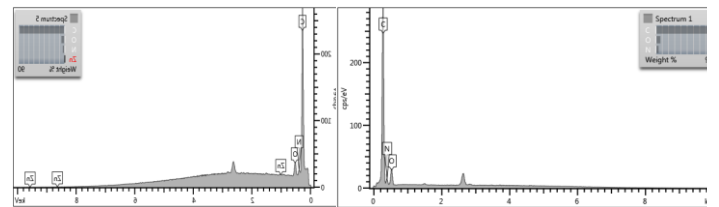
PKz-ZnO

PKz



PKz-ZnO

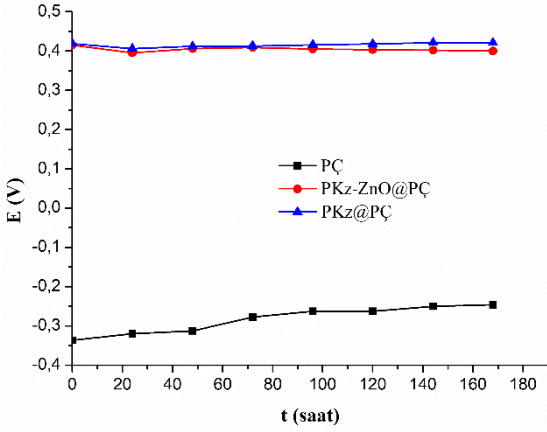
PKz



Şekil 4. PKz-ZnO(%0,05) ve PKz kaplamalarının SEM mikrofotografı ile EDS spektrumları

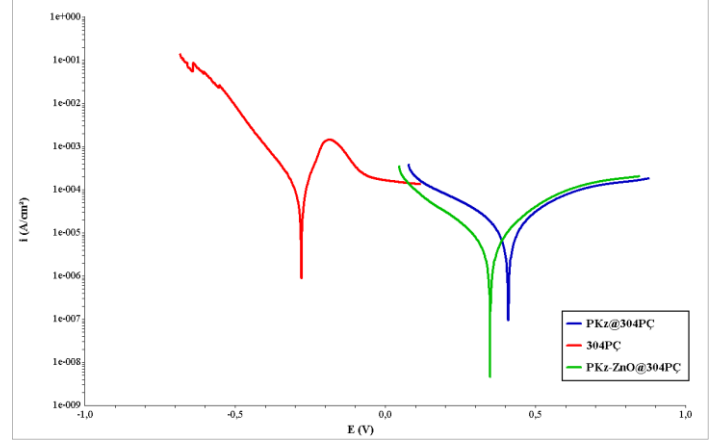
3.4. 304PÇ, PKz@304PÇ ve PKz-ZnO@304PÇ Elektrotlarının Korozyon Performanslarının Araştırılması

304PÇ, PKz@304PÇ ve PKz-ZnO@304PÇ elektrotların korozyon performansları, açık devre potansiyeli-zaman ($E_{ocp}-t$) eğrileri, potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemleri kullanılarak 1 M H_2SO_4 çözeltisinde incelenmiştir. 304PÇ, PKz@304PÇ ve PKz-ZnO@304PÇ elektrotların 168 saat boyunca daldırma süresine karşı E_{ocp} değerleri ölçülmüş ve ilgili $E_{ocp}-t$ eğrileri Şekil 5'te verilmiştir. İletken polimer kaplamaların bariyer ve anodik koruma etkileri ile iki farklı mekanizma üzerinden metalleri korozyona karşı koruma sağlayabildikleri (Duran, Ünver, Bereket, 2017). Şekil 5 incelendiğinde, 168 saatlik daldırma süresi boyunca PKz ve PKz-ZnO kaplı elektrotların E_{ocp} değerlerinin, kaplanmamış PÇ elektrotunkine göre çok daha pozitif olduğu görülmektedir. Bu durum, kaplamaların yükseltgenmiş formlarını koruduğunu ve 304PÇ için iyi anodik koruma sağladığını göstermektedir (Duran, Ünver, Bereket, 2013).



Şekil 5. 304PÇ, PKz@304PÇ ve PKz-ZnO@304PÇ elektrotların 1 M H_2SO_4 çözeltisinde kaydedilen E_{ocp} -zaman eğrileri.

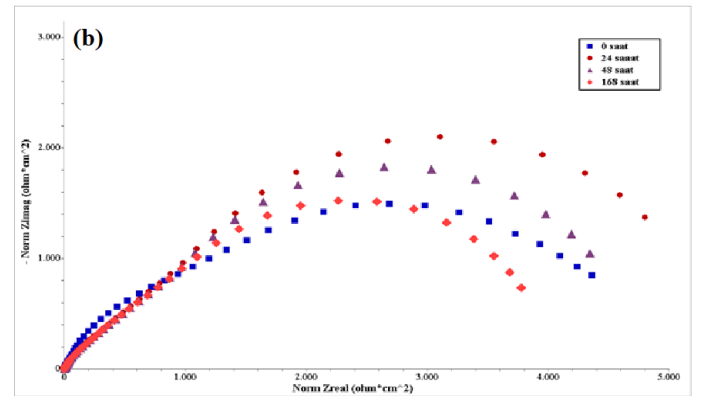
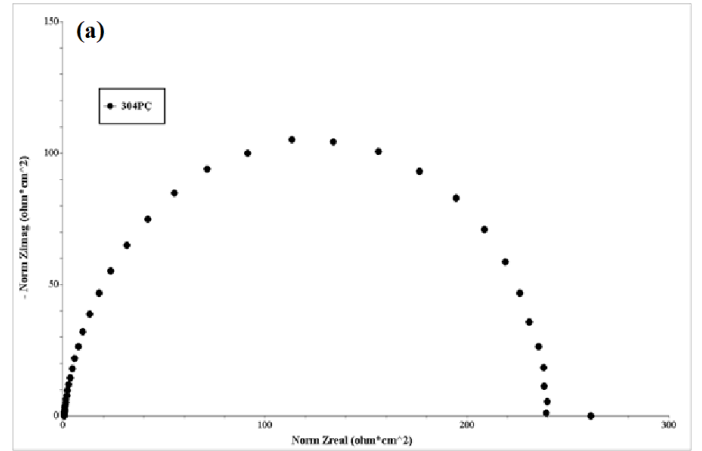
304PÇ, PKz@304PÇ ve PKz-ZnO@304PÇ elektrotlar için kaydedilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 6'da verilmiştir. Potansiyodinamik polarizasyon eğrilerine Tafel ekstrapolasyonunun uygulanmasıyla elde edilen veriler Tablo 2'de verilmiştir. Tablo 2'den, PKz ve PKz-ZnO kaplamalarının paslanmaz çeliğin korozyon akım yoğunluğunu (i_{kor}) azalttığı, buna bağlı olarak da 1 M H_2SO_4 çözeltisinde PÇ'nin korozyon hızını azalttığı açıkça görülebilmektedir. Ayrıca, PKz@304PÇ ve PKz-ZnO@304PÇ elektrotların korozyon akım yoğunlukları karşılaştırıldığında, PKz-ZnO kaplamasının PÇ'nin korozyon akım yoğunluğunu PKz kaplamaya göre daha fazla düşürmesi nedeniyle PKz-ZnO kaplamasının, katılanmamış PKz kaplamalara alternatif olabileceği anlaşılabilmektedir.

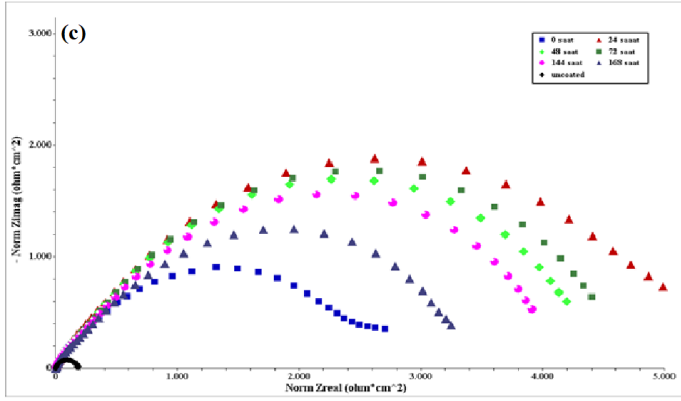


Şekil 6. 304PÇ, PKz@304PÇ ve PKz-ZnO@304PÇ elektrotların 1 M H_2SO_4 çözeltisinde kaydedilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.

Tablo 2. %0,01, %0,05, %0,10 derişimlerde ZnO varlığında PKz ile kaplı 304 çelik elektrotların (PKz-ZnO@304PÇ) potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri.

Elektrot	E_{kor} (mV)	i_{kor} (A/cm^2)	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)
304PÇ	-279,0	$46,3 \times 10^{-6}$	$39,8 \times 10^{-3}$	$68,2 \times 10^{-3}$
PKz@304PÇ	409,0	$20,5 \times 10^{-6}$	$294,3 \times 10^{-3}$	$324,5 \times 10^{-3}$
PKz-ZnO@304PÇ	349,0	$11,0 \times 10^{-6}$	$335,4 \times 10^{-3}$	$295,5 \times 10^{-3}$



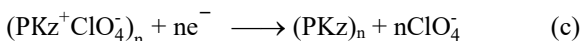
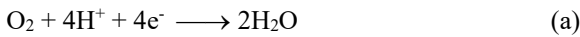


Şekil 7. (a) Kaplanmamış 304PÇ elektrodun 1 M H₂SO₄ ortamında kaydedilen Nyquist diyagramı (b) PKz@304PÇ elektrodun 1 M H₂SO₄ ortamında kaydedilen Nyquist diyagramları, (c) PKz-ZnO@304PÇ elektrodun 1 M H₂SO₄ ortamında 168 saat daldırma süresince kaydedilen Nyquist diyagramları.

Şekil 7a, b ve c sırasıyla 1 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde farklı daldırma sürelerinde kaydedilen 304 PÇ, PKz@304PÇ ve PKz-ZnO@304PÇ elektrotların Nyquist empedans grafiklerini göstermektedir. 168 saat süresince kaydedilen PKz@304PÇ ve PKz-ZnO@304PÇ kaplı elektrotların Nyquist eğrileri bozulmuş yarım daire şeklindedir. Tablo 3'den görülebileceği gibi PKz@304PÇ ve PKz-ZnO@304PÇ kaplı elektrotların Nyquist diyagramlarının yük transfer dirençleri, yük transfer direnci 241 ohm.cm² olan kaplanmamış çelikten daha yüksektir. Sonuç olarak, bu kaplamaların 168 saat daldırma süresince korozyona karşı daha fazla direnç sağladıklarını ortaya koymaktadır. PKz@304PÇ ve PKz-ZnO@304PÇ kaplı elektrotların empedans değerlerindeki artış, iletken polimerlerin yükseltgeyici özelliğinden dolayı zamanla metal yüzeyinde pasif tabakanın oluşması ile açıklanabilir. Zamana bağlı olarak R_{ct} değerlerindeki düzensizlik iletken filmlerin redoks özelliğine bağlı olarak film altında oksit tabakanın oluşması-bozulması ve tekrar oluşup-bozulması ile açıklanabilir. PKz-ZnO@304PÇ elektrodunun R_{ct} değerleri daldırma sürelerine bağlı olarak PKz@304PÇ elektrotunkinden daha yüksektir.

Metal yüzeyinde sentezlenen iletken polimer kaplamaların yükseltgenmiş formda oldukları ve kullanılan destek elektrolitin anyonları ile doplanmış halde buldukları kabul edilmektedir. İletken polimer kaplı bir metal korozif çözeltiye daldırıldığında polimer ile çözelti arasında redoks reaksiyonu gerçekleşir ve polimer yapısındaki eşlenik anyonların polimerden ayrılmaya başlamasıyla polimer indirgenir. İndirgenmiş haldeki polimer ise daha sonra çözeltideki oksijenin varlığı ile tekrar yükseltgenebilmektedir (Zeybek, Aksun, Üge, 2015). İletken polimer kaplı metallerin korozyonu kompleks bir süreç olarak bilinmesine rağmen PKz kaplı çeliğin oksijenden arındırılmamış H₂SO₄ çözeltisi içerisindeki korozyonu için literatüre dayanarak aşağıdaki reaksiyonlar yazılabilir (Ocón,Cristobal,Herrasti,Fatas,2005):

Katodik reaksiyonlar:



Anodik reaksiyonlar:



Büyük perklorat iyonlarının yapıdan ayrılması ve olası tekrar girişi sırasında polimer yapısında kolaylıkla gözenekler açılabilir ve polimerin sıkı yapısının bozulmasına neden olabilmektedir. Bu süreçte polimer, geçirgenliğinin artması nedeniyle korozyona karşı daha az koruyucu hale gelir. İyonların değişimi sırasında çözeltideki korozif türler metal yüzeyine ulaşır ve kaplamanın altında polimer/metal arayüzeyinde metalin çözünmesiyle korozyon gerçekleşir. İletken polimerlerin anodik koruma ve bariyer etkileri ile koruma sağlayabildikleri bilinmektedir. İletken polimer kaplamanın redoks özelliğini (elektroaktif ömrünü) kaybetmesi durumunda iletkenliği zamanla azalacağından metali pasifleştirme özelliği yerine bariyer özelliği ön plana çıkabilmektedir (J.Ren, C.L Zeng, 2008). Kaplamadaki gözenekler içerisine çözeltinin dolması ve korozyonun ilerlemesine bağlı olarak empedans eğrilerinin çaplarında düzensiz artış ve azalışlar izlenebilmekte; bu durum R_{ct}'nin düzensiz değişmesine neden olabilmektedir.

Tablo 3. PKz@304PÇ ve PKz-ZnO@304PÇ elektrotların Nyquist diyagramlarından belirlenen yük transfer dirençleri.

t (saat)	PKz@PÇ R _{ct} (ohm.cm ²)	PKz-ZnO@PÇ R _{ct} (ohm.cm ²)
0	2015	2146
24	1463	4766
48	1834	3813
72	1932	3607
96	1927	2980
120	2033	3228
144	2001	3195
168	2155	3510

PKz-ZnO filmlerinin PKz filmlerinden daha yüksek korozyon direnci göstermeleri ise yapıya katılan Zn metalik parçacıklarının etkisiyle iletkenliğinin artması dolayısıyla da polimerin redoks özelliğini daha uzun süre koruyabilmesi ile ilişkilendirilebilmesi mümkündür.

4. Sonuç

PKz ve PKz-ZnO filmlerinin elektrokimyasal sentezi 304-PÇ elektrot yüzeyinde gerçekleştirilmiş ve korozyondan koruma etkileri karşılaştırmalı olarak araştırılmıştır. Korozyon test sonuçları, sentezlenen bu filmlerin koruyucu kaplamalar olarak performanslarının oldukça iyi olduğunu ve anodik koruma sağlayarak çeliğin korozyon hızını azalttıklarını ortaya koymaktadır. PKz ve PKz-ZnO filmlerinin korozyon performansları karşılaştırıldığında, PKz-ZnO filminin elektrot yüzeyini daha iyi kapladığı ve buna bağlı olarak yüzeyde daha az boşluk kaldığı için aynı zamanda bariyer etkisinin de fazla olduğu ve daha iyi korozyon performansı gösterdiği söylenebilir. Ayrıca sentezlenen PKz ve PKz-ZnO filmleri kapasitif davranış gösterdikleri için süperkapasitör uygulamalarında kullanılacak alternatif kaplamalar olarak önerilebilir.

5. Teşekkür

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi'ne araştırma olanakları sağladığı için teşekkür ederiz.

Kaynakça

- Duran B., Çakmakçı İ., Bereket G. (2013), Role of supporting electrolyte on the corrosion performance of poly (carbazole) films deposited on stainless steel, *Corrosion Science*, Volume 77, 197-201. (<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.08.001>).
- Duran B., Ünver İ.Ç., Bereket G. (2017). Inhibition of steel corrosion by potentiodynamic deposition of poly(N-methyl carbazole), *Journal of Adhesion Science and Technology*, Volume 31(13), 1467-1479. (DOI:10.1080/01694243.2016.1263054).
- Düdükçü M., Udum Y.A., Ergün Y., Köleli F. (2009), Electrodeposition of poly(4-methyl carbazole-3-carboxylic acid) on steel surfaces and corrosion protection of steel, *Journal of Applied polymer Science*, Volume 111, 1496-1500. (<https://doi.org/10.1002/app.29151>).
- Mahmoudian M.R., Basirun W.J., Alias Y. (2011). Synthesis and characterization of poly(N-methylpyrrole)/TiO₂ composites on steel, *Applied Surface Science*, Volume 257(8), 3702-3708. (<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.11.111>).
- Mathew A.M., Predeep P. (2012), Styrene butadiene co-polymer based conducting polymer composite as an effective corrosion protective coating, *Progress in Organic Coatings* Volume 74 (1), 14-18. (<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.09.011>).
- Ocon, P., Cristobal A.B., Herrasti, P., Fatas, E. (2005). Corrosion performance of conducting polymer coatings applied on mild steel, *Corrosion Science*, Volume 47, 649-662. (<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.07.005>).
- Ren Y.J., Zen C.L. (2008). Effect of conducting composite polypyrrole/polyaniline coatings on the corrosion resistance of type 304 stainless steel for bipolar plates of proton-exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, Volume 182(2), 524-530. (<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.04.056>).
- Zeybek B., Aksun E., Üge A.(2015). Investigation of corrosion protection performance of poly(N-methylpyrrole)-dodecylsulfate/multi-walled carbon nanotubes composite coatings on the stainless steel, *Materials Chemistry and Physics*, Volume 163, 11-23. (<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.06.022>).