



**Derya Altuğ, Turan Yanardağ, Ali Abbas Aksüt**  
Ankara University, Ankara-Turkey  
deryaaltug92@gmail.com, tyanardag@ankara.edu.tr,  
aksut@science.ankara.edu.tr

<http://dx.doi.org/10.12739/NWSA.2017.12.3.1A0384>

## **FOSFAT VE SİLİKAT KAPLANMIŞ ÇİNKONUN KOROZYONUNA ANILIN VE Ce<sup>+3</sup>'ÜN ETKİSİ**

### **ÖZ**

Bu çalışmada, fosfat (*disodyum fosfat, SP*) ve silikat (*disodyum silikat, SS*) iyonları ile ön işlem yapılmış saf çinkonun klorür ortamındaki korozyonuna anilin ve Ce<sup>3+</sup>'ün etkisi araştırılmıştır. Fosfat ve silikat kaplanmış çinko, Ce<sup>3+</sup> ile etkileştirilip ve oksalat+anilin çözeltisinde dönüşümlü voltametri alındıktan sonra sodyum klorür ortamındaki korozyonu potansiyelin zamanla değişimi (OCP), AC-empedans (EIS) ve akım-potansiyel eğrileri alınarak incelenmiştir. Silikat üzerine yüksek derişimli seryum kaplama çinkonun korozyon hızının daha düşük olduğunu ve çinko metalini korozyondan daha fazla koruduğunu (%99) göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Korozyon, Çinko, Seryum, Silikat, Anilin

## **THE EFFECT OF ANILIN AND Ce<sup>+3</sup> ION ON THE CORROSION OF CATED ZINC WITH PHOSPHATE AND SILICATE**

### **ABSTRACT**

In this study, the effects of anilin and Ce<sup>3+</sup> ions was investigated with pre-treatment phosphate (*disodyum phosphate, SP*) and silicate (*disodyum silikat, SS*) ions on zinc. On the zinc surface pre-treatment with phosphate and silicate ions interacted with Ce<sup>3+</sup> and after obtained cyclic voltametry in ox+aniline solution was researched zinc electrode corrosion by potential changes with time (OCP), AC-impedance (EIS) and current-potential curves in sodium chloride solution. It was shown that coated with higher concentration of Ce<sup>3+</sup> on silicate exhibited lower corrosion rate and provided better corrosion protection (99%) on zinc.

**Keywords:** Corrosion, Zinc, Cerium, Silicate, Aniline

### **How to Cite:**

Altuğ, D., Yanardağ, T. ve Aksüt, A.A., (2017). Fosfat ve Silikat Kaplanmış Çinkonun Korozyonuna Anilin ve Ce<sup>3+</sup>'ün Etkisi, **Engineering Sciences (NWSAENS)**, 12(3): 158-167 , DOI: 10.12739/NWSA.2017.12.3.1A0384.

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Çinko aktif bir metal olması ( $E_{Zn^{+2}(aq)/Zn(k)}^0 = -0.76V$ ) nedeniyle diğer metallerin korozyondan korunmasında anot malzemesi olarak kullanılmaktadır. Ayrıca bir diğer önemli kullanım alanı da alaşım elementi olarak kullanılmasıdır. Çinko, pirinç alaşımında hem korozyona engel olur hem de bakırın mekanik dayanımını arttırır. Saf metaller çoğu zaman tek başına daha fazla korozyona uğrayabilir. Oysa alaşım halinde kullanılacak olunursa hem mekanik kuvvetti artar hem de yüzeyde oluşacak karma korozyon ürününün daha düşük iletkenlik göstermesi nedeniyle malzemenin korozyonunu önleyebilir. Bu nedenle korozyona daha dayanıklı alaşımların üretimi gün geçtikçe önem kazanmaktadır. Ancak malzemenin korozyondan korunması metal yüzeyinde oluşan korozyon ürünleri ile yeterli olmadığından ilave tedbirler de alınmalıdır. Amaç malzeme yüzeyini daha dayanıklı malzemeler ile kaplamaktır. Bazen bu kaplamalar tek başına yetmez ise ikinci bir kaplama da yapılabilir. Bu nedenle bu çalışmada amaç ilk önce çinko yüzeyi inorganik maddeler ile kaplandıktan daha sonra çinko yüzeyi organik polimer ile örtülerek korozyon direnci arttırılmıştır.

Organik polimer kaplamalarında metalle zayıf bağlanmış inorganik yapılar metal yüzeyde tutunamayıp çözeltiye geçerek etkisiz hale gelir. Bu durumu önlemek amacıyla oldukça saf çinkonun iletken polimer olan anilin ile kaplanması çalışmanın özünü oluşturmaktadır. Bilinen korozyon inhibitörleri arasında iletken polimerlerin kullanımı halen yaygındır. İletken polimerlerin toksik olmayan özellikleri, yüksek elektrik iletkenliği ve iyi yapışma özellikleri nedeniyle daha çok tercih edilmektedir [1 ve 2]. Umut verici olan iletken polimerlerin endüstride ve yeni teknolojide halen kullanılmasıdır. Bunun nedeni ise iletken polimerlerin yüksek iletkenliği ve kolay sentezi gibi özelliklerin halen insanlığın işini kolaylaştırmasıdır [2, 3, 4, 5 ve 6]. İletken polimerlerin özellikle polianilin ve polipirol polimerin inorganik maddeler yardımıyla elektro-polimerizasyonu sonucu daha yüksek mekanik ve daha yüksek iletkenliğe sahip olması gibi özelliklere ulaşılması açısından halen bilim adamları tarafından halen çalışılmaktadır [7, 8, 9 ve 10].

## 2. ÇALIŞMANIN ÖNEMİ (RESEARCH SIGNIFICATION)

Son yıllardaki çalışmalar polianilin ve polipirol kaplamalar içeren korumaların çinko üzerine oldukça etkili koruma sağlamadığını göstermiştir [11, 12, 13, 14, 15, 16 ve 17]. İletken polimerlerin kullanım alanları ise polianilin ve polipirol kaplı karbon tozları, yarı iletken çipler, sensörler, entegre devreler, hafif pil bileşenler, düz TV ekranları, güneş ışığı panelleri, anti statik kaplama, diot ve transistörlerdir. En önemli kullanım alanlarından biri de doldurulabilir (kurşun-asitli akü) pilleridir. Hem anot hem de katot aynı pilde bir arada kullanılabilir. Metallerin anot ve yükseltgenmiş polimerlerin ise katot elektrot malzemesi olarak kullanıldığı piller en çok tercih edilen pilleridir. Bu piller veya aküler hem daha hafif hem de daha çok enerji verir. İletken polimerlerin avantajları dezavantajlarından daha fazladır. İletken polimerlerin dezavantajı ise polimerin aşırı yükseltgenmesi durumunda bozulmasıdır.

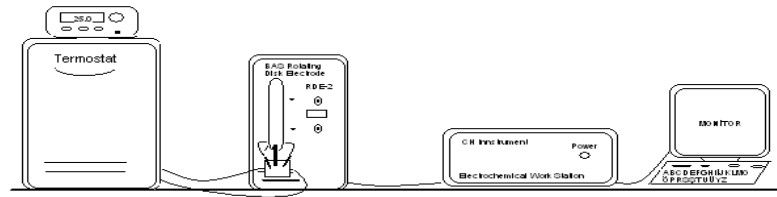
## 3. MATERYAL VE METOT (MATERIAL AND METHOD)

Bu çalışmada elektrokimyasal yöntemler kullanıldı. Bu yöntemler açık devre potansiyeli olarak da bilinen potansiyelin zamanla değişimi (Open Circuit Potential, OCP), AC-empedans (Electrochemical Impedans Spectroscopy, EIS) ve dönüşümlü voltametri (Cyclic Voltametry, CV) teknikleri ve akım-potansiyel eğrileridir. Potansiyelin zamanla değişimini izleyerek yüzeyde oluşan anyon veya katyon yüklerin varlığı

hakkında bilgi verir. AC-empedans yönteminde ise yüzeyde oluşan korozyon ürünlerin oluşum mekanizması hakkında bilgi verir. Hem AC-empedans yönteminde hem de akım-potansiyel yönteminde birim yüzeyden geçen direnç ve okunan akım belirlendi. Bu çalışmada amaç çalışılan metalin korozyonunu azaltmaktır. Bu nedenle çalışılan ortamda kaplanmış metalin korozyon hızı ve diğer korozyon parametreleri belirlendi. Bunlar ise söz konusu metalin korozyon hücresi yardımıyla elde edilen akım-potansiyel eğrilerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu sonucu elde edildi.

### 3.1. Deney Sistemi (Experimental System)

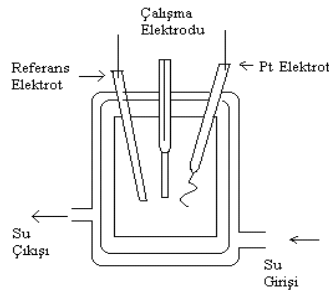
Çalışmamızda kullanmış olduğumuz elektrokimyasal sistemin şematik gösterimi Şekil 1'de gösterilmiştir. Bu sistem PolyScience Model 9106 Termostat, BAS Döner Disk Elektrot ve CH-instrument 660B Potansiyostat düzeneğlerinin bir araya gelmesinden oluşmaktadır.



Şekil 1. Deney sisteminin şematik gösterimi  
(Figure 1. Schematic representation of the experimental system)

### 3.2. Korozyon Hücresi (Corrosion Cell)

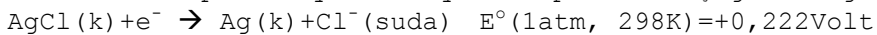
Korozyon reaksiyonun gerçekleştiği yer korozyon hücresi ya da elektrokimyasal hücre olarak bilinmektedir. Korozyon hücresi üçlü elektrot sisteminden oluşmaktadır. Bu sistemde yer alan elektrotlar sırayla referans elektrot, doymuş gümüş/gümüş klorür ( $Ag/AgCl_{(Cl^-, doym.)}$ ); karşıt elektrot olarak sarmal platin tel; çalışma elektrotu olarak da çinko metalinden oluşmaktadır. Deneylerin sabit sıcaklıkta gerçekleşebilmesi amacıyla çift cidarlı korozyon hücresinin dış kısmında sabit sıcaklıktaki suyun dolaşımı sağlanmıştır. Korozyon hücresi Şekil 2'de şematik olarak verilmiştir.



Şekil 2. Üçlü elektrot sisteminin şematik gösterimi  
(Figure 2. Schematic representation of the three electrodes system)

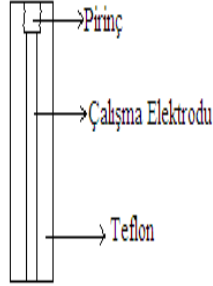
### 3.3. Referans Elektrodunun Hazırlanması (Preparation of Reference Electrode)

Çalışmamızda referans elektrot olarak gümüş/gümüş klorür elektrotu kullanıldı. Bu elektrot, gümüş metali ile gümüş metalin az çözünen gümüş klorür tuzu ve bu tuzun klor anyonunu içeren bir çözeltiden oluşmaktadır. Hazır hale getirilen  $Ag/AgCl_{(Cl^-, doym.)}$  referans elektrodunun standart hidrojen elektrotuna (SHE, 25°C) göre standart elektrot potansiyeli ve yarı tepkimesi aşağıdaki gibidir.



### 3.4. Çalışma Elektrodunun Hazırlanması (Preparation of working electrode)

Çalışma elektrodu olarak 2mm çapındaki silindirik saf çinko kullanıldı. Çinkonun dişlisi açılmış pirinç ile lehimlenerek 8cm uzunluğundaki silindir teflon tüp içine reçine ile yapıştırılarak tarafımızdan hazırlanmıştır. Çalışma elektrodunun yüzey alanı ( $\pi r^2$ )  $0.0314\text{cm}^2$  olarak hesaplandı. Hazırlanan elektrot BAS Döner Disk Elektrot'a bağlanarak üçlü elektrot sistemi kurulmuştur. Çalışma elektrodunun şematik gösterimi Şekil 3'de verilmiştir.



Şekil 3. Çalışma elektrodunun (çinko) şematik gösterimi  
(Figure 3. Schematic representation of working electrode (zinc))

### 4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR (FINDINGS AND DISCUSSIONS)

Saf çinkonun (Merck %99.999) korozyonuna fosfat (SP, 20 dakika, 20g/L  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 7.4\text{ml H}_3\text{PO}_4$ , pH 5.7), silikat (SS, 20 saniye, derişik sıvı cam,  $\text{Na}_2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) ve seryum (20 dakika,  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) ile kaplandıktan sonra ve kaplanmış bu yüzeylerde oluşacak polianilin etkisi klorür (0.5M NaCl) ortamında elektrokimyasal yöntemle incelendi. Bu amaçla, CH660B instrument cihazı yardımıyla üçlü elektrot sistemi kullanılarak oksalat içeren anilin ortamında potansiyel-zaman, AC-empedans ve akım-potansiyel eğrileri elde edilerek dönüşümlü voltametri ile polimer oluşturduktan sonra klorür ortamında potansiyel-zaman, AC-empedanz ve akım-potansiyel eğrileri elde edilerek incelendi.

Tekrar edilebilir sonuçlar elde etmek amacıyla deneylerden önce elektrotlar 1200'lük zımpara ile parlatıldı. Sonra yüzeydeki muhtemel kirlerden arındırmak için çinko yüzeyi 20 saniye süreyle 0.15M HCl çözeltisinden geçirildikten sonra çift distile su ile yıkayıp çinko yüzeyi inorganik maddeler ile kaplandıktan sonra deney çözeltisine daldırmaya hazır hale getirildi. Elektrot potansiyelinin zamanla değişimi, gözlenerek potansiyelin 20 dakika sürenin sonunda sabit değere eriştiği belirlendikten sonra potansiyel-zaman eğrileri 20 dakika süre ile alındı. Daldırma süreleri için en uygun süreler fosfat ve silikat için önceki çalışmamızda belirlendi [18 ve 19]. Bu çalışmamızda ise en uygun süre seryum için belirlendi. Bu koşullar fosfat için daldırma süresi 20 dakika, silikat için 20 saniye ve seryum için 20 dakika olarak belirlendi. Daldırma yöntemiyle kaplama yapıldıktan sonra 0.2M oksalat ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) + 0.4M anilin ortamında -1.4V ile 0V potansiyel aralığında dönüşümlü voltametri (CV) eğrileri alındıktan sonra 0.5M NaCl çözeltisinde akım-potansiyel eğrileri ve diğer değişimler incelenerek belirlendi. Tüm deneylerde kullanılan kimyasallar Merck-Sigma saflığındadır. Deneyler en az üçer kez tekrarlandı ve 25°C sabit sıcaklıkta gerçekleştirildi.

Son yıllarda iletken polimerler korozyon önleyici astar tabakası olarak önerilmektedir. İletken polimerlerin en başında anilin gelmektedir. Son yıllarda çinkonun korozyonunu iletken polimerle önlenmeye çalışılmaktadır. Bu nedenle çinkonun korozyonunu önlemek önem taşımaktadır. İletken polimerlerle çinkonun korozyonu önlenirken bu korumanın daha uzun vadede olması iştah kabartmaktadır. Bunu ise

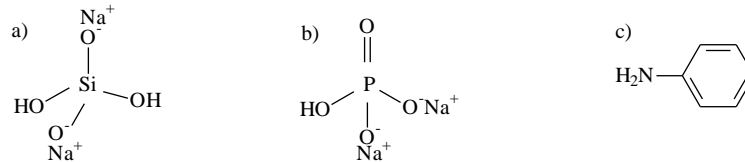
çinkonun iletken polimerle kaplamadan önce inorganik maddelerle kaplanması son yıllarda yaygın hale gelmeye başladı [20 ve 22]. Ancak kullanılacak inorganik maddenin çevre dostu olması neredeyse şarttır. Korozyon önleyici inhibitörler, mümkün olduğunca kolay bulunabilen ucuz ve sağlığa zarar vermemeleri gerekir. Korozyon hızını azaltma derecesi olarak inhibitör etkinliği ifadesi kullanılmaktadır. En yaygın olan etkinlik ifadesi korozyon hızını yüzde azaltma miktarıdır. Bu nedenle inhibitör etkinliklerinin belirlenmesinde esas olan korozyon hızının belirlenmesidir. İnhibitörsüz ve inhibitörlü koşullarda belirlenen korozyon hızları yardımıyla aşağıdaki bağıntılar kullanılarak yüzde inhibitör etkinliği bulunur (Eşitlik 1, 2 ve 3).

$$\%IE = (1 - i_{inh.}/i^0) \times 100 \quad (1)$$

$$\%IE = (1 - R_p^0/R_{p(inh.)}) \times 100 \quad (2)$$

$$i_{kor} \text{ (Stern-Geary)} = [\beta_a \cdot \beta_c / 2,303 (\beta_a + \beta_c)] (1/R_p) \quad (3)$$

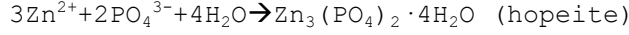
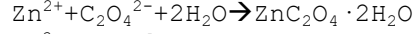
Verilen eşitliklerden birincisi akım-potansiyel eğrilerinden doğrudan elde edilen korozyon hızlarının inhibitör etkinliğidir (Eşitlik 1). İkincisi polarizasyon direncinden yola çıkarak hesaplanan inhibitör etkinliğidir (Eşitlik 2). Üçüncü bağıntı ise akım-potansiyel eğrilerinden elde edilen anodik ( $\beta_a$ ) ve katodik ( $\beta_c$ ) Tafel eğimlerinin ve polarizasyon direncinin ( $R_p$ ), Stern-Geary (S-G) eşitliğinde yerine konulmasıyla hesaplanan korozyon hızı (Eşitlik 3) kullanılarak inhibitör etkinliği değerleri bulunur. Korozyon hızı ve diğer korozyon parametreleri Tablo 1'de verilmiştir. Yukarıdaki eşitliklerde  $i_{inh.}$  ve  $i^0$  sırayla inhibitörlü ve inhibitörsüz koşullarda belirlenen korozyon hızlarıdır.  $R_{p(inh.)}$  inhibitörlü ve  $R_p^0$  ise inhibitörsüz ortamlardaki polarizasyon dirençlerini ifade etmektedir. İletken polimer monomeri olarak anilin kullanıldı. Yoğunluğu ( $\rho:1.0217\text{kgL}^{-1}$ ), molekül kütlesi ( $M:93.13\text{gmol}^{-1}$ ), saflığı ( $>99.5$ ) ve normal kaynama sıcaklığı  $184.13^\circ\text{C}$ 'dir. Anilin Fizikokimya Anabilim Dalı'nda Elektrokimya ve Korozyon Laboratuvarında oda koşullarında saflaştırılmıştır. Tüm kimyasallar Merck firmasından temin edilmiştir.



Şekil 4. Molekül yapıları: a) disodyum silikat (Na<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) b) disodyum fosfat (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) c) anilin (aminobenzen (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>))  
(Figure 4. Molecular structures: a) disodium silicate (Na<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) b) disodium phosphate (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) c) aniline (aminobenzene (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>))

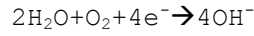
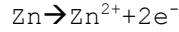
Çinko yüzeyinin 20 dakika SS ön işleminden sonra 20 dakika seryumun yüksek derişimi (0.1M) ile ön işlem yapıldığında çinkonun korozyonu oksalat+anilin (Pani) ortamında dönüşümlü voltametri alındıktan sonra 0.5M NaCl ortamında önemli ölçüde (%99) azalmıştır. Çinko yüzeyinin 20 dakika SS ön işleminden sonra pani ortamında inhibisyon (%93) iken bu ön işlemin üzerine 20 dakika seryumun yüksek derişimi (0.1M) ile ön işlem yapıldığında çinkonun korozyonu daha da azaltarak inhibisyonu %99 değerine çıkartmıştır. Çinko fosfatın çözünürlüğü çinko silikatın çözünürlüğünden daha azdır. Dolayısıyla inhibitör etkisi daha fazladır. Seryum ile çinko silikat tepkimeye girip çinko silikat katmanını inceltiyor. Dolayısıyla inhibitör etkisini azaltıyor. Çinko silikat üzerine seryum derişimi çok olduğunda silikatı çözdüğünden metal yüzeyi çıplak kalıyor ve anilin polimerleşiyor. Derişim az olduğunda ise çinko silikat az çözünüyor dolayısıyla inhibitör etkisi bir miktar düşüyor dolayısıyla polimerleşme az oluyor. Çinko fosfat üzerine Ce<sup>3+</sup> iyonları

absorplanmıyor. Çinko fosfat üzerine  $Ce^{3+}$  iyonu pani ortamında ve çinko silikat üzerine  $Ce^{3+}$  iyonu ile (Tablo 1,3b) absorplanma olmamıştır. Çinko üzerine fosfat ortalama %73 oranında kapanırken silikat ortalama %67 oranında kaplanabilmiştir. Çinko silikat üzerine seryumun yüksek derişimi kaplanmazken, düşük derişimi kaplanabilmiştir (%80). Anilin yanında oksalat iyonlarının bulunması hem polimerleşmeyi hem de indirgenme sonucu serbest kalan diğer oksalat iyonlarının metal ile kompleks oluşturmaya olanak sağlaması açısından rolü son derece önemlidir. İndirgenme sonucu serbest kalan oksalat iyonları genelde metal ile  $MeC_2O_4 \cdot xH_2O$  pasif filmini meydana getirmektedir.

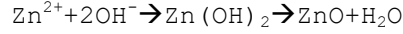


(çözünmeyen çinkofosfat reaksiyonu)

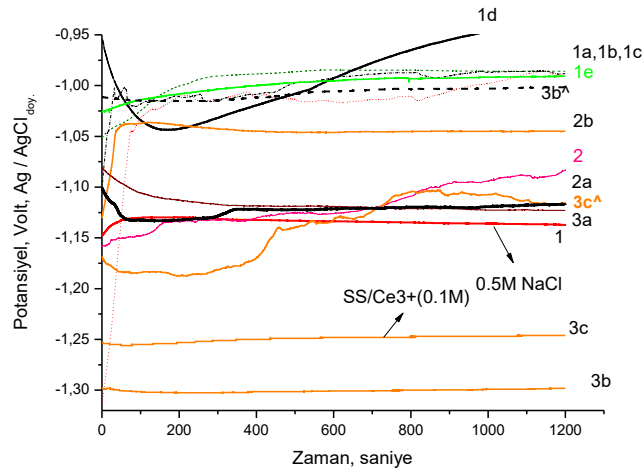
Çinkonun korozyonunda yürüyen çinkonun yükseltgenmesi ve oksijenin indirgenme yarı tepkimesi aşağıdadır.



Çinko hidroksitin nötr ortamda çözünürlüğü düşüktür. Bu sebeple, çinko yüzeyinde  $Zn(OH)_2$  ve sonra da çinko oksit ( $ZnO$ ) meydana gelir.

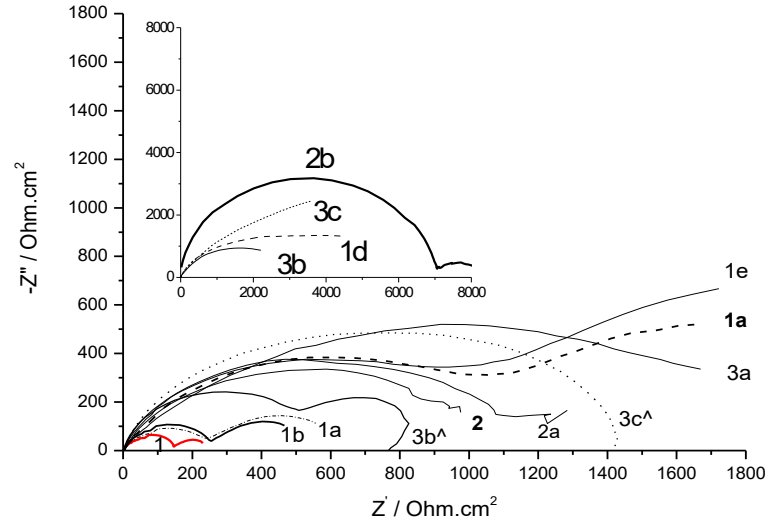


Bu bileşikler çinko yüzeyde pasif bir film oluşturur [23 ve 24].  $Cl^-$  iyonlarının varlığında  $Zn^{2+}-OH-Cl^-$  kompleksleri yüzeyde önemli bir pasif film oluşturur [25 ve 26]. Çinko fosfat ve silikat ile kaplandığında elektrot potansiyeli katodik yöne kayarak inhibisyon sağlamaktadır. Silikat ön işlemlili çinko üzerinde anilin adsorpsiyonu daha fazladır. Fosfat ön işlemlili çinko üzerine ise anilin yeterince adsorplanmamıştır. Yani burada anilin bir rolü yoktur.

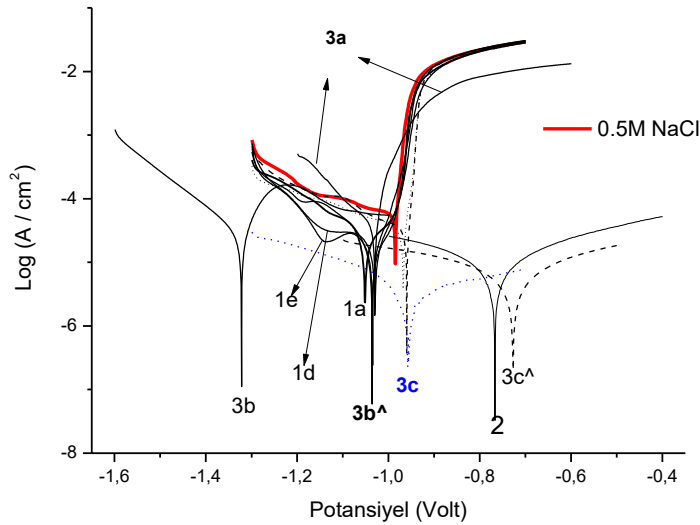


Şekil 4. Çinkonun disodyum fosfat (SP, 20 dak, pH 5.7) sodyum silikat (SS, 20 saniye) ve seryum ( $Ce^{3+}$ , 20 dak.) iyonları ile kaplandıktan sonra elde edilen potansiyel-zaman eğrileri

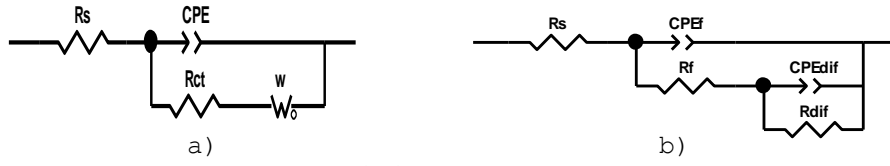
(Figure 4. Potential-time curves of pure zinc after coatings with disodium phosphate (SP, 20min, pH 5.7) sodium silicate (SS, 20sec) and cerium ( $Ce^{3+}$ , 20min) ions



Şekil 5. Saf çinkonun disodyum fosfat (SP,20dak, pH 5.7) sodyum silikat (SS, 20sn) ve seryum ( $Ce^{3+}$ , 20dak) iyonları ile kaplandıktan sonra elde edilen AC-empedans eğrileri  
(Figure 5. AC-impedans curves of pure zinc after coating with disodium phosphate (SP, 20min, pH 5.7) sodium silicate (SS, 20 sec.) and cerium ( $Ce^{3+}$ , 20min) ions



Şekil 6. Saf çinkonun disodyum fosfat (SP, 20dak, pH 5.7) sodyum silikat (SS, 20sn) ve seryum ( $Ce^{3+}$ , 20min) iyonları ile kaplandıktan sonra pani ortamında dönüşümlü voltametri alındıktan sonra 0.5M NaCl ortamındaki potansiyel-zaman eğrileri  
(Figure 6. Current-potential curves of zinc pre-treatment with disodium phosphate (SP, 20min, pH 5.7) sodium silicate (SS, 20sn) and cerium ( $Ce^{3+}$ , 20min) ions in pani solution after cyclic voltammetry obtained corrosion parameters in 0.5M NaCl solution



Şekil 7. a) Fosfat (pH 5.7), silikat ve seryum kaplamalı ve kaplamasız çinkonun 0.5M NaCl ve 0.5M NaCl + pani ortamındaki ve b) Kaplamasız çinko için elde edilen elektronik eşdeğer devreleri (Figure 7. a) Zinc coated and uncoated with phosphate (pH 5.7), silicate and cerium in 0.5M NaCl and 0.5M NaCl + pani solution and b) Obtained equivalent circuits for uncoated zinc)

Tablo 1. Çinkonun disodyum fosfat (SP, 20dak, pH 5.7) sodyum silikat (SS, 20sn) ve seryum ( $Ce^{3+}$ , 20dak) yüzey işlemeyle pani ortamında dönüşümlü voltametrisi alındıktan sonra 0.5M NaCl ortamında elde edilen korozyon parametreleri

(Table 1. Zinc pre-treatment with disodium phosphate (SP, 20min, pH 5.7) sodium silicate (SS, 20sec) and cerium ( $Ce^{3+}$ , 20min) in pani solution after cyclic voltmetry corrosion parameters obtained in 0.5M NaCl solution)

No	Çözelti /Önişlem	$-E_{kor}$ (V)	$\beta_c$ (mV)	$\beta_a$ (mV)	$R_p$ ( $\Omega cm^2$ )	$i_{kor}$ ( $\mu A cm^{-2}$ )		inh (%)			Ort İnh (%)
						S-G	Tafel	S-G	$R_p$	Tafel	
1	0.5M NaCl	1.02	161	306	3300	13.8	13				
a	SP	1.03	184	36	6447	2.0	2.0	85	49	85	73
b	SS	1.03	193	62	6276	3.2	3.0	76	47	77	67
c	SP+SS	1.11	180	48	5060	3.3	4.5	76	35	65	59
d	$Ce^{3+}$ (0.001M)	1.03	134	146	5418	5.6	3.2	59	39	75	58
e	$Ce^{3+}$ (0.1M)	1.05	131	87	65040	0.3	1.6	97	95	88	93
2	Pani	0.75	253	223	88108	0.6	0.7	96	96	95	95
a	SP, Pani	0.99	350	235	1070	57	62	-	-	-	-
b	SS, Pani	1.05	177	202	2029	20	25	-	-	-	-
3	SP+ $Ce^{3+}$ (0.1M)	1.14	116	59	443	38.5	54	-	-	-	-
a	SP+ $Ce^{3+}$ (0.1M) Pani	1.07	133	61	1343	13.5	13.6	2	-	-	-
b	SS+ $Ce^{3+}$ (0.1M)	1.34	114	415	2080	18.7	19	-	-	-	-
b'	SS+ $Ce^{3+}$ (0.001M)	1.03	219	41	9773	1.5	2.0	89	66	85	80
c	SS+ $Ce^{3+}$ (0.1M) Pani	0.99	162	203	252958	0.15	0.042	99	98	99	99
c'	SS+ $Ce^{3+}$ (0.001M) Pani	0.97	173	89	48173	0.53	2.4	96	93	82	90

## 5. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

- Çinko yüzeyinin 20 dakika SS ön işleminden sonra oksalat+anilin ortamında inhibisyon %93 iken bu ön işlemin üzerine 20 dakika seryumun yüksek derişimi (0.1M) ile ön işlem yapıldığında ise inhibisyon (%99) daha da artmıştır.
- Çinko fosfatın çözünürlüğü çinko silikatın çözünürlüğünden daha azdır. Dolayısıyla inhibitör etkisi daha fazladır.
- Seryum ile çinko silikat tepkimeye giriyor çinko silikat katmanını inceltiyor. Dolayısıyla inhibitör etkisini azaltıyor.
- Çinko silikat üzerine seryum derişimi çok olduğunda silikaty çözdüğünden metal yüzeyi çıplak kalıyor ve anilin polimerleşiyor.
- Seryum derişimi (0.001M) az olduğunda çinko silikat az çözünüyor dolayısıyla inhibitör etkisi bir miktar düşüyor böylece polimerleşme az oluyor.



- Seryum fosfatın çözünürlüğü çinko fosfatın çözünürlüğünden daha az olduğundan çinko fosfat üzerine seryum iyonları kaplanamadığı gibi ( $ZnPO_4$  ( $K_c=1.3 \times 10^{-33}$ ),  $CePO_4$  ( $K_c=7.434 \times 10^{-11}$ ) çinko yüzeyinde anilin polimerleşmemiştir (3 ve 3a).
- Çinko üzerine fosfat kaplama ortalama %73 oranında olurken silikat kaplama ortalama %67 oranında meydana gelmiştir. Bu da yine çinko fosfatın çözünürlüğünün çinko silikata göre daha düşük olmasından meydana gelmiş olabilir.
- Çinko silikat üzerine seryumun yüksek derişimi absorplanmazken, düşük derişimi absorplanmıştır (%80) (3b).
- Çinko silikat üzerine yüksek derişimde meydana gelen yüzeyde polimerleşme söz konusudur (%99) (3c).
- Çinko üzerine seryum derişimi arttıkça yüzeyde absorplanan korozyon ürünleri ( $ZnCeCl$ ,  $Ce_2O_4$ ,  $CeO_2$ ) de artmaktadır (1d, 1e) [7 ve 8].

#### KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Tallman, D.E., Spinks, G., Dominis, A., and Wallace, G.G., (2002). Electroactive Conducting Polymers for Corrosion Control. Part 1. General Introduction and A Review of Non-Ferrous Metals, Journal of Solid State Electrochemistry, Volume:6, pp:73-84.
2. Karpakam, V., Kamaraj, K., Sathiyarayanan, S., Venkatachari, G., and Ramu, S., (2011). Electrosynthesis of Polyaniline-Molybdate Coating on Steel and its Corrosion Protection Performance, Electrochimica Acta, Volume:56, pp:2165-2173.
3. Gupta, G., Birbilis, N., Cook, A.B., and Khanna, A.S., (2013). Polyaniline-Lignosulfonate/Epoxy Coating for Corrosion Protection of AA2024-T3, Corrosion Science, Volume:67, pp:256-267.
4. Hosseini, M.G., Sabouri, M., and Shahrabi, T., (2007). Corrosion Protection of Mild Steel by Polypyrrole Phosphate Composite Coating, Progress in Organic Coatings, Volume:60, pp:178-185.
5. Kamaraj, K., Karpakam, V., Sathiyarayanan, S., Syed Azim, S., and Venkatachari, G., (2011). Synthesis of Tungstate Doped Polyaniline and its Usefulness in Corrosion Protective Coatings, Electrochimica Acta, Volume:56, pp:9262-9268.
6. Tan, Y. and Ghandi, K., (2013). Kinetics and Mechanism of Pyrrole Chemical Polymerization, Synthetic Metals, Volume:175, pp:183-191.
7. Ateh, D.D., Navsaria, H.A., and Vadgama, P., (2006). Polypyrrole-Based Conducting Polymers and Interactions with Biological Tissues, Journal of The Royal Society Interface, Volume:3(11), pp:741-752.
8. Maksymiuk, K., (2006). Chemical Reactivity of Polypyrrole and its Relevance to Polypyrrole Based Electrochemical Sensors, Electroanalysis, Volume:18, pp:1537-1551.
9. Ansari, R., (2006). Polypyrrole Conducting Electroactive Polymers: Synthesis and Stability Studies, European Journal of Chemistry, Volume:3, pp:186-201.
10. Vernitskaya, T.V. and Efimov, O.N., (1997). Polypyrrole: A Conducting Polymer; its Synthesis, Properties and Applications, Russian Chemical Reviews, Volume:66(5), pp:443-454.
11. Troch-Nagels, G., Winand, R., Weymeersch, A., and Renard, L., (1992). Electron Conducting Organic Coating of Mild Steel by Electropolymerization, Journal Applied Electrochemistry, Volume:22(8), pp:756-764.

12. Wessling, B., (1994). Passivation of Metals by Coating with Polyaniline: Corrosion Potential Shift and Morphological Changes, *Advanced Materials*, Volume:6, pp:226-228.
13. Lu, W.K., Elsenbaumer, R.L., and Wessling, B., (1995). Corrosion Protection of Mild Steel by Coatings Containing Polyaniline, *Synthetic Metals*, Volume:71(1-13), pp:2163.
14. Camalet, J.L., Lacroix, J.C., Aeiyaç, S., Chanecing, K., and Lacaze, P.C., (1996). Electrodeposition of Protective Polyaniline Films on Mild-Steel, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Volume:416, pp:179-182.
15. Camalet, J.L., Lacroix, J.C., Aeiyaç, S., Chanecing, K., and Lacaze, P.C., (1998). Electrosynthesis of Adherent Polyaniline Films on Iron and Mild-Steel Aqueous Oxalic-Acid Medium, *Synthetic Metals*, Volume:93(2), pp:133-142.
16. Camalet, J.L., Lacroix, J.C., Aeiyaç, S., and Lacaze, P.C., (1998). Characterization of Polyaniline Films Electrodeposited on Mild-Steel in Aqueous P-Toluenesulfonic Acid-Solution, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Volume:445, pp:117-124.
17. Cachia, J.N., Deschanel, X., Den Auwer, Pinet, O., Phalippou, J., Hennig, C., and Scheinost, A., (2006). Enhancing Cerium and Plutonium Solubility by Reduction in Borosilicate Glass, *Journal of Nuclear Materials*, Volume:352(1-3), pp:182-189.
18. Bolat, E., Yanardağ, T., Küyükoğlu, M., and Aksüt, A.A., (2012). Corrosion of Magnesium Modified with Different Compounds in Chloride Solution, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, Volume:48(2), pp:259-264.
19. Yanardağ, T. and Aksüt, A.A., (2012). Effect of Conversion Coatings and Oxalate ion on Corrosion of Pure Zinc in 1M NaCl Solution, *Asian Journal of Chemistry*, Volume:24(1), pp:345-349.
20. Topaktaş, M., Yanardağ, T., and Aksüt, A.A., (2008). Inhibitor Effects of  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{La}^{+3}$  and  $\text{Ce}^{+3}$  ions on The corrosion of Aluminium and aluminium Alloys in the NaCl Solution, *Communuciation Faculty Science University Ankara Series B*, Volume:54(1), pp:1-13.
21. Zaid, B., Aeiyaç, S., Lacaze, P.C., and Takenouti, H., (1998). A Two-Step Electropolymerisation of Pyrrole on Zn in Aqueous Media, *Electrochimica Acta*, Volume:43(16-17), pp:2331-2339.
22. Paliwoda-Porebska, G., Stratmann, M., Rohwerder, M., Rammelt, U., Minh Duc, L., and Pleith, W., (2006). Release Mechanism of Electrodeposited Polypyrrole Doped with Corrosion Inhibitor Anions, *Journal of Solid State Electrochemistry*, Volume:10(9), pp:730-736.
23. Mouanga, M., Berçot, P., and Rauch, J.Y., (2010). Comparison of Corrosion Behaviour of Zinc in NaCl and in NaOH Solutions. Part I: Corrosion Layer Characterization, *Corrosion Science*, Volume:52, 3984-3992.
24. D'Alkaline, C.V. and Boucherit, M.N., (1997). Potentiostatic Growth of ZnO on Zn: Application of an Ohmic Model, *Journal of Electrochemical Society*, Volume:144(10), pp:3331-3336.
25. Peulon, S. and Lincot, D., (1998). Mechanistic Study of Cathodic Electrodeposition of Zinc Oxide and Zinc Hydroxychloride Films from Oxygenated Aqueous Zinc Chloride Solutions, *Journal of Electrochemical Society*, Volume:145(3), pp:864-874.
26. Kazanskii, L.P., Sokolova, E.M., and Pronin, Y.E., (2013). Adsorption of 1,2,3-Benzotriazole on Zinc Surface from Phosphate Solution, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, Volume:49(7), pp:844-853.