

ZnFe/Poly(N-metilpirol-co-o-anisidin) Kaplı Karbon Çelik Elektrodun Antikorozyon Davranışı

Abdurrahman AKDAĞ^{1*}

ÖZET: Bu çalışmada ZnFe alaşımı karbon çelik elektrot (KÇ) yüzeyine kronopotansiyometri tekniği ile kaplanmıştır. Poly(N-metilpirol-co-o-anisidin) (PNMP-co-POA) kopolimer filmi ZnFe kaplı karbon çelik elektrot (KÇ/ZnFe) yüzeyine dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak 0.30 M oksalik asit çözeltisinde sentezlenmiştir. Yüzeyine PNMP-co-POA kaplanmış KÇ/ZnFe elektrot (KÇ/ZnFe/PNMP-co-POA) elektrokimyasal empedans spektroskopisi, doğrusal taramalı voltametri ve anodik polarizasyon teknikleriyle karakterize edilerek KÇ ve KÇ/ZnFe elektrotlarıyla karşılaştırılmıştır. Nyquist diyagramları KÇ/ZnFe/PNMP-co-POA elektrodun polarizasyon direncinin KÇ ve KÇ/ZnFe elektrotlarına göre oldukça yüksek olduğunu dolayısıyla sentezlenen PNMA-co-POA kopolimer filmin antikorozyon özelliğinin iyi olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Korozyon, kopolimer, elektrokimyasal sentez, ZnFe

Anticorrosive Behavior of ZnFe/Poly(N-methylpyrrole-co-o-anisidine) Coated Carbon Steel Electrode

ABSTRACT: In this study, ZnFe alloy was deposited on carbon steel electrode (KC) by chronopotentiometry technique. The poly (N-methylpyrrole-co-o-anisidine) (PNMP-co-POA) copolymer film was synthesized on ZnFe coated carbon steel electrode (KC/ZnFe) surface by using cyclic voltammetry technique in 0.30 M oxalic acid solution. PNMP-co-POA coated KC/ZnFe electrode (KC/ZnFe/PNMP-co-POA) is characterized by electrochemical impedance spectroscopy, linear sweep voltammetry and anodic polarization techniques. The Nyquist diagrams showed that the polarization resistance of the KC/ZnF /PNMP-co-POA electrode was significantly higher than that of the KC and KC/ZnFe electrodes, thus demonstrating that the synthesized PNMA-co-POA copolymer film had good anticorrosive properties.

Keywords: Corrosion, copolymer, electrochemical synthesis, ZnFe

¹ Abdurrahman AKDAĞ (Orcid ID: 0000-0001-5292-8001), Harran Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri MYO, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü, Şanlıurfa, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Abdurrahman AKDAĞ, e-mail: ab.ak@hotmail.com

GİRİŞ

Yükseltgenabilir metallere korozyonu günümüz endüstrinin en önemli sorunlarından biridir. Yükseltgenebilir metallere korozyonunu önlemeye yönelik olarak metalik kaplamalarla ilgili yapılan çalışmalar oldukça yaygındır (Lee ve ark., 2019; Deepak ve ark., 2019; Bajat ve ark., 2009; Karahan, 2007; Ordine ve ark., 2004). Son yıllarda gittikçe ilgi çeken İletken polimerlerin elektriksel iletkenlik, elektroaktivite, elektrokromizm, çevresel kararlılık, kimyasal kararlılık ve korozyon inhibe edici gibi bazı özelliklerinden (Rajagopalan ve Iroh, 2003) dolayı elektronik cihazlar (Li ve ark., 2002), şarj edilebilir bataryalar (Heinze, 1991) ve biyosensörler (Campbell ve ark., 1999) gibi bazı alanlarda uygulamaları mevcuttur. Aynı zamanda korozyondan koruma amaçlı olarak da kullanılmaktadırlar (Yan ve ark., 2019; Ozyılmaz ve ark., 2014; Duran ve ark., 2011; Borole ve ark., 2004; Tan ve ark., 2003). Polianilin, polipirol ve bunların türevleri bu amaçla en çok kullanılan iletken polimerlerdendir (Hung ve ark., 2019; Su ve ark., 2000; Martyak ve ark., 2002; Tuken ve ark., 2007; Ozyılmaz ve Akdag, 2013). Bazı aktif metallere yüzeyinin önce metalik kaplama daha sonra ise iletken polimer filmlerle kaplanarak korozyonun önlenmesine yönelik araştırmalar (Martins ve ark., 2004; Mert ve ark., 2011) nispeten az sayıdadır. Son zamanlarda bu aktif metallere yüzeyi önce alaşım daha sonra da alaşım yüzeyi iletken polimer filmlerle kaplanarak korozyonları önlenmeye çalışılmıştır (Akdag ve Ozyılmaz, 2017; Akdag ve ark., 2018). Bu çalışmanın amacı, okzalik asit çözeltisinde sentezlenen PNMP-co-POA kopolimerinin, ZnFe kaplı karbon çeliğin korozyonunu önlemeye yönelik etkisini incelemektir.

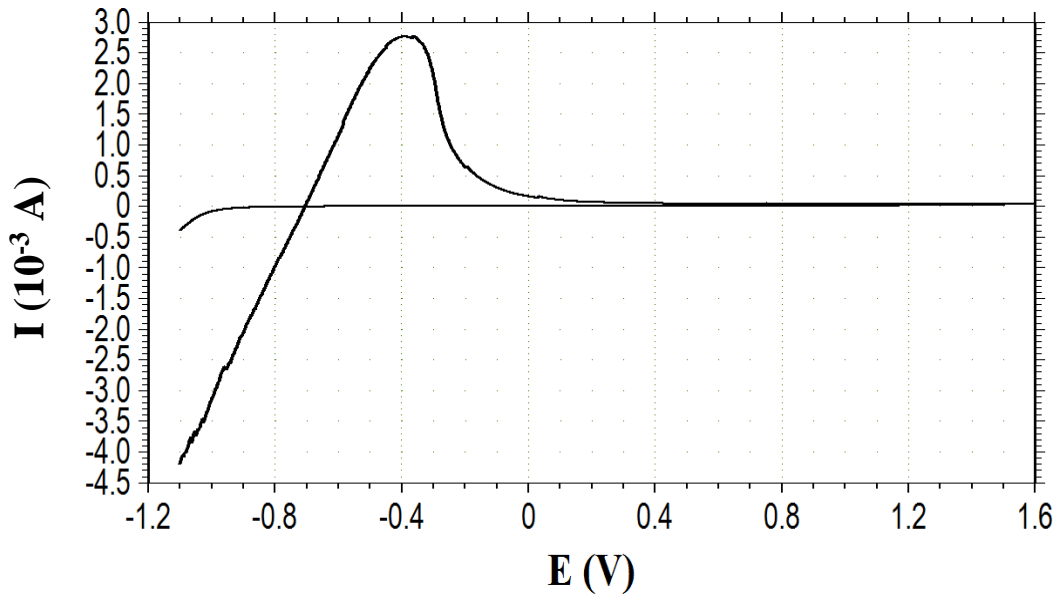
MATERYAL VE YÖNTEM

PNMA-co-POA film 0.03 M N-metilpirol ve 0.03 M o-anisidin içeren 0.30 M okzalik asit çözeltisinde karbon çelik elektrot yüzeyine dönüşümlü voltametri tekniği ile kaplanmıştır. Elektropolimerizasyon üç elektrot tekniği ile 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 pH'ı 5 olan sülfat banyosunda (kütlece % 23.14 ZnSO₄, % 10.93 FeSO₄, % 24.97 Na₃C₆H₅O, % 14.98 H₃BO₃ ve % 24.97 glisin) yapılmıştır (Ozyılmaz ve ark., 2016). Kaplı elektrotların karakterizasyonları % 3.5 NaCl çözeltisinde AC empedans spektroskopisi, anodik polarizasyon eğrileri ve doğrusal taramalı voltametri yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. AC empedans ölçümleri elektrotların koroziyon çözeltiye bırakılmalarından 2 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.

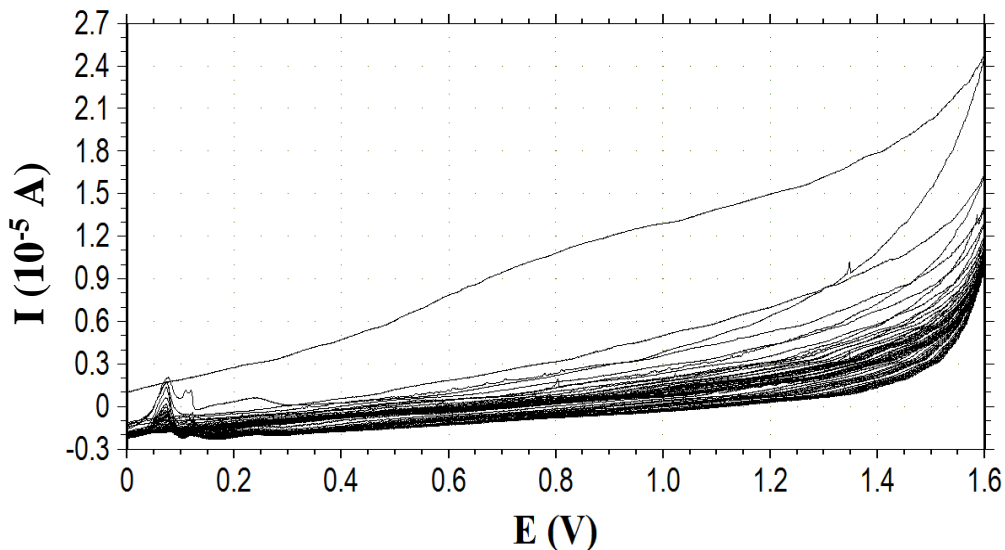
BULGULAR VE TARTIŞMA

0.03 M N-metilpirol ve 0.03 M o-anisidin içeren 0.30 M okzalik asit çözeltisinde ZnFe kaplı karbon çelik elektrot yüzeyine dönüşümlü voltametri yöntemiyle PNMP-co-POA kopolimeri sentezlenmiş ve elde edilen dönüşümlü voltamogram eğrileri Şekil 1 ve 2 de verilmiştir. Sentez iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada -1.10 ile 1.60 V potansiyel aralığında iki döngü alınmış (Şekil 1) daha sonra film gelişimi için potansiyel aralığı daraltılmıştır (Şekil 2). Şekil 1'de anodik

taramada -0.71 V dolaylarında başlayan ve yaklaşık 0.00 V potansiyelde biten Oksidasyon/pasivasyon pikindeki akım artışı elektrotların yüzeylerindeki çinko ve demirin çözünmesini, devamındaki akım azalması ise elektrot yüzeyindeki çözünen çinko ve demir iyonlarının elektrolit çözeltideki oksalat iyonlarıyla birleşmesi sonucunda yüzeyin pasifleşmesini ifade etmektedir (Akdag ve ark., 2018). Oksidasyon/pasivasyon pikinin 0.40 V dolaylarında olan maksimum pik akım değeri $2.87 \cdot 10^{-3}$ A dir. Şekil 2’de verilen film gelişim eğrilerinde 0.07 V civarında görülen pik karbon çelik elektrot için repasivasyon piki olup bu pikin akım değerlerinin tarama sayısının artmasıyla azaldığı görülmüştür. Bu durum her tarama esnasında elektrot yüzeyinin biraz daha kopolimer filmle kaplandığını göstermektedir. 1.50 V potansiyelden sonraki akım artışları oksijen çıkışını göstermektedir.

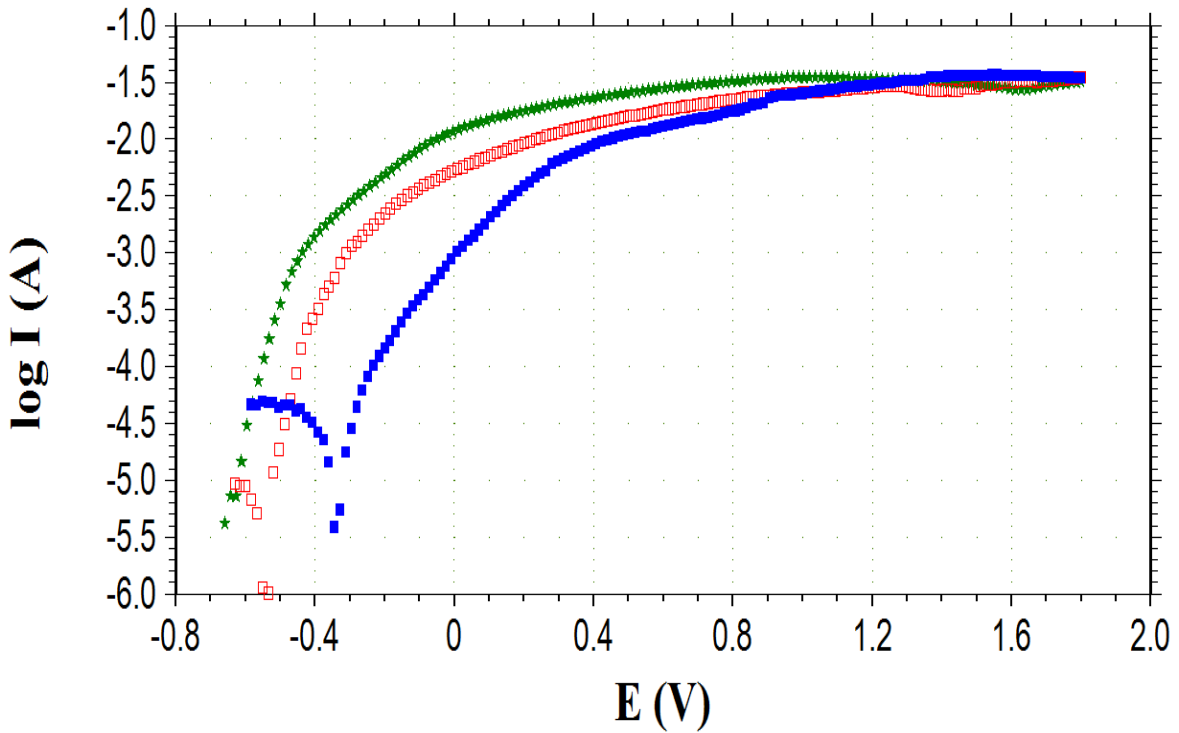


Şekil 1. ZnFe kaplı KÇ elektrodun 0.03 M N-metilpirol ve 0.03 M o-anisidin içeren 0.30 M okzalik asit çözeltisinde elde edilen dönüşümlü birinci dönüşümlü voltamogram eğrisi



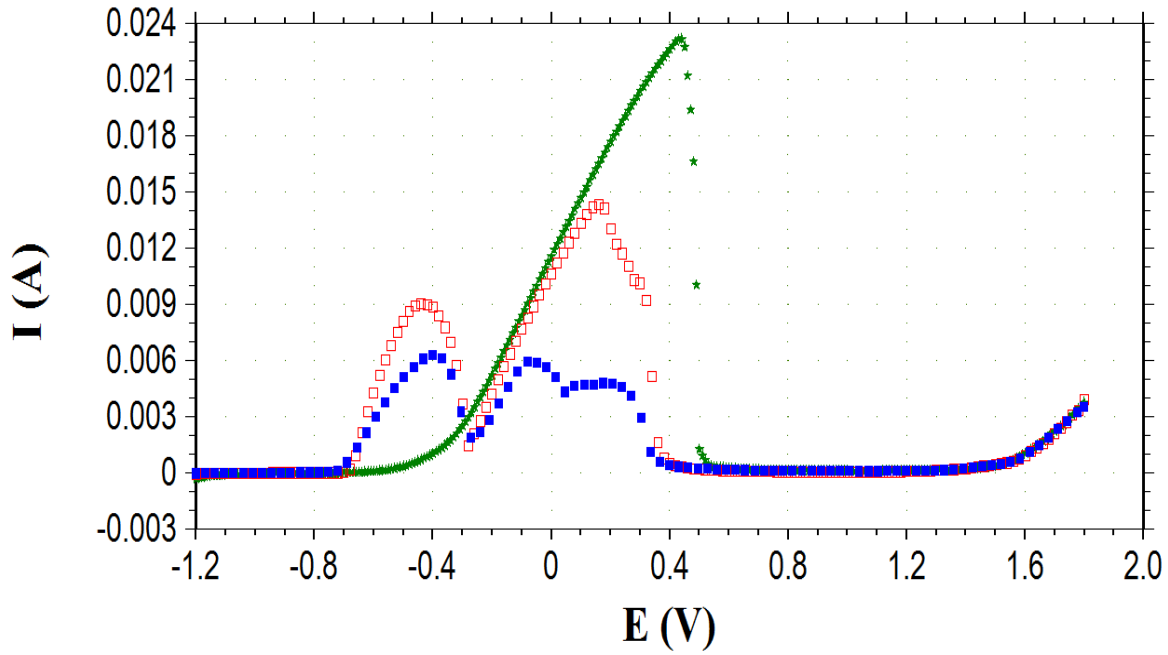
Şekil 2. ZnFe kaplı KÇ elektrodun 0.03 M N-metilpirol ve 0.03 M o-anisidin içeren 0.30 M okzalik asit çözeltisinde elde edilen film gelişim eğrileri

KÇ, KÇ/ZnFe ve KÇ/ZnFe/PNMP-co-POA elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 168 saat sonraki anodik polarizasyon eğrileri Şekil 3'de verilmiştir. Korozyon potansiyeli (E_{kor}), elektrot yüzeyinin, elektrot yüzeyindeki oksit tabaka ve birikintilerin bir karma potansiyelidir. Bu potansiyel ile elektrot yüzeyindeki tabakanın korozyona karşı dayanıklılığı doğru orantılıdır. Şekilde görüldüğü gibi E_{kor} değeri en düşük olan elektrot KÇ elektrottur. KÇ/ZnFe/PNMP-co-POA elektrodun E_{kor} değerinin ise en yüksek olduğu görülmektedir. KÇ/ZnFe/PNMP-co-POA elektrodun E_{kor} değeri -0.340 V olup KÇ/ZnFe elektroda göre 217 mV, çıplak elektroda göre ise 319 mV anodik tarafa kaymıştır. Bu durum PNMP-co-POA kopolimer filminin bariyer özelliğinin iyi olduğuna işaret etmektedir. Nitekim KÇ/ZnFe/PNMP-co-POA elektrot için anodik polarizasyon eğrilerinde görülen akım değerlerinin KÇ ve KÇ/ZnFe elektrotlara göre daha düşük olması da bu düşüncüyü desteklemektedir.



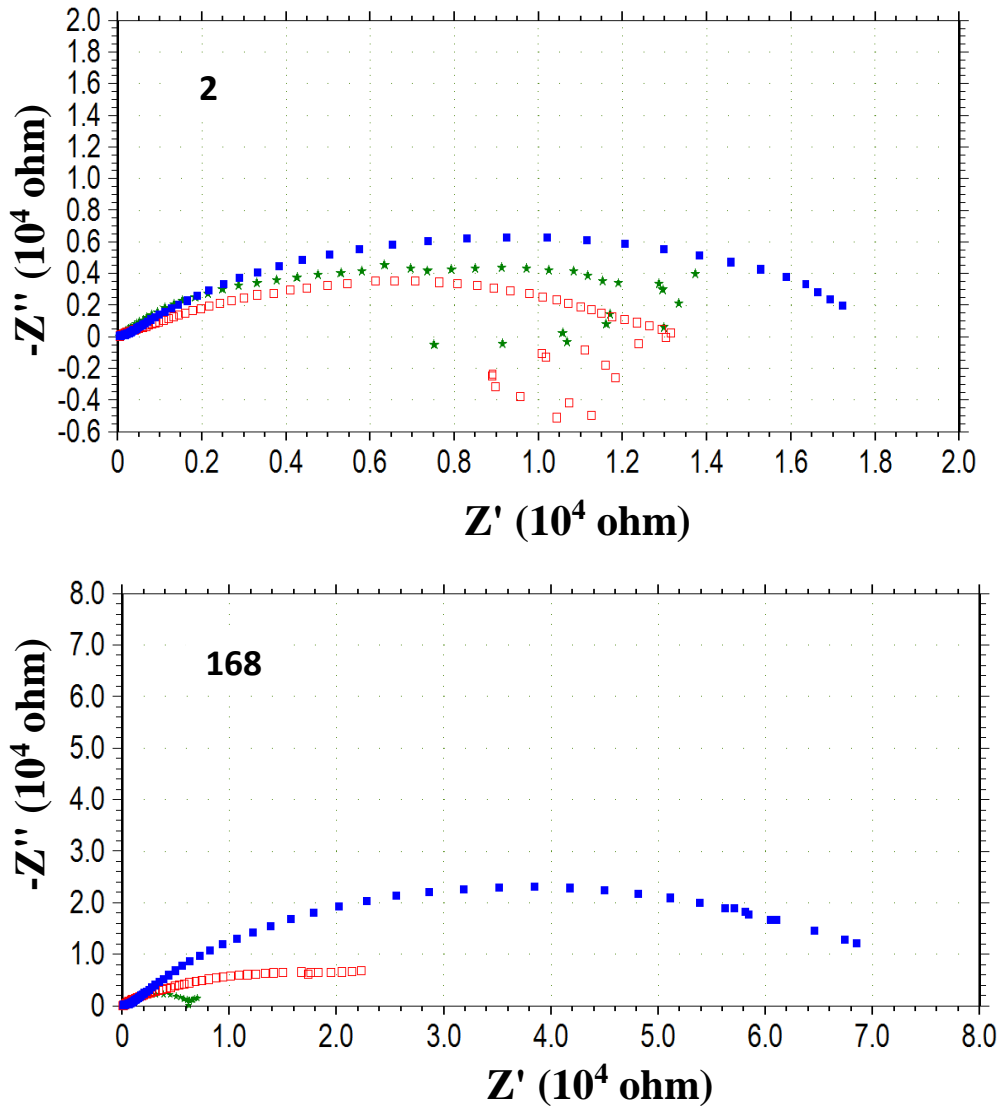
Şekil 3. KÇ (★), KÇ/ZnFe (□), KÇ/ZnFe/PNMP-co-POA (■) elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 168 saat sonraki anodik polarizasyon eğrileri (Tarama hızı: 4 mVs⁻¹)

KÇ, KÇ/ZnFe, KÇ/ZnFe/PNMP-co-POA elektrotların 0.50 M Na₂SO₄ + 0.05 M EDTA çözeltisinde elde edilen doğrusal taramalı voltamogram eğrileri Şekil 4'de verilmiştir. KÇ elektrot için -0.50 V'a kadar olan katodik bölgede herhangi bir akım değişimi gözlenmemiştir. KÇ/ZnFe ve KÇ/ZnFe/PNMP-co-POA elektrot için -0.80 V ile -0.30 V arasında gözlenen pikler için akım artışı yüzeydeki çinkonun çözünmesi, akım azalması ise çözünen çinko iyonları ile EDTA'nın kompleks oluşturmasına işaret etmektedir (Ozyılmaz ve ark., 2016). KÇ elektrot için bu pik görülmemiştir. KÇ/ZnFe/PNMP-co-POA elektrot için bu pikin görülmesi kopolimer film sentezinden sonra KÇ/ZnFe/PNMP-co-POA elektrot yüzeyindeki kopolimer filmin altında ZnFe alaşım tabakasının bulunduğunu göstermektedir (Akdag ve ark., 2018). -0.40 V ile 0.50 V arasındaki pikler demirin çözünmesine karşılık gelmektedir. Bu piklerde en düşük akım değerlerinin KÇ/ZnFe/PNMP-co-POA elektrotta olduğu görülmüş olup bu durumun PNMP-co-POA kopolimer filmin iyi bariyer etkisinden kaynaklandığı düşünülmüştür. Bütün elektrotlar için 1.50 V potansiyelden sonra görülen akım artışı oksijen çıkışı göstermektedir.



Şekil 4. KÇ (★), KÇ/ZnFe (□), KÇ/ZnFe/PNMP-co-POA (■) elektrotların 0.05 M EDTA içeren 0.5 M Na₂SO₄ çözeltisindeki doğrusal taramalı voltametri eğrileri

KÇ ve KÇ/ZnFe elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 2 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 5'de verilmiştir. Nyquist eğrilerinde KÇ elektrot için bütün ölçüm zamanlarında tek olarak görülen ve yüksek frekans bölgesinden düşük frekans bölgesine uzanan kısmi yarım daire metalin anodik çözünmesine karşılık gelen yük transfer direnci olup polarizasyon direncine eşittir. KÇ/ZnFe elektrot için ise 2 saat sonunda iki farklı arayüz oluştuğunu gösteren iki farklı kısmi yarım daire gözlenmiştir. Elde edilen kısmi yarım dairelerden yüksek frekans bölgesinde görüleni yük transfer direncini, düşük frekans bölgesinde görülen ise oksit tabaka ve alaşım filminin direncini göstermektedir. Bu dirençlerin toplamı ise polarizasyon direncine eşittir. KÇ/ZnFe elektrot için 168 saat sonunda elde edilen eğrilerde tek kısmi yarım daire gözlenmiştir. KÇ/ZnFe/PNMP-co-POA elektrot için 2 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrilerinde yüksek ve düşük frekans bölgelerinde birer kısmi yarım daire gözlenmiştir. Bunlardan birincisi yük transfer direncine karşılık gelirken ikincisi oksit tabaka ve sentezlenen alaşım/kopolimer filmlerin dirençlerine karşılık gelmekte, bu dirençlerin toplamı ise polarizasyon direncini vermektedir. Şekil 5'de görülen 2 saatlik daldırma süresi sonunda KÇ ile KÇ/ZnFe elektrodun polarizasyon dirençlerinin birbirlerine yakın olduğu görülmektedir. KÇ/ZnFe/PNMP-co-POA elektrodun polarizasyon direnci ise yaklaşık 17 860 ohm olup bu değer KÇ ile KÇ/ZnFe elektrotların polarizasyon dirençlerinin yaklaşık iki katıdır. Bu durum PNMP-co-POA kopolimer filmin alaşım kaplı karbon çelik elektrodun korozyonunu engellemede olumlu bir etki yaptığını göstermektedir. 168 saatlik daldırma süresi sonunda KÇ elektrodun polarizasyon direnci 6 700 ohm civarında iken KÇ/ZnFe elektrodun polarizasyon direnci yaklaşık 23 000 ohm civarındadır. Yani kaplamasız KÇ elektrodun polarizasyon direncinde zamanla azalma söz konusu iken alaşım kaplı KÇ/ZnFe elektrotta oksit tabaka oluşumundan dolayı zamanla artma söz konusudur. Kopolimer kaplı KÇ/ZnFe/PNMP-co-POA elektrodun polarizasyon direnci ise yaklaşık 79 500 ohm olup bu değer KÇ/ZnFe elektroda göre oldukça yüksektir. Bu yüksek polarizasyon direnci KÇ/ZnFe/PNMP-co-POA elektrot yüzeyindeki PNMP-co-POA kopolimer filmin elektrokatalitik etki ile KÇ/ZnFe elektrodun korozyonuna karşı iyi bir koruyucu etkiye sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 5. KÇ (★), KÇ/ZnFe (□), KÇ/ZnFe/PNMP-co-POA (■) elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 2 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist eğrileri

SONUÇ

Bu çalışmada PNMP-co-POA kopolimer filmi okzalik asit çözeltisinde ZnFe kaplı KÇ elektrot yüzeyine dönüşümlü voltametri yöntemi ile başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Korozyon test sonuçları KÇ/ZnFe/PNMP-co-POA elektrodun korozyon performansının KÇ ile KÇ/ZnFe elektrotlarından daha iyi olduğunu göstermiştir. Sentezlenen PNMP-co-POA kopolimer filmin KÇ/ZnFe elektrodun korozyon direncini artırarak iyi bir korozyon performansı sergilediği tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

- Akdag A, Ozyilmaz AT, 2017. Poly(N-methylpyrrole) Film On ZnNi Plated Carbon Steel Electrode. Acta Chimica Slovenica, 64, 312-318.
- Akdag A, Ozyilmaz G, Ozyilmaz AT, 2018. Poly(2-chloroaniline) and poly(aniline-co-2-chloroaniline) films on ZnFe alloy plating. Anti-Corrosion Methods and Materials, 65 (6), 580-586.
- Bajat JB, Stankovic S, Joki, BM, 2009. Electrochemical deposition and corrosion stability of Zn-Co alloys. Journal of Solid State Electrochemistry, 13, 755-762.

- Borole DD, Kapadi UR, Mahulikar PP, Hundivale DG, 2004. Electrochemical behaviour of polianiline, poly(o-toluidine) and their copolymer in organic sulphonic acids. *Materials Letters*, 58, 3816-3822.
- Campbell TE, Hodgson AJ, Wallace G, 1999. Incorporation of erythrocytes into polypyrrole to form the basis of a biosensor to screen for rhesus (D) blood groups and rhesus (D) antibodies. *Electroanalysis*, 11, 215-222.
- Deepak JR, Raja VKB, Kaliaraj GS, Mechanical and corrosion behavior of Cu, Cr, Ni and Zn electroplating on corten A588 steel for scope for betterment in ambient construction applications, *Results in Physics*, 2019. 14-102437.
- Lee JW, Park BR, Oh SY, Yun, DW, Hwang JK, Oh MS, Kim SJ, 2019. Mechanistic study on the cut-edge corrosion behaviors of Zn-Al-Mg alloy coated steel sheets in chloride containing environments, *Corrosion Science*. 160-108170
- Duran B, Bereket G, Turhan MC, Virtanen S, 2011. Poly (N-ethyl aniline) thin films on copper: synthesis, characterization and corrosion protection, *Thin Solid Films*, 51 (18), 5868-5874.
- Heinze J, 1991. Electrochemistry of conducting polymers. *Synthetic Metals*, 41-43, 2805-2823.
- Hung HM, Linh DK, Chinh NT, Duc LM, Trung VQ, 2019. Improvement of the corrosion protection of polypyrrole coating for CT3mild steel with 10-camphorsulfonic acid and molybdate as inhibitor dopants. *Progress in organic Coatings*, 131, 407-416
- Karahan IH, 2007. A study on electrodeposited Zn_{1-x}Fe_x alloys. *Journal of Materials Science*, 42 (24), 10160-10163.
- Li XG, Huang MR, Duan W, Yang YL, 2002. Novel multifunctional polymers from aromatic diamines by oxidative polymerizations. *Chemical Reviews*, 102, 2925-3030.
- Ordine AP, Diaz SL, Margarit ICP, Mattos OR, 2004. Zn-Ni and Zn-Fe alloy deposits modified by P incorporation: anticorrosion properties *Electrochimica Acta*, 49, 2815-2823.
- Martins JI, Reis TC, Bazzaoui M, Bazzaoui EA, Martins L, 2004. Polypyrrole coatings as a treatment for zinc-coated steel surfaces against corrosion. *Corrosion Science*, 46, 2361-2381.
- Martyak NM, McAndrew P, McCaskie JE, Dijon J, 2002. Electrochemical polymerization of aniline from an oxalic acid medium. *Progress in Organic Coatings*, 45, 23-32.
- Mert BD, Solmaz R, Kardas G, Yazıcı B, 2011. Copper/polypyrrole multilayer coating for 7075 aluminum alloy protection. *Progress in Organic Coatings*, 72 (4), 748-754.
- Ozyilmaz AT, Akdag A, 2013. Corrosion protection provided by homo- and copolymer films synthesised in various oxalic and sulphamic acid electrolyte mixtures. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 91 (1), 44-51.
- Ozyilmaz AT, Aydin AE, 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. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 92, 1, 34-40.
- Ozyilmaz AT, Ozyilmaz G, Karahan IH, 2016. The Formation of Passive Layers on Zinc Based Platings. *Acta Chimica Slovenica*, 2016, 63, 809-821 809.
- Rajakopalan R, Iroh JO, 2003. Characterization of polyaniline-polypyrrole composite coatings on low carbon steel: a XPS and infrared spectroscopy study. *Applied Surface Science*, 218, 58-69.
- Su W, Iroh JO, 2000. Electrodeposition mechanism, adhesion and corrosion performance of polypyrrole and poly(N-methylpyrrole) coatings on steel substrates. *Synthetic Metals*, 114, 225-234.
- Tan CK, Blackwood DJ, 2003. Corrosion protection by multilayered conducting polymer coatings. *Corrosion Science*, 45, 545-557.
- Tuken T, Tansug G, Yazici B, Erbil M, 2007. Poly(N-methyl pyrrole) and its copolymer with pyrrole for mild steel protection. *Surface and Coatings Technology*, 202, 146-154.
- Yan O, Pan W, Zhong S, Zhu R, Li G, 2019. Effect of solvents on the preparation and corrosion protection of polypyrrole. *Progress in organic Coatings*, 132, 298-304