KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PANI-EPOKSİ VE PANI-EPOKSİ-NANO METAL OKSİT POLİMERİK KOMPOZİTLERİN KİMYASAL OLARAK SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ÇELİK KOROZYONUNA ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

NARGIZ ILMIEVA

KOCAELİ 2017

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PANI-EPOKSİ VE PANI-EPOKSİ-NANO METAL OKSİT POLİMERİK KOMPOZİTLERİNİN KİMYASAL OLARAK SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ÇELİK KOROZYONUNA ETKİSİNİNİN ARAŞTIRILMASI

NARGIZ ILMIEVA

Prof.Dr. Sibel ZOR
Danışman, Kocaeli Üniv. .....

Doç.Dr. Olcay MERT
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv. .....

Yrd.Doç.Dr. İkrime ORKAN UÇAR
Jüri Üyesi, Düzce Üniv. .....

Tezin Savunulduğu Tarih: 15.06.2017

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans Tez çalışmamın tüm aşamalarında bilgi ve desteğini esirgemeyen, çalışmalarım sırasında değerli fikir ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, bana güvenen ve yüreklendiren, karşılaştığım her zorlukta yakın ilgisini ve zamanını esirgemeyen özverili saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Sibel ZOR'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Akademik çalışmalarım boyunca her aşamada yardımlarını esirgemeyen, her koşulda maddi ve manevi desteklerinden dolayı Yurtdışı Türkler ve Akraba Topluluklar Başkanlığı: YTB'ye sonsuz şükranlarımı sunarım.

Çalışma imkanını sağlayan Kocaeli Üniversitesi (KOÜ), KOÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne ve Kimya Bölümüne teşekkür ederim.

Bu tez çalışması Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Birimi tarafından (Proje No: 2016/65) desteklenmiştir. KOÜ BAP birimi yetkililerine, çalışmalarıma katkıda bulunduğu için minnettarlığımı belirtmek isterim.

Yüksek lisans öğrenimim boyunca gerek derslerimde ve gerekse tez çalışmalarımda gösterdikleri anlayış ve yardımlarından dolayı Doç.Dr. Deniz BİNGÖL, Fizikokimya Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Bölümü, Metallurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü araştırma görevlilerine teşekkürü borç bilirim.

Tez çalışmamda kullanılan kimyasallar ve malzemelerin zamanında temin edilmesine yardımcı olan Ergün SAVAŞIR ve ailesine teşekkür ediyorum.

Deneysel çalışmalarımda yanımda olan ve görüşleri ile manevi katkıda bulunan meslektaş arkadaşlarım Baha BAGHAKİ, Arş. Gör. Önder ÇELİK, Bilge KAYMAKÇI, İpek KARAARSLAN, İnci AKKAN ÖZDEMİR, İrem Ecenur ÇİMLEK, Mert ONAN'a teşekkür ederim.

Çalışma hayatım boyunca, ayrıca bugüne kadar her türlü maddi ve manevi fedakarlıktan kaçınmayarak bana destek olan, sevgilerini hiç bir zaman esirgemeyen çok kıymetli annem Hurihan AFANDİYEVA, biricik babam Bahtiyar AFANDİYEV, değerli kardeşlerim Gülnaz ve Sevda İLMİYEVA, en büyük destekçim sevgili eşim Ender SAVCAK'a sabır ve anlayışları için en derin saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs – 2017 Nargiz ILMIEVA

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ v
TABLOLAR DİZİNİ x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ xi
ÖZET xii
ABSTRACT xiii
GİRİŞ 1
1. GENEL BİLGİLER 5
1.1. Korozyon 5
1.1.1. Korozyon ve önemi 5
1.1.2. Korozyon çeşitleri 7
1.1.2.1. Korozyona uğrayan yüzeyin görünümüne göre korozyon çeşitleri…… 7
1.1.2.2. Bulunan ortama bağlı olarak korozyon çeşitleri 19
1.1.3. Korozyona etki eden faktörler 21
1.1.4. Korozyonun neden olduğu kayıplar 22
1.1.5. Korozyona karşı koruma yöntemleri 23
1.2. İnhibitörler 23
1.2.1. Organik inhibitörler 24
1.3. Korozyon Hızını Belirleme Yöntemleri 25
1.3.1. Tafel ekstrapolasyonu yöntemi 26
1.3.2. Alternatif akım empedans ölçme yöntemi 27
1.4. İletken Polimerler 29
1.4.1. Polianilin 30
1.4.1.1. Polianilin sentezi 32
1.5. Epoksi Reçine 34
1.6. Polimerik Nanokompozitler ve Korozyon Çalışmaları 35
2. MATERYAL VE METOT 40
2.1. Materyal 40
2.1.1. Kullanılan kimyasallar ve reaktifler 40
2.1.2. Kullanılan malzemeler 40
2.1.2.1. Östenit paslanmaz çelik elektrodu 40
2.1.2.2. Referans elektrot ve karşı elektrot 41
2.2. Metot 42
2.2.1. Saf PANI ve PANI-nano metal oksit polimerik kompozitin sentezi 42
2.2.2. Metal yüzeyine PANI-epoksi ve PANI-epoksi-nano metal oksit kaplamanın hazırlanması 44
2.2.3. Korozyon ölçümleri 44
2.2.4. Karakterizasyon yöntemleri 45
2.2.4.1. FTIR (Fourier dönüşümlü kızılötesi) spektroskopisi 45
2.2.4.2. TGA (Termogravimetrik analiz) tekniği 45

2.2.4.3. DSC (Diferansiyel tarama kalorimetrisi) tekniği 46
2.2.4.4. TEM (Geçirimli elektron mikroskobu) analizi 46
2.2.4.5. SEM (Taramalı elektron mikroskobu) analizi 46
3. BULGULAR VE TARTIŞMA 47
3.1. FTIR (Fourier Dönüşümlü Kizilötesi) Analizi 47
3.1.1. Saf PANI ve PANI-TiO_2 47
3.1.2. Saf PANI ve PANI-ZnO 48
3.1.3. Saf PANI ve PANI-CeO_2 50
3.1.4. Saf PANI ve PANI-SnO_2 51
3.1.5. Saf PANI ve PANI-WO_3 52
3.1.6. Saf PANI ve PANI-NiO 54
3.1.7. Saf PANI ve PANI-Fe_2O_3 56
3.1.8. Saf PANI ve PANI-Sb_2O_3 57
3.2. TGA (Termogravimetrik Analizi) 59
3.2.1. Saf PANI ve PANI-TiO_2 59
3.2.2. Saf PANI ve PANI-ZnO 60
3.2.3. Saf PANI ve PANI-CeO_2 60
3.2.4. Saf PANI ve PANI-SnO_2 61
3.2.5. Saf PANI ve PANI-WO_3 62
3.2.6. Saf PANI ve PANI-NiO 63
3.2.7. Saf PANI ve PANI-Fe_2O_3 64
3.2.8. Saf PANI ve PANI-Sb_2O_3 65
3.3. DSC (Diferansiyel Tarama Kalorimetrik) Analizi 66
3.3.1. Saf PANI ve PANI-TiO_2 66
3.3.2. Saf PANI ve PANI-ZnO 67
3.3.3. Saf PANI ve PANI-CeO_2 68
3.3.4. Saf PANI ve PANI-SnO_2 69
3.3.5. Saf PANI ve PANI-WO_3 69
3.3.6. Saf PANI ve PANI-NiO 70
3.3.7. Saf PANI ve PANI-Fe_2O_3 71
3.3.8. Saf PANI ve PANI-Sb_2O_3 72
3.4. TEM (Geçirimli Elektron Mikroskobu) Analizi 72
3.4.1. Saf PANI ve PANI-TiO_2 72
3.4.2. Saf PANI ve PANI-ZnO 73
3.4.3. Saf PANI ve PANI-CeO_2 74
3.4.4. Saf PANI ve PANI-SnO_2 76
3.4.5. Saf PANI ve PANI-WO_3 77
3.4.6. Saf PANI ve PANI-NiO 78
3.4.7. Saf PANI ve PANI-Fe_2O_3 79
3.4.8. Saf PANI ve PANI-Sb_2O_3 80
3.5. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Analizi 82
3.5.1. Saf PANI ve PANI-TiO_2 82
3.5.2. Saf PANI ve PANI-ZnO 85
3.5.3. Saf PANI ve PANI-CeO_2 89
3.5.4. Saf PANI ve PANI-SnO_2 92
3.5.5. Saf PANI ve PANI-WO_3 96
3.5.6. Saf PANI ve PANI-NiO 100
3.5.7. Saf PANI ve PANI-Fe_2O_3 103
3.5.8. Saf PANI ve PANI-Sb_2O_3 107

3.6. Korozyon Ölçümleri 111
3.6.1. Tafel polarizasyon ölçümü 111
3.6.2. Empedans ölçümleri 116
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 118
KAYNAKLAR 120
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 127
ÖZGEÇMİŞ 128

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Zamanla korozyon nedeniyle oluşan hasarlar 6
Şekil 1.2. Üniform korozyonun görüntüsü 8
Şekil 1.3. Metal yüzeyinde oluşan çukurcuk (pitting) korozyonu 9
Şekil 1.4. Çok karşılaşan galvanik korozyonu 10
Şekil 1.5. Metalde çatlak korozyonunun oluşumu 11
Şekil 1.6. Taneler arası korozyona örnek 12
Şekil 1.7. Seçilmeli aşınma uğramış malzeme 12
Şekil 1.8. Bakır borusunda oluşan erozyonlu korozyon 13
Şekil 1.9. Stres korozyonu nedeniyle oluşan hasar 14
Şekil 1.10. Grafitik korozyonun genel görüntüsü 15
Şekil 1.11. Yorulmalı korozyonun sık görüldüğü tren tekerlekleri 15
Şekil 1.12. Demiryollarında meydana gelen sürtünme korozyonu 16
Şekil 1.13. Filiform korozyonunun verdiği hasar 17
Şekil 1.14. Oyuk hasarlarının oluştuğu bölgeler 18
Şekil 1.15. Kaçak akım korozyonu 18
Şekil 1.16. Bakteriyel mikrobiyolojik korozyonuna uğramış boru 19
Şekil 1.17. Anodik ve katodik Tafel polarizasyon eğrileri 27
Şekil 1.18. Çift tabaka kapasitesi ve metal/çözelti ara yüzeyinin elektriksel eşdeğer devresi 28
Şekil 1.19. PANI'nin genel yapısı 30
Şekil 1.20. Lökoemeraldin baz 31
Şekil 1.21. Emeraldin baz 31
Şekil 1.22. Pernigranilin baz 31
Şekil 2.1. Çalışma elektrodu olan L304 paslanmaz çeliğin deney öncesi yüzeylerinin zımparalanarak parlatılması 41
Şekil 2.2. Üçlü elektrot sisteminin şematik görüntüsü 42
Şekil 2.3. PANI-nano metal oksit kompozitlerinin hazırlanmasının şematik görüntüsü 43
Şekil 3.1. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) TiO_2 içeren PANI-TiO_2'in FTIR görüntüsü 47
Şekil 3.2. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) ZnO içeren PANI-ZnO'in FTIR spektrumu 49
Şekil 3.3. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) CeO_2 içeren PANI-CeO_2'in FTIR görüntüsü 50
Şekil 3.4. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) SnO_2 içeren PANI-SnO_2'in FTIR görüntüsü 51
Şekil 3.5. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) WO_3 içeren PANI-WO_3'in FTIR absorpsiyon spektrumu 53
Şekil 3.6. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) NiO içeren PANI-NiO'in FTIR eğrileri 54
Şekil 3.7. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) Fe_2O_3 içeren PANI-Fe_2O_3'in FTIR spektrumları 56

Şekil 3.8. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) Sb_2O_3 içeren PANI-Sb_2O_3'in FTIR görüntüsü 57
Şekil 3.9. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) TiO_2 içeren PANI-TiO_2'in TGA analizi 59
Şekil 3.10. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) ZnO içeren PANI-ZnO'in TGA eğrileri 60
Şekil 3.11. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) CeO_2 içeren PANI-CeO_2'in TGA görüntüsü 61
Şekil 3.12. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) SnO_2 içeren PANI-SnO_2'in TGA görüntüsü 62
Şekil 3.13. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) WO_3 içeren PANI-WO_3'in TGA görüntüsü 63
Şekil 3.14. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) NiO içeren PANI-NiO'in TGA görüntüsü 64
Şekil 3.15. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) Fe_2O_3 içeren PANI-Fe_2O_3'ün TGA analizi 65
Şekil 3.16. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) Sb_2O_3 içeren PANI-Sb2O3'in TGA görüntüsü 66
Şekil 3.17. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) TiO_2 içeren PANI-TiO_2'in DSC analizi 67
Şekil 3.18. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) ZnO içeren PANI-ZnO'in DSC eğrisi 68
Şekil 3.19. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) CeO_2 içeren PANI-CeO_2'in DSC termogramı 68
Şekil 3.20. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) SnO_2 içeren PANI-SnO_2'in DSC görüntüsü 69
Şekil 3.21. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) WO_3 nanoparçacıkları içeren PANI-WO_3'in DSC görüntüsü 70
Şekil 3.22. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) NiO içeren PANI-NiO'in DSC eğrileri 71
Şekil 3.23. Kimyasal olarak sentezlenen saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) Fe_2O_3 içeren PANI-Fe_2O_3'in DSC görüntüsü 71
Şekil 3.24. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) Sb_2O_3 nanopartikülleri içeren PANI-Sb_2O_3'in DSC eğrileri 72
Şekil 3.25. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) TiO_2 nanopartikülleri içeren PANI-TiO_2'in TEM görüntüleri: a) saf PANI; b) PANI-0,1g TiO_2; c) PANI-0,25g TiO_2; d) PANI-0,5g TiO_2 ve e) PANI-1,0g TiO_2 73
Şekil 3.26. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) ZnO nanopartikülleri içeren PANI-ZnO'in TEM görüntüleri: a) saf PANI; b) PANI-0,1g ZnO; c) PANI-0,25g ZnO; d) PANI-0,5g ZnO ve e) PANI-1,0g ZnO 74
Şekil 3.27. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) CeO_2 nanopartikülleri içeren PANI-CeO_2'in TEM görüntüleri: a) saf PANI; b) PANI-0,1g CeO_2; c) PANI-0,25g CeO_2; d) PANI-0,5g CeO_2 ve e) PANI-1,0g CeO_2 75

Şekil 3.28. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) SnO_2 nanopartikülleri içeren PANI-SnO_2'in TEM görüntüleri: a) saf PANI; b) PANI-0,1g SnO_2; c) PANI-0,25g SnO_2; d) PANI-0,5g SnO_2 ve e) PANI-1,0g SnO_2 76
Şekil 3.29. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) WO_3 nanopartikülleri içeren PANI-WO_3'in TEM görüntüleri: a) saf PANI; b) PANI-0,1g WO_3; c) PANI-0,25g WO_3; d) PANI-0,5g WO_3 ve e) PANI-1,0g WO_3 77
Şekil 3.30. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) NiO nanopartikülleri içeren PANI-NiO'in TEM görüntüleri: a) saf PANI; b) PANI-0,1g NiO; c) PANI-0,25g NiO; d) PANI-0,5g NiO ve e) PANI-1,0g NiO..... 79
Şekil 3.31. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) Fe_2O_3 nanopartikülleri içeren PANI-Fe_2O_3'ün TEM görüntüleri: a) saf PANI; b) PANI-0,1g Fe_2O_3; c) PANI-0,25g Fe_2O_3; d) PANI-0,5g Fe_2O_3 ve e) PANI-1,0g Fe_2O_3 80
Şekil 3.32. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) Sb_2O_3 nanopartikülleri içeren PANI-Sb_2O_3'ün TEM görüntüleri: a) saf PANI; b) PANI-0,1g Sb_2O_3; c) PANI-0,25g Sb_2O_3; d) PANI-0,5g Sb_2O_3 ve e) PANI-1,0g Sb_2O_3..... 81
Şekil 3.33. Kimyasal oksidasyon yöntemi ile sentezlenmiş saf PANI ve PANI-TiO_2 tozlarının SEM görüntüleri a) saf PANI, b) PANI-0,1g TiO_2, c) PANI-0,25g TiO_2, d) PANI-0,5g TiO_2 ve e) PANI-1,0g TiO_2 82
Şekil 3.34. PANI-epoksi ve PANI-epoksi-TiO_2 polimerik nanokompozitleri ile kaplanmış çelik plakaların SEM görüntüleri: a) PANI-epoksi; b) PANI-epoksi-0,1g TiO_2; c) PANI-epoksi-0,25g TiO_2; d) PANI-epoksi-0,5g TiO_2 ve e) PANI-epoksi-1,0g TiO_2 84
Şekil 3.35. a) PANI-epoksi; b) PANI-epoksi-0,1g TiO_2; c) PANI-epoksi-0,25g TiO_2; d) PANI-epoksi-0,5g TiO_2 ve e) PANI-epoksi-1,0g TiO_2 ile kaplanmış paslanmaz çelik plakaların %3,5 NaCl çözeltisine 15 gün maruz kaldıktan sonraki SEM görüntüleri 85
Şekil 3.36. Kimyasal olarak sentezlenmiş toz haldeki saf PANI ve PANI-ZnO nanokompozitin SEM görüntüleri: a) saf PANI; b) PANI-0,1g ZnO; c) PANI-0,25g ZnO; d) PANI-0,5g ZnO ve e) PANI-1,0g ZnO..... 86
Şekil 3.37. PANI-epoksi ve PANI-epoksi-ZnO polimerik nanokompozitleri ile kaplanmış çelik plakaların SEM görüntüleri: a) PANI-epoksi; b) PANI-epoksi-0,1g ZnO; c) PANI-epoksi-0,25g ZnO; d) PANI-epoksi-0,5g ZnO; ve e) PANI-epoksi-1,0g ZnO 87
Şekil 3.38. a) PANI-epoksi; b) PANI-epoksi-0,1g ZnO; c) PANI-epoksi-0,25g ZnO; d) PANI-epoksi-0,5g ZnO ve e) PANI-epoksi-1,0g ZnO ile kaplanmış L304 çelik plakaların %3,5 NaCl çözeltisine 15 gün daldırıldıktan sonraki SEM görüntüleri..... 88
Şekil 3.39. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) CeO_2 nanoparçacıkları içeren PANI-CeO2 polimerik nanokompozitlerinin SEM görüntüleri: a) saf PANI; b) PANI-0,1g CeO_2; c) PANI-0,25g CeO_2; d) PANI-0,5g CeO_2 ve e) PANI-1,0g CeO_2 89

Şekil 3.40. PANI-epoksi ve PANI-epoksi-CeO_2 nanokompozitleri ile kaplanmış çelik plakaların SEM görüntüleri: a) PANI-epoksi; b) PANI-epoksi-0,1g CeO_2; c) PANI-epoksi-0,25g CeO_2; d) PANI-epoksi-0,5g CeO_2 ve e) PANI-epoksi-1,0g CeO_2 91
Şekil 3.41. a) PANI-epoksi; b) PANI-epoksi-0,1g CeO_2; c) PANI-epoksi-0,25g CeO_2; d) PANI-epoksi-0,5g CeO_2 ve e) PANI-epoksi-1,0g CeO_2 ile kaplanmış çelik plakaların % 3,5 NaCl çözeltisine 15 gün bekletildikten sonraki SEM görüntüleri 92
Şekil 3.42. Saf PANI ve PANI-SnO_2 polimerik nanokompozitlerinin SEM görüntüleri: a) saf PANI; b) PANI-0,1g SnO_2; c) PANI-0,25g SnO_2; d) PANI-0,5g SnO_2 ve e) PANI-1,0g SnO_2 93
Şekil 3.43. PANI-epoksi ve PANI-epoksi-SnO_2 polimerik nanokompozitleri ile kaplanmış çelik plakaların SEM görüntüleri: a) PANI-epoksi; b) PANI-epoksi-0,1g SnO_2; c) PANI-epoksi-0,25g SnO_2; d) PANI-epoksi-0,5g SnO_2 ve e) PANI-epoksi-1,0g SnO_2 94
Şekil 3.44. a) PANI-epoksi; b) PANI-epoksi-0,1g SnO_2; c) PANI-epoksi-0,25g SnO_2; d) PANI-epoksi-0,5g SnO_2 ve e) PANI-epoksi-1,0g SnO_2 ile kaplanmış paslanmaz çelik plakaların % 3,5 NaCl çözeltisine 15 gün maruz kaldıktan sonraki SEM görüntüleri 96
Şekil 3.45. Kimyasal polimerizasyon yöntemiyle hazırlanan saf PANI ve PANI-WO_3 polimerik nanokompozitlerinin SEM görüntüleri: a) saf PANI; b) PANI-0,1g WO_3; c) PANI-0,25g WO_3; d) PANI-0,5g WO_3 ve e) PANI-1,0g WO_3 97
Şekil 3.46. PANI-epoksi ve PANI-epoksi-WO_3 polimerik nanokompozitleri ile kaplanmış çelik plakaların SEM görüntüleri: a) PANI-epoksi; b) PANI-epoksi-0,1g WO_3; c) PANI-epoksi-0,25g WO_3; d) PANI-epoksi-0,5g WO_3 ve e) PANI-epoksi-1,0g WO_3 98
Şekil 3.47. a) PANI-epoksi; b) PANI-epoksi-0,1g WO_3; c) PANI-epoksi-0,25g WO_3; d) PANI-epoksi-0,5g WO_3 ve e) PANI-epoksi-1,0g WO_3 ile kaplanmış L304 paslanmaz çelik plakaların % 3,5 NaCl çözeltisine 15 gün daldırdıktan sonraki SEM görüntüleri 99
Şekil 3.48. Saf PANI ve farklı miktarlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) NiO içeren PANI-NiO nanokompozitlerinin SEM görüntüleri: a) saf PANI; b) PANI-0,1g NiO; c) PANI-0,25g NiO; d) PANI-0,5g NiO ve e) PANI-1,0g NiO 100
Şekil 3.49. PANI-epoksi ve PANI-epoksi-NiO nanokompozitleri ile kaplanmış çelik plakaların SEM görüntüleri: a) PANI-epoksi; b) PANI-epoksi-0,1g NiO; c) PANI-epoksi-0,25g NiO; d) PANI-epoksi-0,5g NiO ve e) PANI-epoksi-1,0g NiO 101
Şekil 3.50. a) PANI-epoksi; b) PANI-epoksi-0,1g NiO; c) PANI-epoksi-0,25g NiO; d) PANI-epoksi-0,5g NiO ve e) PANI-epoksi-1,0g NiO ile kaplanmış AISI 304 paslanmaz çelik plakaların %3,5 NaCl çözeltisine 15 gün maruz kaldıktan sonraki SEM görüntüleri 103
Şekil 3.51. Kimyasal olarak elde edilen saf PANI ve farklı miktarlarda (sırasıyla, 0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) Fe_2O_3 nanopartikülleri içeren PANI-Fe_2O_3 kompozitlerinin SEM görüntüleri: a) saf PANI; b) PANI-0,1g Fe_2O_3; c) PANI-0,25g Fe_2O_3; d) PANI-0,5g Fe_2O_3 ve e) PANI-1,0g Fe_2O_3 104

Şekil 3.52. PANI-epoksi ve PANI-epoksi-Fe_2O_3 polimerik nanokompozitleri ile kaplanmış çelik plakaların SEM görüntüleri: a) PANI-epoksi; b) PANI-epoksi-0,1g Fe_2O_3; c) PANI-epoksi-0,25g Fe_2O_3; d) PANI-epoksi-0,5g Fe_2O_3 ve e) PANI-epoksi-1,0g Fe_2O_3 105
Şekil 3.53. a) PANI-epoksi; b) PANI-epoksi-0,1g Fe_2O_3; c) PANI-epoksi-0,25g Fe_2O_3; d) PANI-epoksi-0,5g Fe_2O_3 ve e) PANI-epoksi-1,0g Fe_2O_3 ile kaplanmış AISI 304 paslanmaz çelik plakaların %3,5 NaCl çözeltisine 15 gün batırıldıktan sonraki SEM görüntüleri 106
Şekil 3.54. Kimyasal olarak elde edilen toz haldeki saf PANI ve farklı miktarlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) Sb_2O_3 içeren PANI-Sb_2O_3 nanokompozitlerinin SEM görüntüleri: a) saf PANI; b) PANI-0,1g Sb_2O_3; c) PANI-0,25g Sb_2O_3; d) PANI-0,5g Sb_2O_3 ve e) PANI-1,0g Sb_2O_3 108
Şekil 3.55. PANI-epoksi ve PANI-epoksi-Sb_2O_3 polimerik nanokompozitleri ile kaplanmış çelik plakaların SEM görüntüleri: a) PANI-epoksi; b) PANI-epoksi-0,1g Sb_2O_3; c) PANI-epoksi-0,25g Sb_2O_3; d) PANI-epoksi-0,5g Sb_2O_3 ve e) PANI-epoksi-1,0g Sb_2O_3 109
Şekil 3.56. a) PANI-epoksi; b) PANI-epoksi-0,1g Sb_2O_3; c) PANI-epoksi-0,25g Sb_2O_3; d) PANI-epoksi-0,5g Sb_2O_3 ve e) PANI-epoksi-1,0g Sb_2O_3 ile kaplanmış AISI 304 paslanmaz çelik plakaların %3,5 NaCl çözeltisine 15 gün maruz kaldıktan sonraki SEM görüntüleri 110
Şekil 3.57. PANI-epoksi ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) metal oksit içeren PANI-epoksi-nano metal oksit polimerik kompozit ile kaplanmış L304 paslanmaz çeliğin Tafel eğrisi: a) PANI-epoksi ve PANI-epoksi-TiO_2; b) PANI-epoksi ve PANI-epoksi-ZnO; c) PANI-epoksi ve PANI-epoksi-CeO_2; d) PANI-epoksi ve PANI-epoksi-SnO_2; e) PANI-epoksi ve PANI-epoksi-WO_3; f) PANI-epoksi ve PANI-epoksi-NiO; g) PANI-epoksi ve PANI-epoksi-Fe_2O_3; h) PANI-epoksi ve PANI-epoksi-Sb_2O_3 111
Şekil 3.58. PANI-epoksi ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) metal oksit içeren PANI-epoksi-nano metal oksit polimerik kompozit ile kaplanmış paslanmaz çeliğin %3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen Nyquist eğrileri: a) PANI-epoksi ve PANI-epoksi-TiO_2; b) PANI-epoksi ve PANI-epoksi-ZnO; c) PANI-epoksi ve PANI-epoksi-CeO_2; d) PANI-epoksi ve PANI-epoksi-SnO_2; e) PANI-epoksi ve PANI-epoksi-WO_3; f) PANI-epoksi ve PANI-epoksi-NiO; g) PANI-epoksi ve PANI-epoksi-Fe_2O_3; h) PANI-epoksi ve PANI-epoksi-Sb_2O_3 116

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 2.1. Çalışma elektrotlarının kimyasal bileşimi 40
Tablo 3.1. Kimyasal olarak elde edilen saf PANI ve PANI-TiO_2 polimerik nanokompozitlerinin FTIR spektrumundaki pik pozisyonları 48
Tablo 3.2. Saf PANI ve (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) ZnO içeren PANI-ZnO nanokompozitlerinin FTIR spektrum eğrileri 49
Tablo 3.3. Saf PANI ve PANI-CeO_2 nanokompozitlerinin FTIR spektrumundaki pik pozisyonları 51
Tablo 3.4. Saf PANI ve PANI-SnO_2 nanokompozitlerinin FTIR spektrum değerleri 52
Tablo 3.5. Saf PANI ve PANI-WO_3 polimerik nanokompozitlerinin FTIR spektrum verileri 54
Tablo 3.6. Saf PANI ve PANI-NiO polimerik nanokompozitlerinin FTIR spektrumundaki pik pozisyonları 55
Tablo 3.7. Saf PANI ve PANI-Fe_2O_3 polimerik nanokompozitlerinin FTIR spektrumundaki pik pozisyonları 57
Tablo 3.8. Saf PANI ve PANI-Sb_2O_3 polimerik nanokompozitlerinin FTIR spektrumundaki pik pozisyonları 58
Tablo 3.9. PANI-epoksi ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) nano metal oksit içeren PANI-epoksi-metal oksit polimerik nanokompozit ile kaplı paslanmaz çeliğin elektrokimyasal parametreleri 115

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

θ	:	Faz Açısı
ω	:	Frekans
CR	:	Korozyon Hızı, (mpy)
Cdl	:	Çift Tabaka Kapasitansı
EA	:	Elektroda Uygulanan Anodik Gerilim, (Volt)
Ecorr	:	Korozyon Potansiyeli, (Volt)
EK	:	Elektroda Uygulanan Katodik Gerilim, (Volt)
I	:	Ölçülen Hücre Akımı, (Amper)
Icorr	:	Korozyon Akım Yoğunluğu, (Amper)
Pt	:	Platin
Rp	:	Polarizasyon Direnci, (Ohm)
Rs	:	Çözelti Direnci, (Ohm)
Z	:	Toplam Empedans
Z′	:	Reel Dirençler
Z″	:	Sanal Dirençler

Kısaltmalar

ABD	:	Amerika Birleşik Devletleri
AC	:	Alternative Current (Alternatif Akım)
APS	:	Amonyum Persülfat
DSC	:	Differential Scanning Calorimetry (Diferensiyel Tarama Kalorimetresi)
EN	:	Electrochemical Noise (Elektrokimyasal Gürültü)
EIS	:	Electrochemical Impedance Spectroscopy (Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi)
FTIR	:	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)
GMD	:	1 m2 Yüzey Alanında Meydana Gelen Kütle Kaybı
GSMH	:	Gayri Safi Milli Hasılası
HA	:	Harmonik Analiz
MPY	:	Mil Per Year (Yılda Mil)
PANI	:	Polianilin
PVB	:	Polyvinyl Butyral (Polivinil Bütiral)
SEM	:	Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskobu)
SCE	:	Doymuş Kalomel Elektrot
TEM	:	Transmission Electron Microscopy (Geçirimli Elektron Mikroskobu)
TGA	:	Thermal Gravimetric Analysis (Termogravimetrik Analiz)
ZRA	:	Zero Resistance Ammeter (Sıfır Direnç Ampermetre)

PANI-EPOKSİ VE PANI-EPOKSİ-NANO METAL OKSİT POLİMERİK KOMPOZİTLERİNİN KİMYASAL OLARAK SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ÇELİK KOROZYONUNA ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

ÖZET

Bu çalışmada, saf PANI ve PANI-nano metal oksit (TiO_2, ZnO, WO_3, SnO_2, ... gibi) polimerik kompozitleri kimyasal olarak hazırlanmıştır. Hazırlanmış olan granül halindeki polimerik nanokompozitlerin yapıları DSC, TGA, FTIR, SEM ve TEM ile karakterize edilmiştir. L304 paslanmaz çeliğin korozyondan korunması amacıyla metal yüzeyleri, epoksi olarak kullanılan Polivinil bütiral (PVB) içerisine dağıtılan PANI, PANI-nano metal oksit polimerik kompozitleri ile kaplanmıştır. Polimerik nano kompozitlerin hazırlanmasında farklı miktarlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g, 1,0g) nano metal oksit kullanılmıştır. Metal yüzeylerinde oluşan PANI-epoksi ve PANI-epoksi-nano metal oksit polimerik kompozit filmlerinin anti korozif özellikleri %3,5 NaCl çözeltisinde Tafel polarizasyon ve empedans ölçümleri ile belirlenmiştir. Ayrıca, metal yüzeylerde oluşturulan polimerik nanokompozit filmlerin morfolojisi SEM ile karakterize edilmiştir. Çelik korozyonunu önlemede, PANI-epoksi'ye göre PANI-epoksi-nano metal oksit polimerik nanokompozitlerin daha da etkili olduğu belirlenmiştir. Buna göre, polimerik nano kompozit içerisine ilave edilen nano metal oksitler polimerik kompozitin korozyon dayanımını arttırmıştır. Bu artış, kullanılan nano metal oksit miktarı arttıkça artmıştır.

Anahtar Kelimeler: Çelik, Epoksi Reçinesi, Korozyon, Polianilin, Polimerik Nanokompozitler.

SYNTHESIS AND CHARACHTERIZATION OF PANI-EPOXY AND PANI-EPOXY-NANO METAL OXIDE POLYMERIC COMPOSITES BY CHEMICALLY, AND INVESTIGATION OF EFFECT ON STEEL CORROSION

ABSTRACT

In this study, pure PANI and PANI-nano metal oxide (such as TiO_2, ZnO, WO_3, SnO_2) polymeric composites were prepared by chemical polymerization. The structures of the polymeric nanocomposites prepared as granules were characterized by DSC, TGA, FTIR, SEM and TEM. In order to protect the stainless steel L304 from corrosion, the metal surfaces were coated with PANI-nano metal oxide polymeric composites dispersed in polyvinyl butyral (PVB) as epoxy resin. In the preparation of polymeric nanocomposites, nano metal oxide was used in different amounts (0.1g, 0.25g, 0.5g, 1.0g). The anticorrosive properties of PANI-epoxy and PANI-epoxy-nano metal oxide polymeric composite films formed on metal surfaces were determined by Tafel polarization and impedance measurements in 3.5 wt% NaCl solution. In addition, morphology of polymeric nanocomposite films formed in metal surfaces was investigated by SEM. It has been determined that PANI-epoxy-nano-metal oxide polymeric nanocomposites are more effective than PANI-epoxy in preventing steel from corrosion. Accordingly to this, the nano-metal oxides added to the polymeric nanocomposite increased the corrosion resistance of the polymeric composite. The corrosion resistance increased as the amount of nano metal oxide increased.

Keywords: Steel, Epoxy Resin, Corrosion, Polyaniline, Polymeric Nanocomposites.

GİRİŞ

Korozyon, başta metal ve alaşımlar olmak üzere her cins malzemenin oksitlenme veya diğer kimyasal etkilerle aşınma durumu olup, malzemelerin içinde bulundukları ortamın etkisiyle, kimyasal veya elektrokimyasal tepkimeler sonucunda metalik özelliklerini kaybetmeleri olayına denir [1-2].

Tüm teknik metaller doğada cevher olarak adlandırılan oksitleri ve sülfürleri halinde bulunurlar ve doğada bulundukları halleri ile en düşük enerji ve en yüksek düzensizliğe sahiptirler. Metalik malzemeler denetimsiz bırakıldığında doğadaki kararlı hallerine kendiliğinden dönmeye çalışırlar. Bu dönüş olayı da korozyonun bir başka ifade şeklidir. Korozyon aynı zamanda, metalik malzemelerin çevreleri ile etkileşerek doğadaki ilkel ve kararlı hallerine dönmesidir [1].

Korozyona karşı koruma uygulamaları metalin kendi doğası ve bulunduğu ortam koşullarına göre belirlenir. Metalin korozyona karşı tamamen savunmasız olduğu koşullarda metal yüzeyinin korozif ortama karşı korunabilmesi için kaplama, boyama gibi işlemler yapılırken, metal ile çözelti ara yüzeyini çözeltiye eklenen inhibitörler yardımıyla da kısmen korumak olanaklıdır [3-5].

Son yıllarda metal yüzeyini iletken polimerlerle kaplamak oldukça ilgi çeken bir araştırma konusudur. İletken polimerler metaller ve yalıtkanlar arası bir iletkenliğe sahip polimerlerdir. Metaller ve yarı iletkenlerde doğal olarak var olmayan bazı malzeme özellikleri iletken polimerlerle kazanıldığı için iletken polimerler genellikle sentetik metal veya organik metal olarak da isimlendirilmektedir. Polimerler, ilk kullanımlarından bu yana elektriksel yalıtkanlığı iyi maddeler olarak bilinirler ve bu özelliklerinden dolayı elektriksel yalıtkanlığın arandığı kabloların kılıflanması gibi alanlarda önemli kullanım yerleri bulmuşlardır. Kolay işlenmeleri, esneklikleri, estetik görüntüleri, hafiflikleri ve kimyasal açıdan inert olmaları diğer üstün özellikleridir [6].

İletken polimerler herhangi bir katkı olmadan elektrik akımını ileten polimerlerdir. Yüksek elektrik iletkenliği ve geri dönüşümlü elektrokimyasal davranışları nedeniyle,

iletken polimerler yüksek akademik ve endüstriyel ilgi ve çeşitli alanlarda potansiyel uygulama alanları kazanmıştır [7].

Polianilin (PANI) yüksek elektrik iletkenliği, sentez kolaylığı, düşük fiyat, iyi ortam kararlığı ve potansiyel pratik uygulamaları nedeniyle tüm iletken polimerler arasında en çok tercih edilen polimer olmuştur. Çeşitli korozif ortamlarda metallerin korozyonunu önlemede polianilin yüksek performans göstermiştir [8].

İletken polimerler tek başına korozyon korumasında etkili olmakla birlikte, yapılan çalışmalar iletken polimerlerin mekanik, ısısal, fiziksel, ve elektriksel özelliğini geliştiren polimerik nanokompozit eldesi üzerinde yoğunlaşmıştır. Nanokompozitler üstün fiziksel, ısıl, ve diğer benzersiz özellikler göstererek yüksek performans uygulamalarında kullanılan malzemelerdir. Metal oksit gibi nanoparçacıklar saf polimere eklendiğinde hemen hemen bütün performans özelliklerini geliştirir. Nanoparçacıklarla güçlendirilen polimerlerin mukavemeti, iletkenliği, gaz geçirgenliği, şeffaflık ve yanmazlık gibi özellikleri iyileştirilerek, modifiye edilmemiş polimerlere göre, farklı alanlarda da polimer bazlı malzemelerin kullanılmasına olanak sağlanmıştır [9].

Kimyasal polimerizasyonla elde edilen polimerik nanokompozitler, epoksi reçine ile birleştirilerek elde edilen antikorozif kaplamalar, mükemmel tutunma, iyi mekanik ve kimyasal direnç özellikleri göstermesi nedeniyle, korozyon çalışmalarında tercih edilmektedir. Yani, epoksi reçineler iletken polimer ve polimerik nanokompozitlerin tutunma, mekanik ve bariyer özelliklerini geliştirebilir ve sonuç olarak polimerik nanokompozit kaplamaların antikorozif performansını artırabilir.

Çeşitli çalışmalar polianilin-metal oksit hibrit nanokompozit materyallerini geliştirmek için yapılmıştır [10-12]. Polianilinin elektriksel özelliğinin nano ölçekli metal oksit gibi inorganik dolgu maddelerinin ilavesi ile modifiye edilebileceği belirlenmiştir. Yapılan çalışmalarda da polianilinin elektriksel iletkenliğinin polianilin sentezinde kullanılan takviye iyonlardan etkilenebildiği rapor edilmiştir [13]. Ne yazık ki, iletken polimerlerin ince tabakası sadece kısa süre için alt-tabakanın korumasını sağlayabilir. Bu nedenle, bu demir ve onun türevleri gibi ortak metalik alt-tabakalar için pratik ve uzun vadeli korozyon direncini elde etmek için organik kaplama ve iletken polimer avantajlarını birleştirmek önemli olacaktır. Epoksi reçine esaslı birçok

kaplama sistemleri bulunmakla birlikte, bu epoksi reçine içine karıştırılmış uygun bileşik kullanılması gereklidir. Birkaç çalışmada organik-inorganik hibrid nanokompozit kaplamaların demir, alüminyum gibi metalik yüzeylerin korozyon direncini artırabildiği vurgulanmıştır [58-66].

Aynı zamanda, ZnO, TiO_2 gibi metal oksit nano-tanecikleri içeren kaplamaların metal alt-tabaka yüzeyi üzerinde düzgün pasif tabakanın oluşum olasılığı ve PANI nin düzgün dağılımından dolayı daha iyi korozyon koruma özelliklerine sahip olduğu bildirilmektedir. Bundan dolayı, PANI-metal oksit nanokompozit malzemeleri, gelişmiş anti-korozyon katkılar olarak organik kaplamalar içine eklemek, metallerin korozyon direncini arttırmaktadır. Bu çalışmada en çok kullanılan TiO_2 ve ZnO nano metal oksitlerin etkinliği dikkate alınarak, diğer metal oksitlerle (SnO_2, CeO_2, WO_3, ...) hazırlanan polimerik nano kompozitlerin korozyon korumadaki katkısının ne olabileceği üzerinde çalışarak, TiO_2 nano metal kompozitine alternatif olabilecek diğer nano metal oksit kompozitlerin belirlenmesi de, bu çalışma ile ortaya konulmuştur. Ayrıca elde edilen polimerik nano kompozitler sadece korozyon korumalarında kullanılmayıp, piller sensörler, elektronik cihazlar, süper kapasitörler gibi diğer alanlar içinde önem arz etmektedir. Bu çalışmada sentezlenen nanometal oksit katkılı polimerlerin karakterize edilmesiyle, elde edilecek olan sonuçların, bu alanlarda da kullanılmasına olanak sağlanmış olacaktır.

Bu çalışmada, endüstride yaygın olarak kullanılan çelik yüzeyi üzerine korozyon dayanımını arttırmak amaçlı, TiO_2, ZnO, WO_3, SnO_2, NiO, ... gibi nano metal oksitlerin farklı miktarları ile polianilinin kimyasal olarak polimerik nano kompozitleri hazırlanmıştır. Hazırlanan granül halindeki polimerik nanokompozitlerin yapıları Diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC), Termogravimetrik analiz (TGA), Fourier dönüşümü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi, Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile karakterize edilmiştir. L304 östenit paslanmaz çeliğinin korozyondan korunması amacıyla, metal yüzeyleri epoksi reçinesi olarak Polivinil bütiral içerisinde homojen olarak dağıtılan PANI, PANI-nano metal oksit polimerik kompozitleri ile kaplanmıştır. Metal yüzeylerine kaplanan PANI-epoksi filmleri ile PANI-epoksi-nano metal oksit polimerik kompozit filmlerinin anti-korozif özellikleri %3,5 NaCl çözeltisinde Tafel polarizasyon ölçümleri ve EIS

ölçümleri ile belirlenmiştir. Metal yüzeyine kaplanan polimerik nanokompozit filmlerin yapısı veya morfolojisi SEM ile incelenmiştir.

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Korozyon

1.1.1. Korozyon ve önemi

Genel anlamda korozyon, maddelerin, özel olarak metal ve alaşımların çevreleriyle etkileşimlerinden dolayı özelliklerinin bozulması ve ya fiziksel çözünme sonucu aşınması olarak tanımlanabilir [14,15]. Kısaca, korozyon paslanma ve zedelenme açısından düşünülmekle beraber, korozyon hasarı, örneğin, çatlama, süneklik ya da dayanım kaybı gibi nedenlerle oluşan yollarla da ortaya çıkar [16]. Tüm ülkelerde korozyon, istisnasız olarak, günlük hayatta ve sanayide sıkça kullandığımız demir, çelik, alüminyum ve bakır gibi metallerin ve altyapı tesislerin dayanıklılığını tehdit eden sessiz düşman olarak bilinir [17]. Korozyon, katı maddelerde dıştan içe doğru ilerleyen bir aşınma olduğundan dolayı, korozyon kavramı genellikle metaller için kullanılır. Metallerin çoğu su ve atmosfer etkisine dayanıklı olmayıp normal koşullar altında bile korozyona uğrayabilir. Metal korozyonu kaçınılmaz bir olay olduğu için modern toplumumuzda büyük endişe kaynağıdır [18].

Korozyonun oluşum nedeni ve şekli malzemenin kendi doğası ile birlikte çevresi ile de doğrudan ilişkilidir. Metallerin hemen hemen tümü doğada oksitleri, sülfürleri vb. gibi değişik bileşikleri halinde bulunurlar. Bütün metaller denetimsiz bırakıldığında doğadaki kendi kararlı bileşiklerine dönme eğilimi yüksektir. İşte bu ilk hallerine dönme isteği korozyon olgusunun temel yürütücü kuvvetidir [1]. Kısaca, korozyonun sonucu olarak metalik malzemeler içinde bulundukları ortamın elemanları ile reaksiyona girerek, fazla enerjisini dışarı vermesi ve doğadaki ilkel ve kararlı bileşiği haline dönme eğilimi doğal bir olaydır [19]; bu dönüş kimyasal değişime uğrayarak bozulma olayıdır. Neticede metal veya alaşımın fiziksel, kimyasal, mekanik veya elektriksel özelliği istenmeyen değişikliklere uğrar. Özetle görülebileceği gibi, korozyon doğal olarak meydana gelen olaydır.

Korozyon oluşumunu sağlayan tepkimenin türüne göre, atmosferik ve elektrolitik olmak üzere temelde iki tür korozyondan bahsedilebilir. Atmosferik korozyonda katot olarak oksit-çevre ara yüzeyi, anot olarak metal-oksit ara yüzeyi ve elektrolit olarak da iyonik iletkenlik sağlayan oksit tabakası iş görür. Elektrolitik korozyonda ise elektrokimyasal anlamda daha soy metal katot olarak, daha aktif metal ise anot olarak iş görür [20].

Metal ve alaşımlar endüstrinin vazgeçilmez temel maddeleridir. Ekonomik açıdan çok önemli olan korozyon olayı, endüstrinin her dalında kendini gösterir. Korozyon olayı, açık atmosferle, suyla ve toprakla birebir temas halinde olması kaçınılmaz olan tanklar, betonarme demirleri, depolar, korkuluklar, taşıt araçları, yer üstü ve yeraltı boru hatları, deniz altları, gemiler ve fabrikalarda kullanılan birçok makine ekipmanlarında karşımıza çıkmaktadır. Bütün bu yapılar kısa sürede servis dışı kalmakta ve büyük ekonomik kayıplara neden olmaktadır [21].



Şekil 1.1. Zamanla korozyon nedeniyle oluşan hasarlar

Korozyon çalışmalarının önemi üç kat fazladır. İlki - boru hatları, tanklar, köprüler, gemiler, deniz yapıları ve benzerlerinin aşınmasından kaynaklanan maddi kayıpların azaltılması amacını içeren ekonomidir. İkinci alan korozyon nedeniyle yıkıcı hasarlara yol açarak kullanılamaz hale gelen işletme ekipmanlarının geliştirilmiş emniyetidir. Örnek olarak basınçlı kaplar, kazanlar, zehirli malzemeler için metalik kaplar, türbin bıçakları ve rotorları, uçak parçaları ve otomotiv direksiyon mekanizmalarını söyleyebiliriz. Emniyet, nükleer enerji santralleri ve nükleer atıkların bertaraf edilmesi için ekipmanın tasarımında en önemli husustur. Üçüncüsü öncelikle metal kaynaklarına uygulanan koruma alanıdır – bu kaynaklar dünya genelinde sınırlı olup,

metal yapıların üretimi ve imalatı ile bağlantılı olan enerji ve su rezervlerine karşılık gelen kayıpları da kapsamaktadır [16].

Endüstrinin en önemli sorunlarından biri olan korozyon, her yıl endüstride milyarlarca dolarlık zarara neden oluyor. Korozyon nedeniyle ülkelerin uğradığı zararın boyutları metal kullanımının hızla arttığı ikinci dünya savaşından sonra özellikle dikkati çekmeye başlamıştır. Başlangıçta sadece malzeme kaybı olarak düşünülen korozyon olayına işçilik masrafları, nakil hatlarında oluşan korozyonun nakledilen maddelere verdiği zarar, çevre kirliliği ve ileri safhaya gelmiş korozyon sonucu kullanılamaz hale gelen ürün nedeniyle tesisin servis dışı kalması ve kullanılamaz hale gelen ürünün yenisiyle değiştirilmesi gibi kalemler hesaba katıldığında korozyon olayı çok büyük ölçekte maddi kayıplara neden olabilmektedir. Yaklaşık son 40 yıl içinde, korozyon kayıplarının ekonomiye etkisi incelendiğinde, korozyon nedeniyle meydana gelen malzeme, enerji ve emek kaybı pek çok ülkenin Gayrı Safi Milli Hasılası'nın %4-6'sını oluşturduğu ileri sürülmektedir. Türkiye'nin toplam korozyon kaybı GSMH'nın %4,36'sı, önlenebilir korozyon kaybı da %1,63'üdür. Bu açıdan bakıldığında korozyon, endüstrinin verimini azaltan, ekonomik kalkınmayı engelleyen ve milli gelirden önemli kayıplara neden olan ekonomik bir olay olarak nitelendirilmektedir [22].

1.1.2. Korozyon çeşitleri

1.1.2.1. Korozyona uğrayan yüzeyin görünümüne göre korozyon çeşitleri

Değişik ortamlarda oluşan korozyon olayları birbirinden oldukça farklılık arz etmektedir. Korozyona uğramış metalin görüntüsü de farklıdır. Başlıca korozyon türleri aşağıda sıralanmıştır.

- Genel (Üniform) korozyon,
- Çukurcuk (Oyuklanma veya Karıncalama) korozyonu,
- Galvanik veya metal çifti korozyonu,
- Aralık (Çatlak) korozyonu,
- Taneler arası korozyon,
- Seçimli (Selektif) korozyon,
- Erozyonlu veya aşınmalı korozyon,
- Stres (Gerilmeli) korozyonu,

- Grafitik korozyon,
- Yorulmalı korozyon,
- Sürtünme korozyonu,
- Filiform (İpliğimsi) korozyon,
- Kavitasyon (Oyuk hasarları),
- Kaçak akım korozyonu,
- Bakteriyel mikrobiyolojik korozyon.
- Bu korozyon çeşitleri az çok birlikte olabilir.
- Genel (homojen dağılımlı) korozyon

Genel korozyon en yaygın görülen ve en fazla madde aşınımına sebep olan elektrokimyasal korozyon türüdür. Yüzeyin her yanında ve ya belirli geniş bölgesinde kimyasal ya da elektrokimyasal tepkimenin aynı biçimde yürümesi ile metal yüzeyi aynı biçimde aşınır (Şekil 1.2.). Korozyon sonucu metal kalınlığı her noktada aynı miktarda azalır ve işe yaramaz hale gelir [23]. Homojen dağılımlı korozyonun başlıca kaynağı anodik ve katodik çevrelerin sürekli olarak yer değiştirmeleridir. Genel (homojen dağılımlı) korozyonu önlemek amacıyla, genellikle, inhibitör, katodik koruma, boyama ve kaplama işlemleri uygulanır.



Şekil 1.2. Üniform korozyonun görüntüsü

Çukurcuk (oyuklu veya karıncalama) korozyonu

Bu korozyon, genel olarak metal yüzeyinin bazı noktalarında ilave oyuk, küçük iğnemsi şekil ve delik oluşturarak, yüzeysel bir korozyonu taşımak suretiyle kendisini belli eder. Korozyon sonucu çukur gittikçe büyüyerek metalin kısa sürede delinmesine neden olur. Çukurcukların çapları çukurcukların derinlikleri kadar ya da onlardan daha küçüktür (Şekil 1.3.). Malzeme türüne ve bulunduğu korozif ortama bağlı olarak bu

çukurcukların boyutları ve sıklığı değişir. Gözle görülemeyen yüzeydeki küçük bir bölgede başlayan çukurcuk, hızla büyüyerek geniş bir girinti şeklini alır. Metal yüzeyinde şekli karıncalanma görünümünde olup, tehlikeli bir bölgesel hasardır. Çukurcuk korozyonu metal malzemelerde bozunmasına yol açması, kısa sürede yayılması ve kontrolündeki güçlükler nedeniyle çok tehlikeli bir korozyon türü olarak kabul edilir [24]. Çukurcuk korozyonu, özellikle klorür, sülfat ve brom iyonları içeren nötr ortamlarda oluşur.



Şekil 1.3. Metal yüzeyinde oluşan çukurcuk (pitting) korozyonu

Malzemelerin kullanıldıkları ortamda çukurcuk korozyonuna karşı alınabilecek bir kaç önlemler aşağıda verilmiştir:

- Korozif ortama inhibitörler eklemek,
- Katodik koruma yapmak,
- Anodik koruma yapmak,
- Klorürlü ortamların oksijen değişimini azaltmak,
- Malzemeyi boya gibi korozyona dayanıklı maddelerle kaplamak,
- Oksijen ve oksitleyici maddelerin ortamda düzenli olarak dağılımını sağlamak [15].

Galvanik veya metal çifti korozyonu

Birbirlerinden farklı potansiyellere sahip değişik türde iki metalin birbirleriyle bağlanması sonucu görülen ya da zeminin yapısındaki farklılıklardan kaynaklanan korozyon çeşididir (Şekil 1.4.). Ortamdaki malzemeden daha soy olanı katot, diğeri ise anot olarak davranır. Anot olarak davranan malzeme korozyona uğrar. Bu tip

korozyonlarda katot ya hiç korozyona uğramaz ya da çok az korozyona uğrar. Bu tip korozyona çok rastlanır [25]. Galvanik korozyonun etkinliğini belirleyen faktör ortamın iletkenliğidir. Aktif metal veya alaşım üzerinde yoğunlaşan bozunma, artan iletkenlikle hızlanır [26].



Şekil 1.4. Çok karşılaşan galvanik korozyonu

Galvanik korozyonu azaltmak için çeşitli uygulamalar yapılır. Örneğin,

- Galvanik seride birbirine yakın metaller seçilir,
- Küçük anot - büyük katot etkisinden kaçınılır,
- İki metal arasına izole flanşla elektriksel yalıtım yapılabilir,
- Her iki metale karşı anodik karakterde olan üçüncü bir metal bağlanarak katodik koruma uygulanabilir,
- Anodik parçalar kolay değiştirilebilecek biçimde tasarlanır ya da daha uzun dayanmasını sağlamak için daha kalın imal edilir,
- Sistem kapalı ise ortamın korozifliğini azaltmak için ortama inhibitör eklenebilir [25].

Aralık korozyonu

Korozif ortamdaki metal yüzeyinde bulunan yarıklar, dar aralıklar içinde ya da metal yüzeyindeki örtülmüş yerlerde şiddetli yoğunlaşması sonucu ortaya çıkan bozunma türü yerel korozyondur (Şekil 1.5.) [26]. Bu yüzden bazen fark edilmesi çok zor olur. Lokal korozyona neden olan birikintiler kum, kir, korozyon ürünleri ve diğer birikintilerdir. Bu birikintiler yüzeyi kapatır ve altında durgun ortam oluşturur. Bazı birikintiler korozyon ürünlerini geçirebilme özelliğine sahiptir [14]. Aralık korozyonu yalnız metal yüzeyinde bulunan bir çatlakta değil, metal olmayan bir malzeme ile metal yüzeyi arasında da meydana gelebilir. Bu korozyon türünün önlenmesi

amacıyla, konstrüksiyonlarda aralıkların olmadığı metal yüzeyleri tercih edilmeli veya mevcut aralıklar yalıtkan malzemelerle doldurulmalı, donanımlar sık sık denetlenmeli ve çökelekler sık sık uzaklaştırılmalı, proses sırasında asılı tanecikler (süspansiyonlar) uzaklaştırılmalı, kaplar, tam boşaltma sağlayabilecek bir tasarımda yapılmalı, keskin köşelerden ve durgun bölgelerden kaçınılmalıdır.



Şekil 1.5. Metalde çatlak korozyonunun oluşumu

Bu tür korozyonun önlenmesinde aynı ortamda çalışacak malzemelerin galvanik seriye göre seçilmeleri veya parçalar arasında iyi bir yalıtım yapılması gerekmektedir.

Taneler arası korozyon

Taneler arası korozyonu metalin yüzey açısından yerel bölgesinde başlayıp malzemenin iç kısmına doğru genişleyen ve yüzeyin başka taraflarında görülmeyen korozyon çeşididir [27]. Taneler arası korozyon, metalin kristal yapısında taneler arası sınır çizgileri boyunca meydana gelir (Şekil 1.6.). Tanecik sınırları arasında boydan boya uzayan şekilde olmak üzere korozyon dayanıklılığı az olan malzemelerde görülür. Taneler arası korozyon, gözle tespit edilemediğinden en tehlikeli korozyon türlerindendir [28]. Taneler arası korozyon, taneler arasında bulunan herhangi bir safsızlıktan, örneğin bir alasım elementinin daha fazla bulunması nedeniyle de oluşabilir. Örneğin, alüminyum içinde bulunan az miktarda demir, taneler arası korozyona sebep olabilir. Çünkü alüminyum içinde çelik çok az çözünür, bu nedenle taneler arasında birikir [25]. Taneler arası korozyonun en tipik örneği paslanmaz çeliklerde görülür. Taneler arası korozyonun oluşmaması için projelendirme, malzeme seçimi ve yapım esnasında çok titiz çalışılmalıdır.



Şekil 1.6. Taneler arası korozyona örnek

Seçimli korozyon

Seçimli korozyon alaşım içinde bulunan elementlerden birinin korozyona uğrayarak uzaklaşması sonucu oluşan korozyon olayıdır (Şekil 1.7.). Bakırın çinko ile yaptığı alaşımlarda (pirinç) görülen çinko kaybı, çinkonun bakırdan daha önce yükseltgenerek korozyona uğraması ve yüzeyi terk etmesi seçimli korozyona en güzel örnektir. Yaklaşık %70 bakır ve %30 çinkodan oluşan adi pirinç içinde Zn oranı arttıkça alaşımın seçimli korozyona dayanıklılığı azalır [29]. Korozyon sonucu alaşım yüzeyinde çinko konsantrasyonu azalır ve normal sarı renk, bakır kırmızısına dönüşür. Çok sık görülen bu olaya "çinko azalması" adı verilir. Bu tip korozyonu önlemek veya azaltmak için en uygun yol, alaşım içindeki çinko yüzdesini %15'in altında tutmaktır.



Şekil 1.7. Seçilmeli aşınmaya uğramış malzeme

Erozyonlu veya aşınmalı korozyon

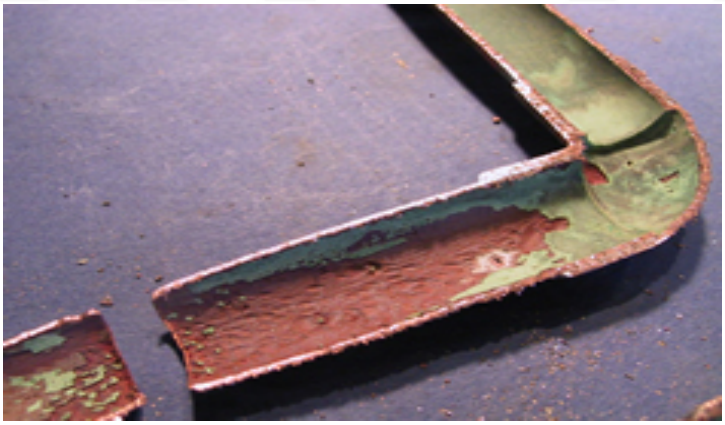
Korozif bir sıvı ile onun içine daldırılmış bir metalik malzeme arasında göreceli bir hareket olduğunda, malzeme yüzeyi birçok durumda erozyon korozyonu olarak

adlandırdığımız aşınmalı korozyona yol açan mekanik yıpranmaya maruz kalır [30]. Erozyon korozyonu gazlar, sulu çözeltiler ve organik sistemler gibi çesitli ortamlarda meydana gelir. Aşınmalı korozyon olayı daha çok hareketli akışkanların bulunduğu ekipmanlarda (borular, dirsekler, valfler, vanalar, pompalar, santrifüjler, pervaneler, karıştırıcılar, ısı değiştiriciler vb.) sık görüldüğü de söylenebilir. Bu korozyon çeşidi ancak belli koşullarda gerçekleşir ve genellikle metal yüzeylerine hızlı bir şekilde yayılır. Erozyon korozyonunun görüntüsü kendine özgü olup, hendekler, dalgalar, oluklar, yuvarlak delikler, at nalı biçimi gibi çeşitli şekillerde olanlarına da rastlanır (Şekil 1.8.). Korozyon testlerinin sabit koşullar altında yapılması, erozyon etkisi göz önüne alınmamış olması durumunda erozyon korozyonu kısa süre içinde kendini belli etmeye başlar [14]. Ortamda katı parçacıkların olması korozyon hızını daha da artırır.

Erozyon korozyonu iki tipe ayrılabilir:

1) İki fazlı veya çok fazlı akışkan sistemlerde özellikle, akışın yön değiştirmeye zorlandığı yerlerde oluşan çarpma korozyonu.

2) Isı eşanjör tüplerinin giriş ucu gibi güçlü türbülanslı alanlarda oluşan türbülanslı korozyon [30].



Şekil 1.8. Bakır borusunda oluşan erozyonlu korozyon

Erozyon korozyonunun hasarını minimuma indirmek veya önlemek için malzeme kaplanmalı, dizayn akışkanın türbülansını azaltacak şekilde yapılmalı, katodik koruma uygulanmalı, ayrıca akışkanın içinde katı taneciklerin bulunması mümkün oldukça engellenmelidir.

Stres (gerilmeli) korozyonu

Saldırgan ortamda bulunan bir metal statik çekme gerilimi altında maruz kalırsa veya bünyesinde gerilmeler taşıyorsa, bu durumda metalin çatlayarak kırılması hızlanır. Stres altında metal yüzeyinde herhangi bir çukur veya çatlak varsa korozyonun başlaması için daha uygun ortam yaratır. Normal durumlarda korozyon ürünleri metal yüzeyinde koruyucu bir kabuk oluştururken, gerilme altında oluşturamaz ve korozyon hızla devam ederek metalin o bölgede çatlamasına neden olur (Şekil 1.9.). Çatlaklar, mekanik gerilimlerin büyüklüğü ve çevresel koşulların etkinliğine bağlı olarak belli bir hızla metal malzemelerin içine doğru yürürler. Bu tip korozyona, saf metallere göre alaşımlar çok daha duyarlıdır [31]. Bu tür korozyonun önlenmesinde; gerilmenin azaltılması, ortamın saldırganlığının azaltılması ve stres korozyonuna dayanıklı malzeme kullanılması gibi faktörler önemli rol oynamaktadır.



Şekil 1.9. Stres korozyonu nedeniyle oluşan hasar

Grafitik korozyon

Grafitik korozyon olayında, özellikle aşırı saldırgan olmayan ortamlarda gri dökme demirler bazen seçimli olarak korozyona uğradığı söz konusu olabilir. Bu durumda dökme demir grafitleşmiş gibi görünür ve bıçakla hiçbir zorluk çekmeden kolayca kesilebilir. Bu tür korozyondaki gerçek olay, çelikte demirin seçimli olarak aşınması ve böylece metallik özelliğini ve dayancını kaybetmesidir. Metal yüzeyi tamamen dayancını yitirerek dış görünüşü paslanır (Şekil 1.10.). Metal malzemenin dayancını yitirme derecesi aşınmanın derinliğine bağlıdır. Grafitik korozyon genellikle yavaş ilerleyen korozyon çeşididir [14].



Şekil 1.10. Grafitik korozyonun genel görüntüsü

Yorulmalı korozyon

Yorulmalı korozyon periyodik olarak yükleme–boşaltma şeklinde dinamik yük altında çalışan metal malzemelerinde görülen tane içi bir korozyondur. Gerilim altında metal zamanla yorulur ve dayanabilecekleri gerilmeden daha küçük gerilmelerin etkisi altında kısa sürede çatlayabilirler [29]. Yorulma ile birlikte ilerleyen korozyon, metalin parçalanmasına neden olur. Yorulma olayında metal yüzeyinin büyük bir kısmı düz parlak, küçük bir kısmı ise pürüzlüdür [14]. Yorulmalı korozyon gerilmeli korozyonun özel çeşidi olarak bilinir. Bu korozyon türüne özellikle tren tekerleklerinde rastlanmaktadır (Şekil 1.11.).



Şekil 1.11. Yorulmalı korozyonun sık görüldüğü tren tekerlekleri

Yorulmalı korozyonun önlenmesinde yapılacak ilk iş, malzeme üzerindeki gerilmeyi uygun düzeye indirilmeli, korozyona daha dayanıklı malzeme kullanılmalı ya da ortam koşulları iyileştirilmelidir. Bu amaçla uygun inhibitörler veya katodik koruma düşünülebilir. Metal yüzeyi nikel, krom, çinko gibi metallerle kaplanarak da yorulmalı

korozyon süreci yavaşlatılabilir [26]. Yorulmalı korozyonun etkisinin azaltılmasında tasarım aşaması da önemlidir.

Sürtünme (kazımalı) korozyonu

Sürtünme korozyonu sürekli birbirine değen, bir yük veya basınç altında bulunan iki malzeme yüzeyi arasında sürtünme ve titreşim ile meydana gelen aşınmaya denir. Aşınma sonucu metal yüzeyin üzerinde korozyon ürünleri ile çevrilmiş oluklar ve çukurcuklar oluşur. Sürtünme korozyonu metalleri parçalayarak, oksit parçacıkları oluşturarak çok zarar verir. Ayrıca bu tür korozyon sonucu malzemelerin birbirleriyle olan bağlanması gevşer ve korozyon hızla ilerler.

Sürtünme korozyonu kuru havada olduğu için civatalı parçalarda, makine kısımlarında sık görülür. Demiryolları raylarında civata ile birbirlerine bağlanmış kısımlardaki aşınma sürtünme korozyonuna tipik bir örnektir (Şekil 1.12.).



Şekil 1.12. Demiryollarında meydana gelen sürtünme korozyonu

Sürtünme korozyonu çeşitli yöntemlerle önlenebilir. Örneğin, parçalar arasına sağlamlığı yüksek, viskozitesi küçük yağlar ve gresler sürerek, farklı sertliğe sahip parçaları eşleyerek, yüzeyi fosfat kaplamayla kaplayarak aşınma önlenebilir.

Filiform (ipliğimsi) korozyon

Filiform korozyonu metal yüzeyinde bulunan boya veya kaplama tabakası altında yürüyen iplik biçimindeki bir korozyon olayıdır. Koruyucu kaplamaların altında oluştuğu için film altı korozyonu da denir. Aşınma kaplamanın zayıf bir noktasından

başlar. İplik biçimindeki korozyonlar kabuk (birikinti) altının rutubetli olduğu ve film altının yeterince oksijen almadığı durumlarda gerçekleşir. Kabuğun altı anot olarak korozyona uğrarken, kabuk çevresi katot olarak korunur [32]. Bu korozyon türü altın, gümüş, emaye, lak ve kauçukla kaplanmış çelik ve alüminyum gibi metal yüzeylerinde gözlenmiş kırmızı kahverengi saç telleri biçiminde olup, bu metallerin metalik özelliklerini değiştirmez, sadece yüzeyin dış görünümünü etkiler (Şekil 1.13.).



Şekil 1.13. Filiform korozyonunun verdiği hasar

Filiform korozyonunun oluşması veya yayılmasını önlemek amacıyla, emaye, lak gibi kaplamalar içine korozyon inhibitörleri katılır.

Kavitasyon (oyuk hasarları)

Kavitasyon korozyonu erozyon korozyonunun özel türü olup, hızlı akan sıvıların içinde hidrolik türbünler, pompa kanatları ve gemi pervaneleri gibi metal malzemelerin yüzeyine yakın bölümlerinde oluşan alçak basınç kabarcıklarının büyümesi ve patlaması ile meydana gelir [33]. Kavitasyonda hem ortam, hem de korozyona uğrayan malzeme hareketlidir. Kavitasyon döngüsel olarak tekrarlanır ve her döngüde metal çözünerek kavitasyon korozyonunu oluşturur. Bu tür korozyona uğrayan yüzeylerin görünümü oyukları sık, kaba ve deliklidir (Şekil 1.14.). Kavitasyon korozyonunun çukurcuk korozyonundan farkı metal yüzeyinin pürüzsüz olmasıdır.



Şekil 1.14. Oyuk hasarlarının oluştuğu bölgeler

Oyuk hasarını azaltacak bazı özel teknikler mevcuttur. Aşınmaya dayanıklı malzeme seçilerek, sıvı akımında basınç farkını minimuma indirerek, yüzeyleri özenle kauçuk ve plastik gibi esnek gereçlerle kaplayarak, katodik koruma uygulayarak oyuk hasarı önlenebilir [14].

Kaçak akım korozyonu

Doğru akım ile çalışan raylı taşıt araçları, yüksek voltajlı elektrik hatları ve kaynak makineleri zemin içine kaçak akım yayarak, çevrede bulunan metalik yapılara girer ve korozyona neden olur [28]. Kaçak akım korozyonu yeraltı ve sualtı yapılarında sıkça rastlanır (Şekil 1.15.).



Şekil 1.15. Kaçak akım korozyonu

Bu tip korozyonu önlemek için kaçak akımların yapıya girmesi önlenir, kaçak akım etkisi altında kalan bölgelere direnç konularak, kaçak akımların bu metal yoluyla taşınması sağlanır.

Bakteriyel mikrobiyolojik korozyon

Mikrobiyolojik korozyon yeraltı ile tuzlu veya tatlı sularda yaşayan bazı mikroorganizmalar, mikroplar, bakteriler ve mantarlar gibi canlı organizmaların elektron akımı üretmeleri sonucunda meydana gelen korozyon türüdür [27]. Mikroorganizmanın gelişmesi sürecinde asitler ve sülfürler gibi bileşenler oluşturup, korozyon hızını artırır (Şekil 1.16.). Mikrobiyolojik etkiden kaynaklanan korozyonun modern endüstriyel sistemler için ciddi bir sorun olduğunun farkına son 30 yılda varılmıştır. Bu tür korozyon özellikle enerji ve petrol sanayisinde, mikrobiyolojik korozyondan kaynaklanan yangın problemleri gibi zaman zaman ciddi hasarlarla sonuçlanan birçok probleme yol açmaktadır [34]. Bakteriyel mikrobiyolojik korozyon metal ve yapı malzemelerine olan korozyon zararlarının yaklaşık % 20'sini oluşturmaktadır.



Şekil 1.16. Bakteriyel mikrobiyolojik korozyonuna uğramış boru

1.1.2.2. Bulunan ortama bağlı olarak korozyon çeşitleri

Korozyonu gerçekleştiği ortama göre sınıflandırmak olanaklıdır. Bunlar aşağıda sıralanmıştır.

- Atmosfer korozyonu
- Su korozyonu
- Toprak korozyonu

Atmosferik korozyon

Atmosferik korozyon çok sık rastlanan bir korozyon türü olup, çeşitli coğrafik bölgeler ve yerel koşullara göre değişir. Atmosferik korozyon, atmosfere ve içerdiği kirliliklere maruz kalan malzemenin korozyona uğraması veya yıpranmasıdır. Yapılan araştırmalara göre metalik yapıların yaklaşık % 80'inin (direkler, köprüler, korkuluklar, demiryolları, depolar, çatı örtüleri, her çeşit taşıt araçları gibi birçok çelik yapılar) sürekli olarak atmosferik etki altında kaldığı söylenebilir [33].

Atmosfer korozyonunu önlemek amacıyla, projenin tasarımı aşamasından başlanarak malzeme seçiminde, yüzey temizliği ve boya cinsinin belirlenmesinde, inhibitörler kullanmada bilimsel önlemler alınarak yapı ömrü istenildiği kadar artırılabilmektedir.

Su korozyonu

Atmosferik aşınmadan sonra korozyon sorunlarının en fazla karşılaşıldığı ortam su ortamlarındaki korozyondur. Suya kısmen veya tamamen daldırılmış metal malzemeler termodinamik kararsızlığından dolayı korozyona uğrama eğilimi gösterirler. Deniz yapılarını korozyondan korumanın en etkin yolu katodik korumadır. Ancak üst yüzey kaplamaları kullanmadan geniş yüzeylerin bu yolla korunması ekonomik değildir.

Toprak korozyonu

Birçok metal yapı çeşitli amaçlarla toprak içinde bulunur. Yeraltında gömülü çelik boru veya kurşun kablolar farklı su ve oksijen içeren toprak arasından geçtikleri zaman, toprağın tanecik büyüklüğü ve bileşimi bir noktadan diğer noktaya değişerek çelik yüzeylerde oluşturan diferansiyel havalandırma hücreleri nedeniyle boru ve kablo kılıflarının korozyona uğradıkları görülmüştür [14]. Düşük dirençli topraklarda şiddetli aşınma görülebilir. Metal yapı ile toprak arasında koruyucu bir kaplama yaparak, metal yapıya katodik koruma uygulayarak toprak altında gömülü metal yapılardaki aşınma yavaşlatılır veya azaltılır.

1.1.3. Korozyona etki eden faktörler

Korozyona birçok çevresel parametreler etki eder. Aşağıda en önemli parametreler üzerinde kısa bilgiler verilmiştir.

Ortam etkisi: Metallerin korozyona uğrama hızı büyük ölçüde bulunduğu ortama bağlı olup, iklim bölgelerindeki koşullara göre meydana gelebilecek aşınmanın şiddeti değişebilir. Korozyonu başlatıcı ve hızlandırıcı en büyük etkenler ortamdaki nemlilik, asitlik ve bazlık durumu, oksijen veya suyun ortam tarafından geçirilebilme yeteneği, kaçak akımlar ve çeşitli bakteriler, fabrikalardan ve taşıtlardan çıkan duman, is, toz ve atık gazlardır [35].

Sıcaklık etkisi: Sıcaklık korozyon reaksiyonlarında farklı biçimde etkin olan önemli parametrelerden biri sayılır. Ortam sıcaklığının artması iyon hareketini arttırarak korozyon tepkimelerinin hızını etkiler. Yüksek sıcaklıklarda korozyon tepkimelerinin daha hızlı olduğundan dolayı korozyon ürünlerinin doğası daha sakıncalıdır [14]. Ayrıca, sıcaklık düşük olduğu sürece metal yüzeyindeki elektrolit tabakasının kuruması gecikeceğinden korozyon devam edecektir. Bu nedenle sıcaklığın düşük olduğu kuzey bölgelerdeki korozyon hızı, güney bölgelere göre daha fazladır [35].

Malzeme seçiminin etkisi: Birbiriyle potansiyel farkı bulunan metallerin bir arada kullanılması da aşınmaya neden olan etkenlerden biridir. Bilindiği gibi, değişik metallerin aynı ortamdaki davranışları oldukça farklıdır. Örneğin, çelik saçtan yapılan panoların üzerine konulan paslanmaz çelik cıvata ve contalar bulundukları bölgede galvanik korozyona sebep olmaktadır. Bu yüzden kullanılacağı ortam ve koşullara göre uygun yapı malzemesi belirleyerek seçmek çok önemlidir. Doğru seçilmeyen malzeme korozyonu önlemede büyük sorunlar yaratır [1].

Sistem tasarımı: Tasarım aşamasında gereken önlemler dikkate alınmadığı takdirde, aşınmayı azaltmak amacıyla yapılacak uygulamaların korozyon korumadaki etkisi başarısız olur. Korozif malzemelerin depolandığı sistemlerde korozif ortamın oluşmasını engellemeye yönelik basit tasarımlar uygulanmalıdır [2]. Kaynak yapılırken perçinlerin asıl malzemeden daha soy olmaları, kaynak ve lehimlerin üzeri yapışkan maddelerle kapatılarak dış ortama yalıtılmalı, ayrıca arasında sıvı birikintisine sebep olabilecek dar aralıklardan kaçınılmalıdır [1].

1.1.4. Korozyonun neden olduğu kayıplar

Korozyon ürünlerinin neden olduğu ekonomik kayıplar doğrudan ve dolaylı giderler olarak ikiye ayrılır.

Doğrudan kayıplar, sarf edilen emek dahil paslanmış yapıların ve makinelerin veya kondansatör tüpleri, susturucular, boru hatları ve metal çatı kaplaması gibi parçalarının değiştirilmesiyle ilgili maliyetleri kapsar.

Dolaylı kayıpların değerlendirilmesi daha zordur. Dolaylı kayıp örnekleri aşağıdaki gibidir:

1) Tesisin servis dışı kalması: Korozyon sonucu meydana gelen arızanın tamiri için geçen süre içinde tesis devre dışı kalarak üretim duracaktır. Örneğin bir doğal gaz borusunun veya ana su borusunun korozyon sebebiyle bir kaç gün devre dışı kalması ile meydana gelen kayıplar hesap edilemeyecek kadar büyüktür.
2) Ürün kaybı: Tamir yapılana kadar aşınmış boru sistemi nedeniyle yağ, gaz ya da su kayıpları meydana gelir. Bir depo, tank veya boru hattı korozyon sonucunda delinebilir, antifriz aşınmış oto radyatör ile kaybedilebilir veya korozyona uğramış borudaki gaz sızıntısı bir binanın bodrum katına sızarak patlamaya neden olabilir [16].
3) Verimlilik kaybı: Bu kayıp biriken korozyon ürünlerinden kaynaklanan ısı transferinin azalması veya pompalama kapasitesinin arttırılmasını gerektiren paslanmış boruların tıkanması nedeniyle oluşabilir. Yanma gazlar ve kondansatörler tarafından sürekli olarak aşınan piston halkalarının ve silindir duvarlarının olduğu otomobillerin içten yanmalı motorları da bir başka örnek olarak verilmektedir.
4) Ürün kirliliği: Çözünen korozyon ürünleri elde edilen kimyasal madde özellikle gıda, ilaç ve sabun içine karışarak kirlenmesine ve kalitesinin bozulmasına sebep olur. Bakır boruların veya pirinç ekipmanının hafif aşınmasıyla alınan bakırın küçük miktarı, sabun grubunun tamamına zarar verebilir. Bakır tuzları sabunların bozulmasını hızlandırır ve kullanımdan önce saklanabilecek zamanı kısaltır. Metallerin kalıntıları benzer şekilde boyaların rengini değiştirebilir [16].
5) Aşırı tasarım: Bu faktör reaksiyon kapları, kazanlar, kondensatör tüpleri, yağ-su emme çubukları, gömülü boru hatları, su depoları ve deniz yapılarının tasarımında

yaygındır. Korozyon hızının bilinmediğinden veya korozyon kontrol yöntemlerinin belirsiz olduğundan, malzeme genellikle akla yatkın ömrü sağlamak için gereken normal çalışma basıncı veya uygulanan gerilmelere göre çoğu zaman daha ağır tasarlanmıştır. Yeterli korozyon bilgisi ile daha güvenilir ekipman ömrü tahminleri yapılabilir ve malzeme ile işçilik açısından tasarım basitleştirilebilir. Aşırı tasarımın tipik bir örneği, eskisinden daha az yaygın, gömülü petrol boruları döşemektedir [16].

6) Kaplama masrafları: Metalleri korozyondan korumak amacıyla kullanılan boyalar, kalay ve çinko ile yapılan kaplamaların büyük bir kısmı da korozyon kaybı olarak kabul edilir.

1.1.5. Korozyona karşı koruma yöntemleri

Korozyonun önlenmesi için uygulanabilecek birçok yöntem vardır. Korozyon kayıplarını mümkün oldukça azaltmak amacıyla aşağıdaki verilen çeşitli yöntemler geliştirilmiştir:

a. Kimyasal yöntemler

- Malzeme seçimi
- Ortamın korozifliğinin azaltılması
- Doğru tasarım
- Korozif bileşenlerin ortamdan uzaklaştırılması

b. Elektrokimyasal yöntemler

- Katodik koruma (metal yüzeyini katodik düzeyde tutarak çözünmesini önleme)
- Anodik koruma (metalin potansiyelini korozyon potansiyeline göre daha anodik değerde tutarak korozyon hızını azaltma)

c. Koruyucu kaplamalar

- Malzemeyi uygun kaplamayla korumak
- Organik maddelerle kaplama (boya)
- İnorganik kaplama
- İnhibitörler

1.2. İnhibitörler

Korozyonu önlemek, azaltmak ya da kontrol etmek amacıyla, korozif ortama eklenen katı veya sıvı maddelere inhibitör adı verilir. Korozyon inhibitörleri ortamla metal

arasında molekül kalınlığında yalıtkan film oluşturup, anotta iyon değişimini, katotta ise elektron değişimini engelleyerek metal ve alaşımları korozyondan korur [36]. Korozyon inhibitörleri soğutma sistemleri, arıtma birimleri, temizleme maddeleri, boru hatları, kimyasal işlemler, yağ ve gaz üretim birimleri gibi pek çok sistemlerde kullanılır.

İnhibitörler yapılarına göre ikiye ayrılır:

1. Organik inhibitörler
2. İnorganik inhibitörler

Etki mekanizmalarına göre ise üçe ayrılır:

1. Anodik inhibitörler
2. Katodik inhibitörler
3. Karma inhibitörler

Yüzeyde oluşturduğu bileşiklere göre de üçe ayrılır:

1. Pasifleştirici
2. Buhar fazı inhibitörleri
3. Çökelek oluşturmak süretiyle inhibitör etkisi gösterenler

1.2.1. Organik inhibitörler

Korozyonu tamamen önlemek olanaklı değilse de, bazı yöntemlerle yavaşlatmak mümkün [14]. Bu yöntemlerden biri de organik kaplamalardır.

Organik kaplamalar, agresif ortamlarda metalik malzemelerin korozyona karşı korunmasında uzun yıllar boyunca yaygın olarak kullanılmıştır ve birinci derece önem taşımıştır. Hassas metallerin korunmasında uygun kaplama seçimi önemlidir. Korozyon korumasında kullanılan organik boya kaplamaların üç tipi mevcuttur: Elektrokimyasal Aktif kaplamalar, Kurban Anot kaplamalar ve Bariyer kaplamalar [37]. Elektrokimyasal Aktif kaplamalar, metal parçaların yüzeyi üzerinde gözenekli olmayan güçlü oksit film oluşturan ve oksijensiz ortamlarda bile pasifliği sağlayan, kromat bileşikleri gibi önleyici pigmentler içerirler [38]. Ancak, kromat içeren kaplamaların insan sağlığı kadar, çevre üzerindeki olumsuz etkileri nedeniyle, kullanımı çok fazla tercih edilmemektedir. Bundan dolayı, çevre ve insan sağlığına

zararlı olan kromat kaplamalara umut verici alternatif bir yöntem olarak, iletken polimer kaplamalar önerilmektedir [39,40].

İnhibitör olarak kullanılan organik bileşikler, ortama belli miktarda ilave edilmek suretiyle korozyon hızını azaltmaktadır. Metal yüzeyini organik boyalar ile kaplayarak iletken ortamla bağlantısını kesmek, birçok teknik metal ve alaşımları korozyona karşı korumak için uygulanan en yaygın yollardan biridir. Organik inhibitör kullanımı sulu ortam korozyonunun önlenmesinde de oldukça yaygındır. Yapılan çalışmalarda, azot, oksijen, kükürt, fosfor gibi hetero atom ve pi bağları içeren organik bileşiklerin inhibisyon etkisinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu bileşikler metal yüzeyine adsorplanarak, korozyon oluşumunu önlemektedirler.

1.3. Korozyon Hızını Belirleme Yöntemleri

Korozyon hızı, metalin yüzeyinin maruz kaldığı alan boyunca eşit olarak korozyona uğraması durumunda kalınlık veya ağırlık kaybı açısından en iyi şekilde ifade edilir. Kısaca, korozyon hızı belirli bir ortamdaki metallerin birim zamandaki birim yüzey başına kütle kaybı ve kalınlık azalması olarak tanımlanır. Korozyon sonucunda metal kalınlığında, bir yılda meydana gelen azalma, mm/yıl veya mil/yıl (MPY), metalin yüzeyinin 1 m^2'sinde meydana gelen kütle kaybı, g/m^2 (GMD) olarak verilir. Metal veya alaşımların korozyona uğraması, iletken ortamda çözünmesi demektir [23]. Korozyon hızı çevresel koşullara, metalin türü ve durumuna bağlı olup, doğrudan ölçülmesi olanaksızdır. Herhangi bir metalin korozyon hızı değişik ve dolaylı yöntemlerle bulunabilir [1]. Pek çok korozyon elektrokimyasal ortamda meydana geldiğinden, korozyon hızını son yıllarda gelişen elektrokimyasal yöntemlerle kısa zamanda ölçmek mümkündür. Korozyon hızı korozif ortamda bulunan metalin kütle kaybının ölçülmesi, gaz ölçüm metodu, Tafel ekstrapolasyonu yöntemi, katodik polarizasyon eğrilerinde Tafel bölgelerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu, Lineer polarizasyon direnci yöntemi, Alternatif akım empedans ölçme yöntemi (elektrokimyasal impedans spektroskopisi), harmonik analiz (HA), elektrokimyasal gürültü (EN) ve sıfır direnç ampermetre (ZRA (zero resistance ammeter)) gibi yöntemlerle belirlenir.

1.3.1. Tafel ekstrapolasyonu yöntemi

Sanayide en çok tercih edilen yöntemlerden biri olan Tafel ekstrapolasyonu yönteminin avantajı, çok düşük korozyon hızını kısa sürede belirlemesi ve denetlemesinin mümkün olmasıdır [41]. Korozyon metal ve çözelti arasında iki elektrokimyasal, biri metalin çözünmesi ile oluşan anodik, diğeri ise çözelti ortamında bulunan oksijen veya hidrojen indirgenmesiyle oluşan katodik tepkimelerin dengeye gelmesiyle oluşur. Anodik tepkime sonucu açığa çıkan elektronlar katodik reaksiyonda indirgenmede kullanılır [42]. Böylece, korozyona uğrayan metalin anot ve katot yüzeyindeki akım ölçülerek korozyon hızı belirlenir.

Tafel polarizasyon yönteminde akım-potansiyel ölçümü de vardır. Korozyon potansiyeli genellikle anodik ve katodik reaksiyonların Tafel analizine uygun şartlarda devam ettiği Tafel bölgesindedir. Dolayısıyla, hem katodik, hem de anodik reaksiyonların Tafel polarizasyon eğrileri korozyon potansiyelinden uzaktaki potansiyellerde belirlenir. Korozyon olaylarında anodik ve katodik Tafel bölgeleri bir arada elde edilmediği zaman sadece birinin korozyon potansiyeline, ekstrapolasyonu ile de korozyon hızı bulunabilir. Korozyona uğramış metal için anodik ve katodik yönde ölçüm alınarak, logaritmik akım yoğunluğu-potansiyel eğrileri deneysel olarak belirlenir [43]. Anodik ve katodik Tafel eğrilerinin çizgisel kısımları uzatılarak kesim noktalarından o sistem için korozyon potansiyel değeri Ecorr ve ona karşılık gelen Icorr korozyon akımı Şekil 1.17'de gösterilmiştir. Anodik ve katodik Tafel eşitlikleri Stern-Geary eşitliği ile birleştirildiğinde asağıdaki eşitlik elde edilir:

$$I=I_{CORR}\{\exp[2{,}303(E_A-E_{CORR})] - \exp[2{,}303(E_K-E_{CORR})]\} \quad (1.1)$$

Burada;

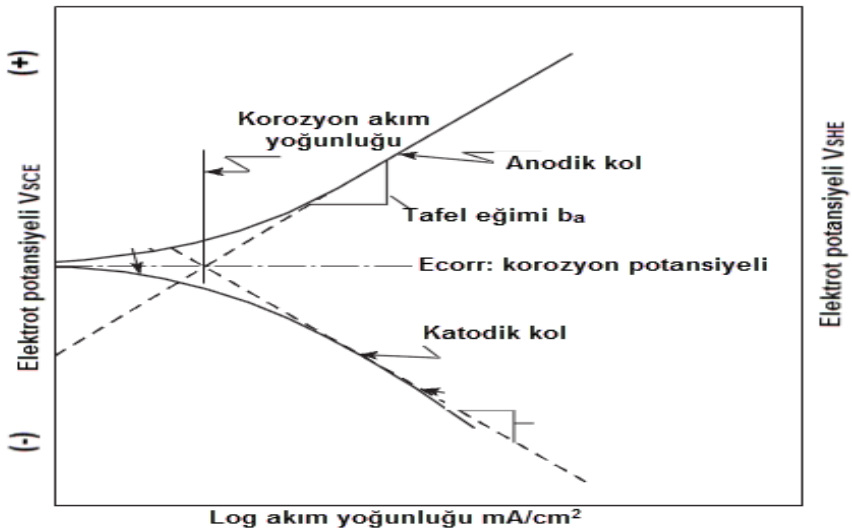
I - Ölçülen hücre akımı (amper)

I_{CORR} - Korozyon akımı, korozyon hızının bir ölçüsü (amper)

E_{CORR} - Korozyon potansiyeli (volt)

E_A - Elektroda uygulanan anodik gerilim (volt)

E_K - Elektroda uygulanan katodik gerilim (volt) [25].

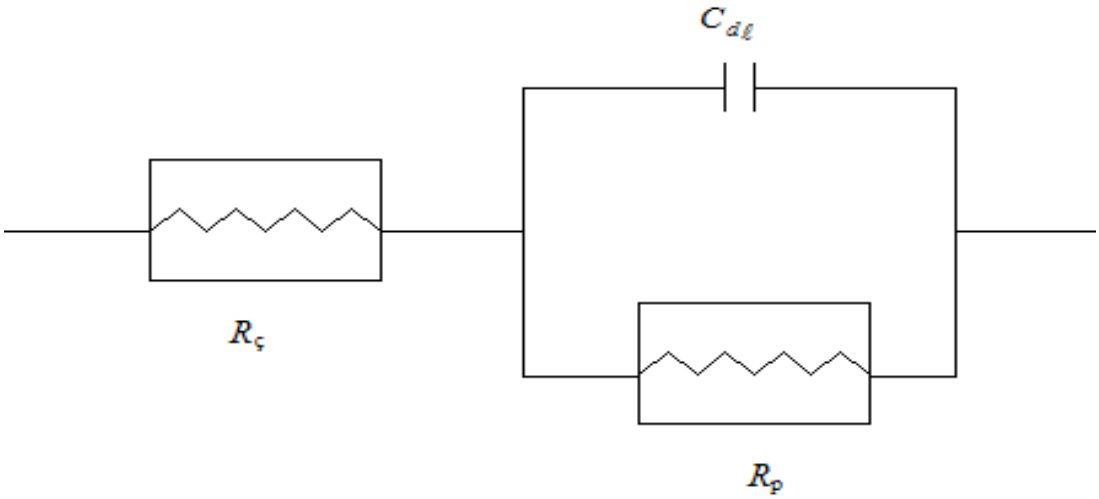


Şekil 1.17. Anodik ve katodik Tafel polarizasyon eğrileri

1.3.2. Alternatif akım empedans ölçme yöntemi

Son bir kaç yıldır hemen hemen her sektörde yaygın kullanılan korozyon hızı belirleme yöntemlerinden biri de elektrodun yüzey yapısını bozmayan elektrokimyasal impedans spektroskopi tekniğidir. Diğer yöntemlere göre, EIS yöntemi yüksek dirençli ortamlarda bile ölçüm alabilir [44]. Bu teknik, korozyon ve yüzey işlemleri, pil testleri, biyolojik ve fotoelektrik etkileri de dahil olmak üzere çok çeşitli elektrokimyasal olayları araştırmak için uygulanabilir. Alternatif akım empedans ölçme tekniği metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan çift tabakanın uygulanan alternatif akım ile empedansının ölçülmesine dayanmaktadır [1]. Bu yöntem korozyon hızını belirlemekle beraber, kaplamaların korozyon direnci, yüzeyde oluşan pasif tabakayı incelemede, malzeme seçiminde, yarı iletkenlerde fotovoltatik çalışmalarda, dielektrik ölçümleri almada, elektro-organik sentezde adsorpsiyon ve desorpsiyon mekanizmalarında da kullanılmaktadır [45].

Bu yöntemde çift tabaka kapasitesi ve metal/çözelti ara yüzeyinin elektriksel eşdeğer devresinden yararlanılarak polarizasyon direnci belirlenir (Şekil 2.18.). Bulunan polarizasyon direnci (Rp) değeri Stern-Geary eşitliğinde yerine konularak, korozyon hızı hesaplanır.



Şekil 1.18. Çift tabaka kapasitesi ve metal/çözelti ara yüzeyinin elektriksel eşdeğer devresi

Metal/çözelti ara yüzeyini temsil ettiği varsayılan elektriksel eşdeğer devrenin direnç eşdeğerini Denklem (1.2) ile hesaplanabilir. Bu eşitliğe göre çözelti direnci (Rs) dışında kalan direnç değeri iki kısımdan: reel direnç ve sanal dirençtir. Reel direnç akımın geçiş yolundaki direnci temsil eder, sanal direnç ise kapasitörün yük biriktirmesi karşılığı oluşur ve alternatif akım frekansına bağlıdır.

$$Z = Rs + \frac{Rp}{1+(\omega C_{dl} R_p)^2} - j\frac{\omega C_{dl} R_p^{\,2}}{1+(\omega C_{dl} R_p)^2} \quad (1.2)$$

Frekansın sıfıra yakın olduğu şartlarda eşdeğer direnç, eşdeğer devrede polarizasyon direnci olan Rp ile çözelti direncinin toplamına, frekansın sonsuz büyük olduğu şartlarda ise eşdeğer direnç çözelti direncine eşittir.

$$Rs + Rp = \lim Z_{\omega \to 0}$$

$$Rs = \lim Z_{\omega \to \infty}$$

Çözelti direnci de reel direnci içinde gösterilerek, reel ve sanal dirençler, sırasıyla, Z' ve Z'' ile işaretlenir ve Eşitlik (1.3), (1.4) ile yazılabilir.

$$Z' = Rs + \frac{Rp}{1+(\omega C_{dl} R_p)^2} \quad (1.3)$$

$$Z'' = -\frac{\omega C_{dl} R_p^{\,2}}{1+(\omega C_{dl} R_p)^2} \quad (1.4)$$

Empedans sonuçları için kullanılan çeşitli eğrilerden Nyquist ve Bode çizimleri korozyon çalışmalarında çok tercih edilir [1]. Nyquist diyagramı sanal direnç ile reel direncin birbirlerine karşı değişimini gösterir. Sanal direnç kapasitörle ilgili olup, gerçekte üzerinden akım geçmeyen ama alternatif akım geçen devrede geçiyormuş gibi bir etki sonucu oluşan ve doğal olarak kapasitörün kapasitesi ile ilgili olan dirençtir. Sanal direncin en büyük tepe noktasındaki frekans ve polarizasyon direnci yardımıyla kapasitörün biriktirdiği yük belirlenebilir. Nyquist diyagramlarının tüm frekans, özellikle yüksek ve düşük frekans bölgelerindeki değişimini değerlendirilmek üzere, toplam impedans (Z) ile faz açısının (θ) frekansla değişiminin gösteren Bode diyagramlarından yararlanılır.

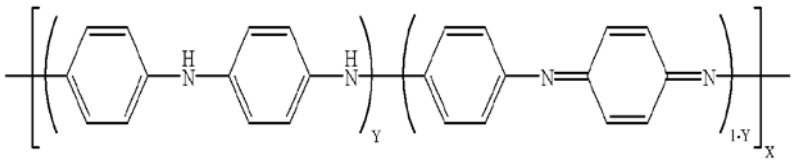
1.4. İletken Polimerler

İletken polimerler polimerlerin yeni ve önemli sınıfıdır. İletken polimerler şarj edilebilir piller, yarı iletken çipler, elektrokromik görüntüler, elektrokataliz, elektrokimyasal kapasitörler ve sensörler, mikrodalga görüntüleme teknikleri, ayrıca aktif korozyon koruma gibi geniş uygulama alanlarında yararlı olabilen hem kimyasal hem elektrokimyasal sentezin korozyon kararlılığı, mekaniksel dayanımı, elektriksel iletkenliği, elektrik, optik ve biyolojik özelliklerinden dolayı son birkaç on yıldır yüksek akademik ve endüstriyel ilgi kazanmıştır. İletken polimerler, mekanik özellikleri ile metallere, elektronik ve optik özellikleri ile yarı iletkenlere ve işlenme özellikleri ile polimerlere benzemektedir. Antikorozif kaplamaları olarak iletken polimerlerin metal yüzeyi üzerine denetimli bir biçimde istenilen kalınlıkta oluşturarak uygulanması çok fazla araştırılmıştır. İletken polimerler yapısının ve elektriksel iletkenliğinin korozyon koruma performansı üzerinde güçlü bir şekilde etkili olduğunu kanıtlamıştır. İletken polimerlerin çelikler, diğer metaller ve alaşımları üzerinde antikorozif kaplamalar olarak kullanılması, sadece agresif reaktiflerin metal yüzeyine girmesini önlemek için bariyer tabakası gibi davranmaz, aynı zamanda da bazı çeşit elektrokimyasal pasifleştirici anodik ve katodik koruma etkilerini sunabilirler [8]. İletken polimerlerin anodik koruması, polimer filminin metal gerilimini stabilize ederek, metal geriliminin pasiflik bölgesinde kalmasına yardım etmesiyle açıklanmaktadır. Bu polimerler, iyi stabilitesi ve kontrol edilebilir kalınlığı nedeniyle organik-inorganik hibrit malzemeler hazırlamak için kullanılırlar ve inorganik malzemelerle kolayca birleşebilirler [46]. Günümüzde korozyona karşı kullanılan

başlıca iletken polimerler arasında, polianilin, polipirol, politiyofen, polifuran gibi çok sayıda polimerin bazılarının toz, süspansiyon film veya levhalar halinde ticari üretimi yapılmaktadır. Bu polimerlerin monomerleri de korozyona karşı inhibitör etkili maddelerdir.

1.4.1. Polianilin

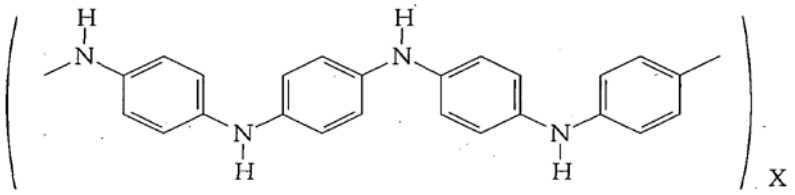
İletken polimerler arasında, polianilin iyi redoks tersinirliği, sentez kolaylılığı, monomerinin düşük fiyatı, esnekliği, düşük özgül kütlesi, yüksek elektriksel iletkenliği (p-tip yarı iletken), fotovoltatik ve dielektrik özellikleri, optik özelliği ve potansiyelle hızlı renk değişikliği nedeniyle umut verici aktif polimerdir. Buna ek olarak, polimer toksik değildir, agresif kimyasal ortamlarda kararlıdır, yüksek termal kararlılığa ve düşük üretim maliyetine sahiptir. Mükemmel çevresel kararlılığı ve kolay imalatından dolayı PANI elektrokromik cihazlar, şarjedilebilir piller, güneş pilleri, ışık yayan diyotlar, sensörler ve elektromanyetik arayüzey korumada yaygın kullanılır. Ayrıca, polianilin pi elektronlarının büyük ölçüde bulunması nedeniyle farklı aşındırıcı ortamlarda çeşitli metallerin korozyondan korunması için yüksek antikorozyon performansa sahip kaplama ve çok etkili korozyon inhibitörleri olarak dikkat çekmiştir. PANI'nin protonasyonu, proton giderme ve çeşitli fiziko-kimyasal özellikleri, -NH- grubunun varlığına bağlı olarak söylenebilir. PANI'nin genel yapısı Şekil 1.19'de gösterilebilir.



Şekil 1.19. PANI'nin genel yapısı

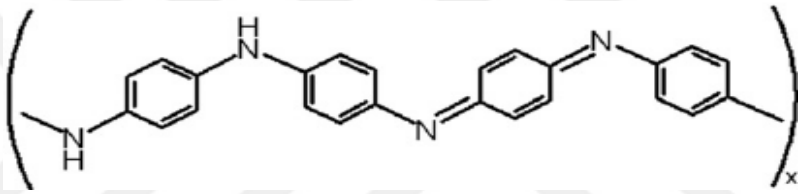
Polianilinin, moleküler düzeyde üç farklı izole edilebilir oksidasyon durumunda mevcut olabileceği bulunmuştur. Bunlar lökoemeraldin oksidasyon hali, emeraldin oksidasyon durumu ve pernigranilin oksidasyon halidir. Diğer oksidasyon durumları, bu oksidasyon durumlarının fiziksel olarak karışımı sonucudur.

i. Lökoemeraldin baz (beyaz/berrak ve renksiz (C_6H_4NH)n): katkılı olmayan polianilinin tamamen indirgenmiş hali. Aşağıda gösterildiği gibi yalnızca azaltılmış birimlerden oluşur:



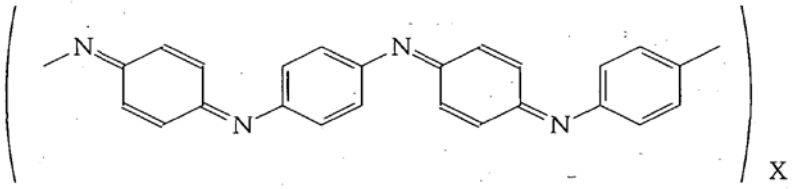
Şekil 1.20. Lökoemeraldin baz

ii. Emeraldin baz (emeraldin tuzu için yeşil, emeraldin baz için ise mavi ($[C_6H_4NH]_2[C_6H_4N]_2$)n): polianilinin ara oksidasyon halidir. Aşağıda gösterildiği gibi eşit miktarlarda indirgenmiş baz ve oksitlenmiş baz birimlerinden oluşur:



Şekil 1.21. Emeraldin baz

iii. Pernigranilin baz (mavi/mor (C_6H_4N)n): katkılı olmayan polianilinin tam oksitlenmiş halidir. Aşağıda gösterildiği gibi yalnızca oksitlenmiş baz ünitelerinden oluşur [46]:



Şekil 1.22. Pernigranilin baz

Polianilin hem bariyer hem de elektrokimyasal koruma etkisine sahiptir. Elektrokimyasal koruma, polianilinin redoks katalitik özelliklerine bağlı olarak metal yüzeyinde koruyucu bir pasif tabaka oluşumu ve korozyon potansiyelinin artmasından kaynaklanmaktadır [48].

PANI oksitleme gücü ile metal/kaplama arayüzünde koruyucu oksit tabaka oluşumunu ve kararlılığını kolaylaştırabilir, böylece metalin çözünmesini azaltır. İndirgenmiş

PANI daha sonra sistemde bulunan oksijen tarafından tekrar oksitlenebilir ve bu sürekli redoks reaksiyonları yüzeyi pasif hale getirir ve kaplamadaki olası iğne delikleri ve kusurların engellenmesine yardımcı olur. PANI ile açığa çıkan (metal) katyonlar ve (doping) anyonlar arasındaki reaksiyonla ikinci bir kompleks bariyer tabakası oluşturabilir.

Ancak, PANI'nin omurgasının sertliği nedeniyle zayıf işlenebilirliği ve şarj/deşarj işlemi sırasında zayıf stabilitesi onun pratik uygulamalarını kısıtlamaktadır. Dolayısıyla, PANI'nın dezavantajlarının üstesinden gelmek için, nanomateryal ile oluşturulan kompozitler çokça araştırılmıştır. Polianilin kaplamaların adhezyon, mekanik özellikleri ve bariyer etkisinin geliştirilmesi, korozyon korumasındaki verimliliğini arttırmak için gereklidir. Organik ve inorganik dolgu maddeleri kullanılarak polianilinin yapışma, mekanik ve bariyer özelliklerinin arttırılabileceği bildirilmiştir [46].

1.4.1.1. Polianilin sentezi

Onlarca yıl boyunca literatürde PANI'nin anilin polimerizasyonunun yapısı ve yapısal görünümünde bulunduğu hakkında çeşitli raporlar bulunmaktadır. PANI'nin en genel sentezi polimerizasyon ve dopingin aynı anda gerçekleştiği oksidatif polimerizasyonu içerir ve elektrokimyasal veya kimyasal olarak gerçekleştirilebilir. Elektrokimyasal yöntemler, kimyasal verimlerden daha düşük verime sahip olma eğilimindedir [49].

Kimyasal sentez (oksidatif polimerizasyon)

PANI'nin kimyasal oksidasyon yöntemi ile sentezi, en çok tercih edilen hidroklorik veya sülfürik asidin sulu ortamdaki oksitleyici ajan, yani amonyum persülfat varlığında kullanılmasını içerir. Oksitleyicinin başlıca işlevi, substrat/ara madde ya da nihai ürün ile güçlü koordinasyon bağı oluşturmadan anilin molekülünden bir protonu çekmektir. Bununla birlikte, oluşturulan polimerin oksidatif bozunumunu önlemek için daha az miktarda oksidan kullanılır. Polimer zincirleri, zincir sonuna monomer ilavesi ile anilin ve büyüyen zincir arasında bir redoks işlemi ile ilerler. Polimerizasyonun ilk aşamasında güçlü oksidan $(NH_4)_2S_2O_8$'in yüksek konsantrasyonu, oligomerlerin ve polianilinin hızlı oksidasyonunu ve oksitlenmiş formda var olmalarını sağlar.

PANI çoğunlukla bir kimyasal oksidan (kimyasal yol) ya da elektrokimya yoluyla anilin oksidasyonu yardımıyla sentezlenir. Plazma polimerizasyonu, otokatalitik polimerizasyon veya ters emülsiyon polimerizasyonu gibi diğer orijinal sentezler de önerilmektedir.

Kimyasal sentez üç tepken içerir: anilin, asidik ortam (sulu veya organik) ve oksidan. Daha yaygın asitler hidroklorik asit (HCl) ve sülfürik asit (H_2SO_4) dir. Amonyum persülfat ($(NH_4)_2S_2O_8$), potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$), seryum sülfat ($Ce(SO_4)_2$), sodyum vanadat ($NaVO_3$), potasyum ferrisiyanür ($K_3(Fe(CN)_6)$), potasyum iyodat (KIO_3) ve hidrojen peroksit (H_2O_2) oksitleyici olarak önerilir. Daha popüler sentez, yüksek iletkenlik ve verim elde etmek için 1 mol sulu hidroklorik asit çözeltisi (pH'ı 0 ile 2 arasında), oksidan/anilinin molar oranı ≤ 1,15 olan amonyum persülfat oksidanı kullanılır. Çözelti sıcaklığı, ikincil reaksiyonları sınırlandırmak için 0 ile 2 °C arasında bulunur. Reaksiyonun süresi genellikle 1 ila 2 saat arasında değişir. Deneysel kısım, sulu amonyum persülfat solüsyonunu anilin/HCl solüsyonuna yavaş yavaş ekleyerek (damla damla) ve her iki solüsyonun yaklaşık 0 °C'ye kadar soğutulmasını içermektedir. Karışım yaklaşık 1 saat karıştırılır. Elde edilen çökelti süzülerek çıkarılır ve tekrar tekrar HCl ile yıkanır ve vakum altında 48 saat süreyle kurutulur. Elde edilen malzeme poliemeraldin tuzudur: poliemeraldin hidroklorür (PANI-HCl), yeşil renkli olur. Poliemeraldin bazı elde etmek için, poliemeraldin hidroklorür sulu bir amonyum hidroksit çözeltisi içinde yaklaşık 15 saat süre ile bekletilir. Elde edilen toz yıkanır ve kurutulur [49].

Elektrokimyasal sentez

İletken polimerlerin elektrokimyasal sentezi, organik elektrokimyasal yöntem yerine elektro-organik işlemdir, zira organik sentezden ziyade elektrokimya ve elektrokimyasal süreç daha önemlidir. Elektrokimya, iletken polimerlerin gelişmesinde önemli katkıda bulunmuştur. Çoğu uygulamalarda, polimerleri, tercihen geniş alana sahip iyi tanımlanmış yapıyla ince film halinde sentezlemek esastır. Bu filmlerin hazırlanması için elektrokimyasal sentez standart bir yöntemdir. Kimyasal yollarla hazırlandığında kolayca işlenmeyen iletken polimerler, elektroda yapışan filmler şeklinde sentezlenir, böylece optik ve elektriksel özelliklerin çalışması, elektroanalitik teknikler kullanılarak yerinde (in-situ) gerçekleştirilebilir. İletken

polimerlerin elektrokimyasal sentezi, bir elektrolit banyosundaki metallerin elektrokimyasal yerleştirilmesine benzer, polimer elektrot yüzeyinde ve aynı zamanda in-situ katkı halinde biriktirilir.

PANI sentezi için üç elektrokimyasal yöntem kullanılabilir:
A) Sabit akım uygulandığında galvanostatik yöntem,
B) Sabit potansiyele sahip potansiyostatik yöntem,
C) Potansiyel ve potansiyelin zamanla değiştiği potansiyodinamik yöntem.

Yöntem ne olursa olsun, üç elektrotlu sistem kullanılır: üzerinde polimerin çökeltildiği bir çalışma elektrodu, karşıt elektrot veya yardımcı elektrot (platin tel) ve bir referans elektrotu (çoğu durumda doymuş kalomel elektrodu (SCE)).

Daha yaygın kullanılan çalışma elektrodu platin bir elektrod olmakla birlikte, PANI çökeltileri, iletken cam (indiyum-katkılı kalay oksit (ITO) elektrodu ile kaplanan cam), Fe, Cu, Au, grafit, paslanmaz çelik üzerinde biriktirilir. PANI daha sonra asidik bir solüsyona batırarak elektrot yüzeyinden uzaklaştırılır.

Kimyasal sentezle kıyaslandığında, bu yol monomer-solvent-oksidan karışımdan ekstraksiyona gerek olmadan, elektrot potansiyeli yoluyla doping ve kalınlık kontrolünün, aynı zamanda PANI ince tabakanın sentezi ve birikiminin sağlanması, gibi birçok avantaj sunmaktadır [49].

1.5. Epoksi Reçine

Metalik yüzeyler için pratik ve uzun süreli korozyon direncini kazanmak için organik kaplamanın ve iletken polimerin faydalarını birleştirmek hayati önem taşımaktadır. Epoksit grupları içeren polimerler olan epoksi reçineler, organik maddelerin çok önemli bir sınıfını temsil eder. Polimerlerdeki epoksi grupları, uygulamadaki performanslarını önemli ölçüde etkileyebileceğinden, epoksi reçinelerinde epoksi gruplarını etkili ve doğru bir şekilde ölçebilen analitik yöntemler hem epoksi reçine sentezi hem de ürün kalitesi için proses kontrolünde önemlidir. Epoksi reçine malzemeleri, olağanüstü işlenebilirlik, nihai malzemenin yüksek sıcaklıklarda bile iyi elektrik izolasyon özellikleri, güçlü yapışkanlık, yüksek mekanik dayanım ve iyi termal özellikler, mükemmel kimyasal direnç, daha iyi tasarım esnekliği ve uygulama

kolaylığına sahip olduğu için kimyasal polimerizasyon ile elde edilen polimerik nanokompozitlerin antikorozif kaplamalarının bir matrisi olarak kullanılmıştır. Genellikle, çapraz bağlı polimerler olarak epoksi reçineleri, çelik ve alaşımları gibi metalik yüzeylerin korozyon direncini arttırır, zararlı türlerin girişini önlemek için fiziksel bir bariyer görevi görerek, PANI kaplamaların mekanik ve bariyer özellikleri, antikorozif performansını büyük ölçüde artırabilir. Epoksi malzemelerin, mükemmel çizilme sertliğinden dolayı normal boyalara kıyasla birçok yönden en geleneksel ve üstün kaplamalar olduğu bilinmektedir [8,50].

Epoksi reçineye dayanan çok sayıda kaplama sistemi bulunmaktadır. Ancak, bu kaplamalar bile uzun süre maruz kaldıklarında sert çevre şartlarında başarısız olur. Çünkü epoksi reçineler çevresel koşullara çok duyarlıdır. Epoksi reçine kaplaması kötü korozyona ve zayıf hidrofobikliğe sahiptir ve bu da ağır korozyon ortamı alanındaki uygulamasını ciddi ölçüde sınırlamaktadır. PANI bazlı pigmentlerin epoksi boyalarına eklenmesi, metal yüzeylerde ticari uygulamalar için büyük bir potansiyele sahip olabilir [51]. Bu nedenle, epoksi reçinesine harmanlanmış en uygun bileşiğin kullanılması gereklidir. Farklı organik-inorganik hibrid nanokompozit (çinko oksit, cam elyafı, kauçuk ve polianilin) kaplamaların yapısal modifikasyonu veya karıştırılması demir, çelik ve alüminyum gibi metalik yüzeylerin korozyon direncini artırabileceğine dair birkaç rapor yayınlanmıştır. Nano-partiküllü dolgu maddeleri kullanımının, geleneksel mikron ebatındaki katkı maddelerine göre düşük konsantrasyonlarda dahi çok daha iyi bariyer özellikleri sunduğu bidirilmiştir.

1.6. Polimerik Nanokompozitler ve Korozyon Çalışmaları

PANI tek başına metallerin korozyondan korunmasında etkili olmakla beraber, bunun etkisini arttırmak ve sulu ortamda uzun süre dayanımını sağlamak için polimerik nanokompozit kullanımına önem verilmektedir.

Nanokompozitler, benzersiz özelliklere sahip çok fazlı katı malzemelerdir. Nispeten küçük miktarda nano ölçekli takviyeler, kompozitin makroskopik özellikleri üzerinde dikkate değer bir etkiye sahip olabilir. Nanokompozitlerin çeşitli özelliklerinin geliştirilmesi, her alanda geniş bir uygulama spektrumlarına yol açmaktadır, ve bu, aynı zamanda farklı cihazlar vasıtasıyla teknolojik ilerlemelere neden olmaktadır. Polimerik nanokompozitler (PNC), polimer matrisine dağılmış nanopartiküller veya

nanofiller içeren bir polimer veya kopolimerden oluşur. Polimer esaslı nanokompozitler, ana polimerin optik ve mekanik özelliklerini değiştirme kabiliyetleri nedeniyle günümüzün ilgisini çekmektedir. Hem polimerlerin hem de dolgu bileşenlerinin avantajlarını içerirler ve geniş uygulama alanına sahiptirler [52]. Polimerik matris içerisine iletken tanecikler katılarak elde edilen polimerik nanokompozitler şarj olabilen pil yapımı, iyon seçici elektrot yapımı, biyokimyasal analizler, foto elektrokimyasal hücreler ve korozyon önleme gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Nanokompozitler saf polimerlerle karşılaştırıldığında önemli derecede geliştirilmiş, termal, mekanik, elektrik, optik ve fizikokimyasal özellikler sergilemektedir. Nanokompozitler son derece yüksek yüzey/hacim oranından dolayı diğer geleneksel kompozit malzemelerden farklıdır. Benzer sekilde, nanokompozitlerde, geleneksel kompozit sistemlerine kıyasla, elde edilen ısıl kararlılık, yanmazlık, fiziksel, mekanik ve bariyer özellik gelişimleri çok daha iyi boyutlardadır [53]. Buna göre, oluşturulan PANI-nano metal oksit polimerik nano kompozitleri, PANI'nin metal yüzeyinde oluşturduğu bariyer filmin yüzey üzerindeki kapatıcı ve koruyucu etkisini arttırmış olacaktır [54-57].

PANI içeren polimerik kaplamanın avantajlarından biri, pasifleştirme kabiliyeti nedeniyle pim deliklerine daha fazla dayanıma sahip olmasıdır.

Son yıllarda polimerik nanokompozitlerin metal korozyonunu önleme konusunda çok sayıda çalışma mevcuttur. Buna göre:

M. Bagherzadeh ve çalışma arkadaşları [10], karbon çeliğinin aşınmasını önlemek için koruyucu tabaka olarak Fe_3O_4/PANI nanokompozit filmin antikorozif özelliklerini %3,5 NaCl'de incelediler. Tüm sonuçlar, kaplama filmi alt katman üzerinde iyi oluşturulduğu ve bariyer koruyucu olarak hareket ettiği için nanokompozit kaplamanın karbon çeliği için iyi koruma sağladığı gözlemlenmiştir.

M.Shabani-Nooshabadi ve diğerleri [11], AA5052 elektrodu üzerinde PANI ve PANI-Fe_2O_3 nanokompozitini okzalik asitte elektropolimerizasyon yoluyla araştırdılar. Nanokompozit kaplamalar galvanostatik yöntem kullanılarak elektrokimyasal olarak sentezlendi. Sonuçlar, AA5052 yüzeyindeki kaplamaların bariyer özelliklerinin arttırdğını gösterdi.

Sathiyanarayanan ve arkadaşları [12], amonyum persülfat oksidan ile anilin ve TiO_2 varlığında kimyasal oksidasyon yöntemiyle polianilin-TiO_2 kompozitini sentezlemiş ve elektrokimyasal impedans ile karakterize etmişlerdir. Sonuçlar, PTC içeren kaplamanın, polianilinin pasifleştirilmesi yeteneğinden dolayı TiO_2 kaplamaya kıyasla çeliği korozyona karşı daha yüksek koruma sağlayabileceğini gösteriyor.

Alam ve arkadaşları [58], alkid içinde çok düşük (ağırlıkça %0,5-1,5) ferrit içeriğine sahip PANI/ferrit yumuşak çelik (MS) üzerinde PANI/ferrit/alkid bazlı nanokompozit kaplamaların anti-korozyon performansını araştırmışlardır. PANI/ferrit/alkid kaplamaların korozyon hızının, alkid içindeki PANI/ferrit yüklemesindeki artış ile belirgin bir şekilde azaldığı bulunmuştur. Yeni PANI/ferrit/alkid kaplama malzemeleri, saf PANI/alkid sistemine kıyasla, çok daha üstün korozyon direnci performansı göstermiştir.

Mahulikar ve diğerleri [59], epoksi bağlayıcıda karbon çeliği üzerinde nano-polianilin ve polianilin/TiO_2 nanokompozitleri (PTC) içeren kaplamaların korozyon koruma performansını araştırdılar. Kaplamalar amonyum persülfat kullanılarak anilinin emülsiyon polimerizasyon yöntemi ile hazırlandı. Korozyonun önlenmesinin yanı sıra, epoksi kaplamadaki PANI/TiO_2 nanokompoziti PANI içeren kaplama ile karşılaştırıldığında, daha iyi fiziko-mekanik özellikler sergilemiştir.

Ramezanzadeh ve çalışma arkadaşları [60], çelik alt tabakalar üzerinde ZnO nanopartikülleri içeren epoksi-poliamid nanokompozitlerin ağırlıkça %3,5 NaCl solüsyonunda antikorozyon direncini, mekanik özelliklerini ve kürlenme davranışını incelemişlerdir. Sonuçlar, nanoparçacıkların düşük yüklenmesinin eklenmesinin epoksi kaplamanın bariyer özelliklerini ve korozyon direncini önemli ölçüde geliştirdiğini gösterdi.

Arefinia ve arkadaşları [61], polianilin/epoksi-ester sistemine dayalı akıllı kaplamanın korozyon koruma performansını bildirmişlerdir. n-PANI katkılı dodesilbenzensülfonik asit (DBSA) parçacıkları ters mikroemülsiyon polimerizasyon yöntemi ile başarılı bir şekilde sentezlendi ve ağırlıkça %1 n-PANI (DBSA), bağlayıcı olarak EPE bazlı çözücüde (çözeltide ağırlıkça %35 reçine) dağıldı. n-PANI(DBSA)/EPE ve EPE kaplamaların korozyon önleme etkisi %3,5 NaCl çözeltisi içinde elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) kullanılarak incelenmiştir.

Sonuçlar, n-PANI(DBSA)/EPE kaplamalarının anti-korozyon davranışının EPE kaplamanın korozyon koruma davranışından çok daha iyi olduğunu teyit etmektedir.

Behzadnasab ve arkadaşları [62], yumuşak çelik üzerinde farklı ZrO_2 nanopartikül miktarları ile modifiye edilerek epoksi kaplamaların korozyon performansını %3,5 NaCl çözeltisi içinde bildirmiştirler. Yumuşak çelik kaplanmış numunelerin korozyon performansı, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), elektrokimyasal gürültü (ECN) teknikleri ve doğal tuz sprey testi kullanılarak gerçekleştirildi. Sonuçlar, silan ile muamele edilmiş ZrO_2 nanopartikülleri gömülü epoksi kaplamanın korozyon direncinin saf kaplama ile karşılaştırıldığında etkili bir şekilde geliştirildiğini göstermektedir. Tuz spreyi sonuçları, muamele edilmiş ZrO_2 nanopartikülleri eklenmesinin epoksi kaplamaların bariyer özelliklerini arttırmasıyla beraber korozyon performansını da önemli ölçüde artırabileceğini göstermiştir.

Mostafai ve Nasirpouri [63], PANI-ZnO nanokompozitlerle harmanlanmış epoksi bağlayıcının antikorozyon davranışını karbon çelik ST37 kullanarak, 25 °C sıcaklıkta %3,5 NaCl çözeltisinde araştırmışlardır. PANI'nin yanında ZnO nanoçubuklarının varlığı, PANI/ZnO nanokompozitlerin pul pul şekilli yapısından dolayı epoksi kaplamanın bariyer ve korozyon koruma performansını önemli ölçüde iyileştirebildiğini gözlemlediler.

Ali Olad ve Rahimeh Nosrati [64], ZnO/polianilin ve PVC/ZnO-polianilin hibrid nanokompozitlerin hazırlanması ve karakterizasyonunu sundular. ZnO-PANI kompozit sistemi laboratuvar ortamında polimerizasyon ile hazırlanmış ve çözelti karıştırma işlemi vasıtasıyla polivinil klorid (PVC) ile karıştırılmıştır. Nanoyapılı PVC/ZnO-PANI hibrit maddesinin demir numuneleri üzerindeki korozyon koruma verimliliği %3,5 NaCl çözeltisinde Tafel tekniği ile incelendi. Korozyon araştırmalarının sonuçları, PVC/ZnO-PANI hibrit kaplamanın korozyona karşı koruma etkisinin, kaplanmamış demir kuponları ve saf PANI kaplamaya kıyasla önemli ölçüde arttığını gösterdi. PVC ilave edildiğinde polianilin kaplamanın bariyer özelliklerini arttırdığı görülmüştür.

Ali Olad ve diğerleri [8], PANI/epoksi/Zn nanokompozitin üçlü hibridi demir kuponları üzerine ince katman kaplama ($70 \pm 5\mu m$) olarak kapladılar ve onun anti-korozyon performansını agresif ortam olarak 0,1M HCl içinde incelediler. PANI

kaplamanın mekanik özelliklerini iğileştirmek amacıyla, PANI matriksi içine katkı maddeleri olarak epoksi reçinesi ve Zn nanopartiküllerin farklı içerikleri eklendi, ayrıca onların PANI kaplamanın anti-korozyon performansı üzerinde sinerjik etkileri incelendi. Sonuçlar, polyanilin içine katkı maddeleri olarak hem epoksi reçinesi hem de Zn nanopartiküllerin eklenmesiyle kaplamanın genel anti-korozyon performansını arttırdığını kanıtlamıştır. Katkı maddesi olarak epoksi reçinenin kullanılmasıyla, sadece polianilinin mekanik ve bariyer özelliklerinin geliştirilmedi, aynı zamanda da iletken polianilin kaplamanın elektrokimyasal antikorozyon davranışı açıkça sergilendi.

Sadegh Pour-Ali ve çalışma arkadaşları [65], NaCl çözeltisi içinde yumuşak çeliğin korozyon koruması için epoksi matriksinde polianilin-kamforsulfonat parçacıklarını laboratuvar ortamında sentezleyerek, kaplamaların korozyon direncini Tuz spreyi, OCP (açık devre potansiyeli) ölçümleri, dönüşümlü potansiyodinamik polarizasyon ve %3,5 NaCl içinde 134 gün daldırıldıktan sonra EIS tekniği ile değerlendirdiler. Elektrokimyasal çalışmalar, PANI içeriğini arttırmak suretiyle yumuşak çeliğin pasiflik davranışının gözlemlendiği ve böylece optimal PANI içeriğine (EP5) ulaşıldıktan sonra kararlı pasif tabaka oluştuğunu gösterdi. Aslında, korozyon inhibisyonu, kalıcı oksit tabakası nedeniyle güçlendi ve demir sülfonat komplekslerinin oluşmasıyla kusur yerinde dopantın açığa çıkması için desteklenmiştir.

Mahmoudian ve arkadaşları [66], yumuşak çeliği korozyondan korumak amacıyla, polivinil bütiral içinde dağıtılmış polipirol/TiO_2 nanokompozitin etkisini araştırdılar. Polipirol/TiO_2 nanokompozitlerin iki farklı morfolojileri, reaktif kendi-kendine bozulan yumuşak şablon ve yüzey aktif çift katmanlı agregat olarak, sırasıyla, metiloranj (MO) ve dodezilbenzen sulfonik asit (DBSA) varlığında düşük sıcaklıkta laboratuvar ortamında kimyasal oksidatif polimerizasyon yoluyla sentezlediler ve bu iki farklı pigmentlerin performanslarını karşılaştırdılar. Elde ettikleri sonuçlara göre, MO varlığında sentezlenmiş polipirol/TiO_2 nanokompozitlerin DBSA varlığında sentezlenmiş nanokompozitlere nazaran daha iyi antikorozyon performansı gösterdiğini gözlemlediler.

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Materyal

2.1.1. Kullanılan kimyasallar ve reaktifler

Deneysel çalışmada, kullanılan kimyasallar: sodyum klorür (NaCl), hidroklorik asit (%37 HCl, Kat. No. 100314), etanol (C_2H_5OH), metanol (CH_3OH) ve aseton (C_3H_6O) Merck Company'den (Almanya) satın alındı. Sentezde kullanılan kimyasalların hepsi analitik saflıkta olup, daha fazla saflaştırma yapılmaksızın, alındığı gibi kullanılmıştır. Oksidan olarak amonyum peroksidisülfat (APS, $(NH_4)_2S_2O_8$, Merck), anilin monomeri ($C_6H_5NH_2$, Merck, Saflık %99,5) kullanıldı. Epoksi reçinesi olarak polivinil bütiral (PVB), ARKEM Kimyasalları'ndan (Türkiye) satın alındı. Ortalama parçacık boyutu 50 nm'den küçük olan TiO_2, ZnO, WO_3, CeO_2, NiO, Fe_2O_3, SnO_2 ve Sb_2O_3 (saflık %99,9) inorganik nano ölçekli tozlar Sigma-Aldrich Chemistry'den (ABD) satın alındı. Çözeltilerin hazırlanmasında deiyonize su kullanıldı. Deneysel çalışmalar, oda sıcaklığında gerçekleştirildi.

2.1.2. Kullanılan malzemeler

2.1.2.1. Östenit paslanmaz çelik elektrodu

Korozyon çalışmaları için kullanılan ve boyutları 50mm x 10mm x 1mm olan paslanmaz çelik AISI 304 çubuklar (0,785 cm^2) çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan östenit paslanmaz çeliği kimyasal bileşimi Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Çalışma elektrotlarının kimyasal bileşimi

Eleman	C	Cr	Fe	Mn	Ni	P	S	Si
Ağırlık (%)	0,08	18-20	66,3-74	2	8-10,5	0,045	0,03	1

Çalışma elektrodu olarak kullanılan numunelerin 0,785 cm^2'lik yüzey alanları açıkta kalacak şekilde arkası ve kenarları polyester ile kaplanmıştır. Çeliğin polyester ile kaplanmayan alt tabakası, fazla bastırmadan farklı boyutlardaki zımpara kağıtları (sırasıyla, C-180, C-400, C-800 ve C-1200 meshlik kağıtlar) ile mekanik olarak metkon marka parlatıcı da zımparalandı, ardından parlatma keçeleri üzerinde elmas macunu (1 µm, Metkon) ile cilalandı ve 5 dakika boyunca aseton, son olarak damıtılmış su ile yıkandı ve daha sonra soğuk havada kurutuldu. Böylece kullanılacak olan metal yüzeyi ayna parlaklığına getirildi. Ayrıca, kaplamanın yüzey karakterizasyonunda 10mm x 20mm x 1mm boyutlarındaki çelik plakalar kullanılmıştır. Bu plakalarda kullanılmadan önce, yukarıdaki yönteme göre parlatılmıştır.



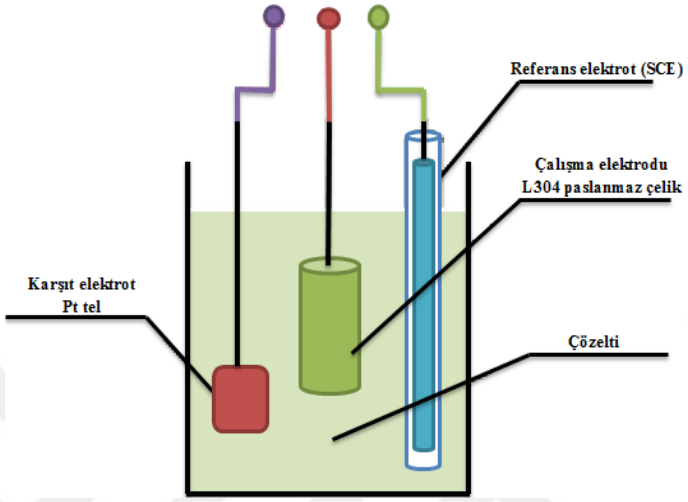
Şekil 2.1. Çalışma elektrodu olan L304 paslanmaz çeliğin deney öncesi yüzeylerinin zımparalanarak parlatılması

2.1.2.2. Referans elektrot ve karşı elektrot

Referans elektrot, dengeli ve iyi bilinen elektrot potansiyeline sahip olduğu için potansiyel ölçümünde esas alınan elektrottur. Referans elektrodlarının kullanıldığı birçok yöntem vardır. Örneğin, referans elektrotu bir elektrokimyasal hücre oluşturmak için yarı-hücre olarak kullanılır ve diğer yarı hücrenin potansiyelinin belirlenmesini sağlar.

Yardımcı elektrot, çoğunlukla karşı elektrot olarak da bilinir, elektrokimyasal analiz için üç elektrodlu elektrokimyasal hücrede veya elektrik akımının akması beklenen diğer reaksiyonlarda kullanılan elektrottur. Karşıt elektrot elektriğin çözeltinin içinden geçerek, çalışma elektroduna aktarılmasını sağlar. Zaman zaman altın veya grafit kullanılsa da genellikle karşı elektrot olarak platin (Pt) tel kullanımı tercih edilir [67].

Deneysel çalışmalarda, referans elektrodu olarak lugin kapilerine daldırılmış doymuş kalomel elektrot (SCE) Ag/AgCl (doygun KCl) ve karşı elektrot (yardımcı elektrot) olarak platin tel kullanıldı. Elektrokimyasal ölçümler için en yaygın kullanılan standart üç eletrotlu deney sistemi Şekil 2.2'de şematik olarak verilmiştir.



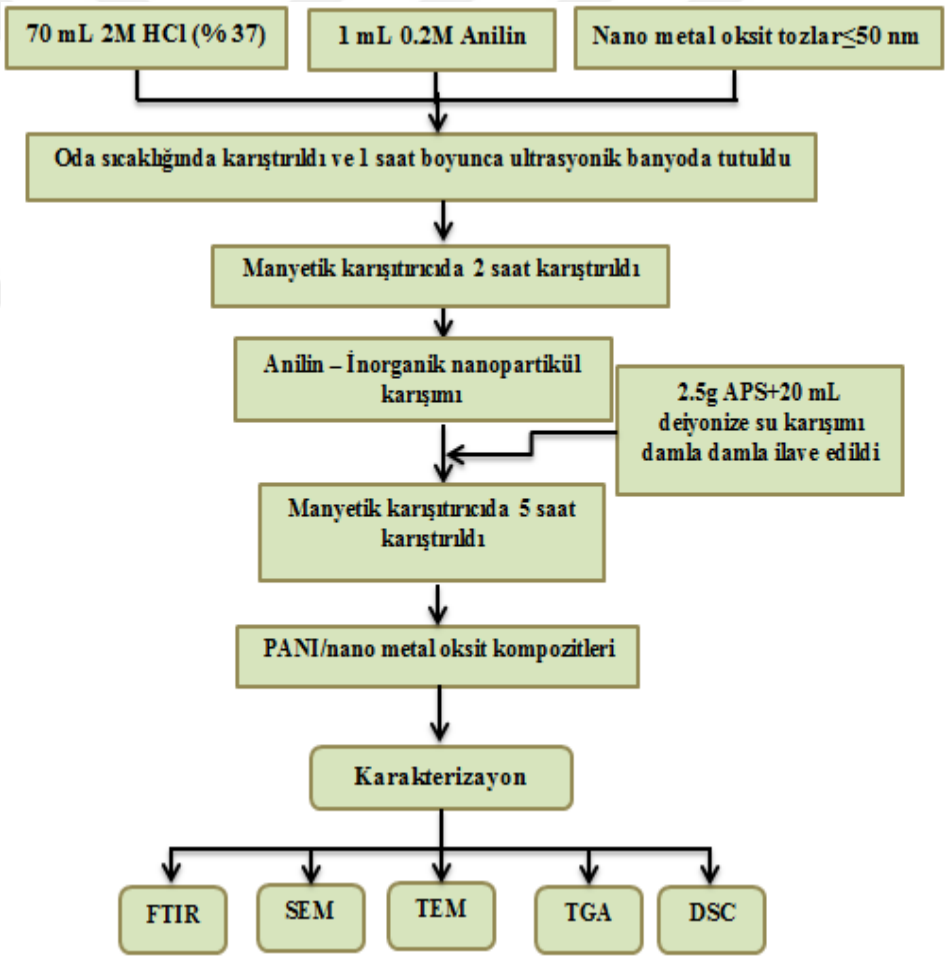
Şekil 2.2. Üçlü elektrot sisteminin şematik görüntüsü

2.2. Metot

2.2.1. Saf PANI ve PANI-nano metal oksit polimerik kompozitin sentezi

TiO_2, ZnO, WO_3, CeO_2, NiO, Fe_2O_3, SnO_2 ve Sb_2O_3 gibi inorganik nano ölçekli maddelerin farklı içeriklerini (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) içeren polianilin-nano metal oksit polimerik kompozitleri, asidik ortamda (HCl) ve oksitleyici madde olarak amonyum peroksidisülfat (APS) varlığında kimyasal polimerizasyon yöntemi kullanılarak sentezlendi. Polimerik nanokompozitlerin hazırlanmasında: 1 mL 0,2M anilin ve 70 mL 1M HCl karışımı içine önceden belirlenmiş miktarlarda (sırasıyla, 0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) WO_3, CeO_2, NiO, ... gibi inorganik nanopartikülleri ilave edilerek, oda sıcaklığında 15 dakika boyunca karıştırıcıda karıştırıldı ve berrak homojen dağılım elde edildi. Anilinin inorganik maddeler üzerinde adsorbe edilmesini kolaylaştırmak ve nano metal oksitlerin koagüle olmasını önlemek için, karışım ultrasonik su banyosunda 1 saat bekletildi, karışımların homojen süspansiyonunu elde etmek amacıyla tekrar 300 rpm hızındaki manyetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında 2 saat boyunca sürekli karıştırıldı. 2,5g oksidan/başlatıcı olarak APS, 20 ml'lik deiyonize su içinde ayrı ayrı çözülmüş ve karışımlara damla damla ilave edilmiştir.

İlave işlemi sonrasında, polimerizasyonun tamamlanmasını sağlamak için 5 saat boyunca karıştırmaya devam edildi. Sentezin son aşamasında, elde edilen ürünler filtrelendi ve süzüntü renksiz olana kadar sırasıyla 2M HC1, damıtılmış su ve son olarak diğer yabancı maddeler ile birlikte düşük molekül ağırlıklı oligomerleri ortadan kaldırmak için etanol ile yıkandı ve 60 °C'de 24 saat fırın içinde kurutularak ince yeşil renkli tozlar elde edildi. Tozlar homojen PANI-nano metal oksit hibrid nanokompozitler elde etmek için havanda öğütüldü. Ayrıca, saf PANI inorganik nanopartikülleri kullanılmadan aynı yöntemle sentezlenmiştir. Sentezlenmiş polimerik nanokompozitler FTIR, SEM, TEM, TGA ve DSC ile karakterize edilmiştir. Şekil 2.3'de sergilenen PANI-nano metal oksit kompozitlerinin hazırlanma prosedürü için akış şeması verilmiştir.



Şekil 2.3. PANI-nano metal oksit kompozitlerinin hazırlanmasının şematik görüntüsü

2.2.2. Metal yüzeyine PANI-epoksi ve PANI-epoksi-nano metal oksit kaplamanın hazırlanması

2g PVB (ince beyaz toz) 20 ml metanol içine ilave edilerek, 4 saat boyunca manyetik karıştırıcıda sürekli karıştırıldı. Metanol epoksi reçine için çözücü olarak kullanıldı. Ayrı bir 10 ml'lik beherde 2 ml metanol içerisine 0,2g saf PANI ve/veya PANI-nano metal oksit polimerik kompozit eklendi ve bulamaç haline gelene kadar karıştırıldı. Daha sonra bu bulamaç epoksi reçinenin olduğu behere ilave edilerek, 10 dakika karıştırıcıda karıştırmaya devam edildi. Karışımı iyileştirmek amacıyla 3 saat ultrasonik banyoda tutuldu. Polimerik kompozit 20 kHz ile 200 kHz frekans aralığında ultrasonik titreşim ile üniform homojen hale gelene dek dağıtıldı. Paslanmaz çelik L304'un alt-tabakasına eşit kaplama kalınlığı uygulamak amacıyla, tüm sentez koşulları için elektrotlar 10 mm'lik boyutta 1 dakika süre ile PANI-epoksi ve PANI-epoksi-nano metal oksit polimerik kompoziti içerisine daldırılıp kaplandı ve yaklaşık 15 µm kalınlıkta film oluştu. Oluşan ince filmin pişirme aşaması 5 saat boyunca 50 ^{o}C'de Nüve FN500 Kuru Hava Sterilizatör fırınında gerçekleştirildi. Ardından 30 dakika boyunca oda sıcaklığında kurutuldu. Numune soğutulduktan sonra korozyon önleme özelliklerinin ölçümü yapıldı.

Ayrıca, hazırlanan epoksi boyalar çelik plakalara da uygulanmıştır, ardından 50 ^{o}C'de 24 saat boyunca kurutulmuştur. Kaplanmış çelik plakaların yüzey morfolojisi karakterize edilmeden önce bir gün desikatörde bekletildi.

2.2.3. Korozyon ölçümleri

PANI-epoksi ve PANI-epoksi-(SnO_2, WO_3, CeO_2, ...) nano metal oksit polimerik kompozitlerle kaplanmış L304 paslanmaz çelik elektrotların antikorozif özelliklerini belirlemek için Tafel polarizasyon ve Empedans ölçümleri klasik üç elektrot sistemi kullanarak yapılmıştır. Karşı elektrot ve referans elektrodu olarak, sırasıyla, platin tel ve lugin kapilerine daldırılmış SCE (Doygun kalomel elektrot) elektrodu, çalışma elektrodu olarak ise PANI-epoksi ve PANI-epoksi-nano metal oksit kompozitler kaplanmış L304 paslanmaz çelik elektrodu kullanılmıştır. Çalışma elektrotu polimer kaplama yapılmadan önce 180-1200 meshlik zımparalarla alümina varlığında sırasıyla zımparalanmış, aseton ve saf su ile temizlenerek çalışmaya hazır hale getirilmiştir. Tafel eğrisi ve empedans ölçümleri elektrolit olarak % 3,5 sodyum klorür (NaCl)

çözeltisi içinde oda sıcaklığında (yaklaşık 25 ^{o}C) gerçekleştirilmiştir. Tüm elektrokimyasal ölçümlerde bilgisayarla desteklenmiş Gamry Potentiostat/Galvanostat/ZRA Reference 600 kullanılmıştır. Her bir ölçüm için, üç numune sonuçların tekrarlanabilirliğini baz alınmıştır. Kaplanmış olan elektrodun %3,5 NaCl çözeltisi içerisine daldırılarak, Tafel eğrileri 10mV/s tarama hızında (-0,25)V–(+0,25)V potansiyel aralığında kaydedilmiştir. Sistemin dengeye gelmesi için bir saat karıştırıldıktan sonra Polarizasyon ölçümleri alınmıştır. Buna göre, kaplanmış paslanmaz çelik elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde polarizasyon eğrileri elde edilerek, elektrokimyasal parametreleri ($İ_{corr}$, E_{corr}, mpy) belirlenmiştir. Empedans ölçümleri 10 mV AC genlikle 10^{5}-10^{-2} Hz (100kHz-10mHz) frekans aralığında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca 1 cm^2 alana sahip polimerik nanokompozit ile kaplanmış, metal plakalar da 15 gün boyunca %3,5 NaCl çözeltilerine maruz bırakılarak yüzey analizleri SEM ile karakterize edilmiştir. Elektrokimyasal ölçümlerde Gamry Instrument Potentiostat/Galvonastate/ZRA Reference 600 EchemAnalyst Software kullanılarak, grafikler elde edilmiştir.

2.2.4. Karakterizasyon yöntemleri

2.2.4.1. FTIR (Fourier dönüşümlü kızılötesi) spektroskopisi

Elde edilen polimerlerin yapısal analizi için, kimyasal olarak sentezlenen saf PANI ve PANI-nano metal oksit (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) polimerik kompozitlerin toz haldeki yapısı ve fonksiyonel grupları Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR, PERKIN ELMER, Bruker Equinox 55 model cihazı) kullanılarak 4000-600 cm^{-1} dalga boyu aralığında karakterize edilmiştir. Polimerik nanokompozitlerin spektrumları KBr diskleri olarak alındı.

2.2.4.2. TGA (Termogravimetrik analiz) tekniği

Saf PANI ve PANI-nano metal oksit (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) polimerik kompozit tozların termal davranışı termogravimetrik analizi (TGA, METTLER TOLEDO) kullanılarak değerlendirilmiştir. Termal gravimetrik analizi N_2 atmosferi altında 25–700 ^{o}C sıcaklık aralığında, 10 ^{o}C/dk^{-1}'lik ısıtma hızında STA 1500 aleti kullanılarak gerçekleştirildi.

2.2.4.3. DSC (Diferansiyel tarama kalorimetrisi) tekniği

Polimerik kompozitlerin termal davranışı DSC (Mettler Toledo) ile incelendi. Test, hava yoluyla oksijenin etkisini ortadan kaldırmak için nitrojen altında 20-230 ^{o}C'de 20 dakika süreyle gerçekleştirildi. Polimer nanokompozit durumunda, diferansiyel tarama kalorimetrik (DSC) ölçümleri, matristeki nanoparçacıkların interkalasyon/eksfoliyasyon derecesinin tanımlanması için yararlıdır.

2.2.4.4. TEM (Geçirimli elektron mikroskobu) analizi

Geçirimli elektron mikroskobu 200 kV da JEOL JEM-2100 LaB6 (JEOL USA) elektron mikroskobu ile gerçekleştirildi. Geçirimli elektron mikroskobu, ışık mikroskopu ile aynı prensipte çalışan, ancak numuneyi analiz etmek için ışık yerine elektronları kullanan mikroskopi tekniğidir. Nanoparçacıkların boyut dağılımını tahmin etmek için elde edilen TEM görüntüleri ImageJ yazılımı tarafından Gauss dağılım fonksiyonu kullanılarak analiz edildi.

2.2.4.5. SEM (Taramalı elektron mikroskobu) analizi

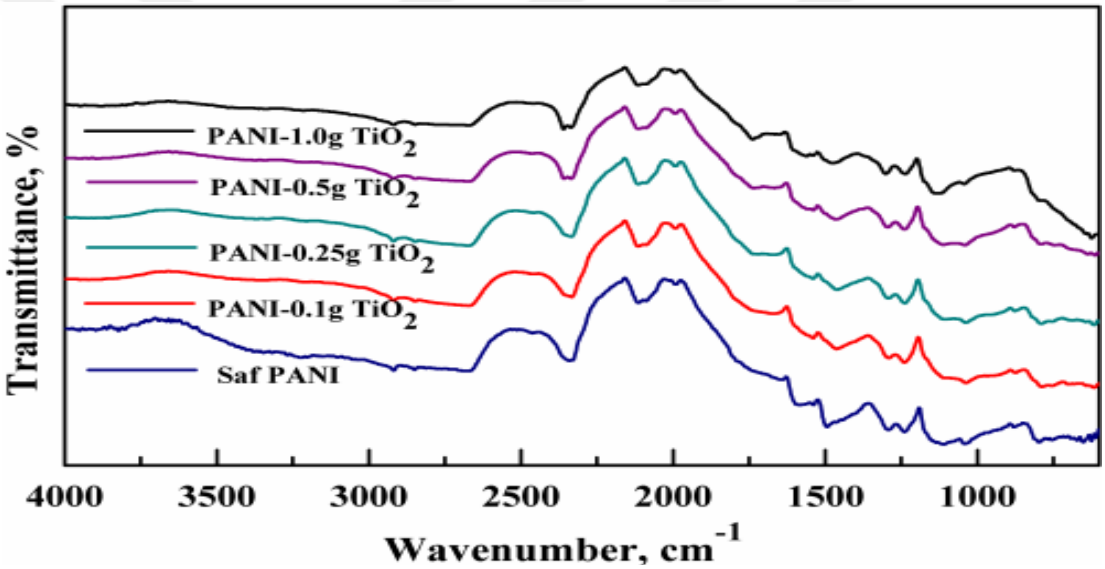
Elde edilen nanokompozit kaplamaların yüzey morfolojisi Taramalı elektron mikroskobu kullanılarak incelenmiştir. Ayrıca, çelik elektrot yüzeyine kaplanan polimerik nanokompozit tabakanın SEM analizi ve 15 gün boyunca %3,5 NaCl çözeltisine maruz bırakılan metal plakaların yüzey değişiminin incelenmesi de, nispeten düşük voltajda (10 kV) JEOL JSM-6360 LV marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Epoksi kaplamaların iletken olmayan doğası nedeniyle sebep olan yük etkisinden kaçınmak için çok ince İridyum Au-Pd (altın-palladium) tabakası (yaklaşık 1-2 nm) ile püskürtülerek kaplandı.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi) Analizi

3.1.1. Saf PANI ve PANI-TiO_2

Kimyasal polimerizasyon ile elde edilen toz halindeki saf PANI ile farklı miktarlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) TiO_2 içeren PANI-TiO_2 nanokompozitlerin FTIR absorpsiyon spektrumu Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) TiO_2 içeren PANI-TiO_2'in FTIR görüntüsü

Saf PANI spektrumunun ana karakteristik absorpsiyon bantları 3455,85; 3417,85; 3346,58; 3202,12; 2919,27; 2850,19; 2462,87; 2341,78; 2113,99; 2089,31; 1991,36; 1539,16; 1494,59; 1291,69; 1109,95; 797,06 ve 672,37 cm^{-1}. Buna göre, PANI'nin karakteristik pikleri olan, benzenoid halkalarının C=C gerilme modu 1494 cm^{-1}, kinoid halkaların C=N gerilme modu 1583 cm^{-1}, N-H gerilme modu 3455 cm^{-1}, benzenoid halkaların C-N gerdirme modu 1291 cm^{-1}, C-H bağının düzlem eğilme titreşimi 1109 cm^{-1} ve C-H, C-C aromatik halka modu 797 cm^{-1} dalga boylarında belirlenmiştir [68]. TiO_2 ilavesiyle birlikte, saf PANI'nin belirtilen karakteristik piklerinin dalga boylarında kaymalar olmuştur. Farklı oranlarda TiO_2 içeren PANI kompozitlerindeki

dalga boyunda meydana gelen kaymalar Tablo 3.1'de verilmiştir. Özellikle, 1,0g TiO_2 içeren kompozitin, benzenoid halkaların C-N gerilme modu 1291 cm^{-1}'den 1301 cm^{-1}'e, benzenoid halkaların C=C gerilme modu 1494 cm^{-1}'den 1478 cm^{-1}'e, kinoid halkaların C=N gerilme modu 1583 cm^{-1}'den 1540 cm^{-1}'e, N-H gerilme modu 3455 cm^{-1}'den 3403 cm^{-1}'e, aromatik halkaların C-H ve C-C modu 797 cm^{-1}'den 732 cm^{-1}'e, C-H bağının düzlem eğilme titreşimi 1109 cm^{-1}'den 1040 cm^{-1}'e kaymıştır. Elde edilen sonuçlardan, polimerik matris içerisine TiO_2 nano partiküllerinin yerleştiği belirlenmiştir.

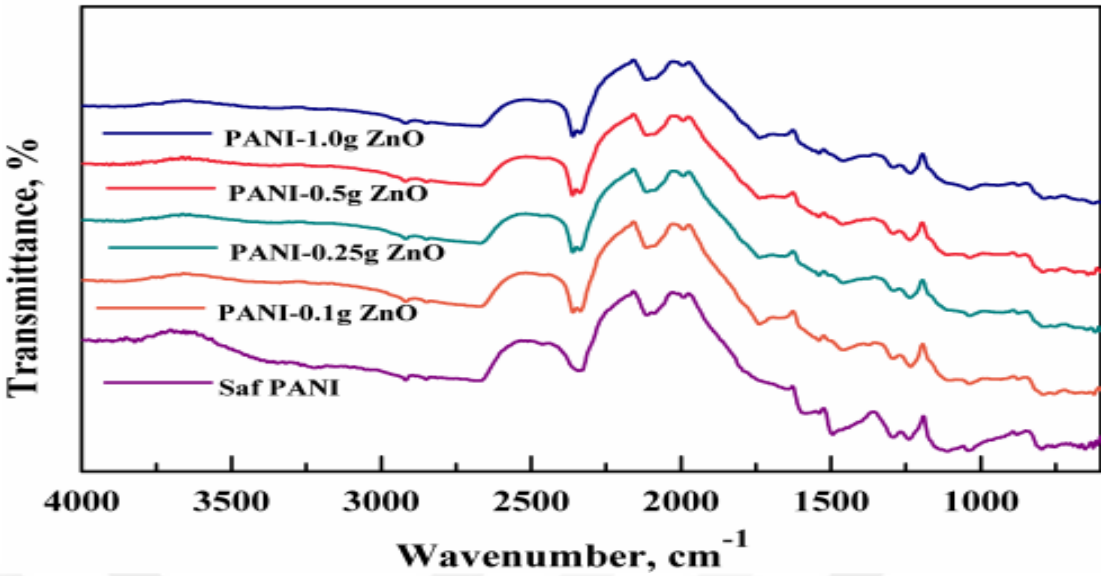
Tablo 3.1. Kimyasal olarak elde edilen saf PANI ve PANI-TiO_2 polimerik nanokompozitlerinin FTIR spektrumundaki pik pozisyonları

Numuneler	Benzenoid halkaların C-N gerilme modu (cm^{-1})	Benzenoid halkaların C=C gerilme modu (cm^{-1})	Kinoid halkaların C=N gerilme modu (cm^{-1})	N-H gerilme modu (cm^{-1})	Aromatik halkaların C-H ve C-C modu (cm^{-1})	C-H bağının düzlem eğilme titreşimi (cm^{-1})
Saf PANI	1291	1494	1583	3455	797	1109
PANI-0,1g TiO_2	1292	1466	1540	3439	790	1111
PANI-0,25g TiO_2	1291	1462	1540	3421	788	1108
PANI-0,5g TiO_2	1294	1461	1539	3404	747	1043
PANI-1,0g TiO_2	1301	1478	1540	3403	732	1040

3.1.2. Saf PANI ve PANI-ZnO

Şekil 3.2'de kimyasal olarak sentezlenen saf PANI ve PANI-ZnO nanokompozitlerin FTIR absorpsiyon spektrum eğrileri ve onların karakteristik absorpsiyon pikleri Tablo 3.2'de verilmiştir.

Saf PANI'nin absorpsiyon bantları 3455,85; 3417,85; 3346,58; 3202,12; 2919,27; 2850,19; 2462,87; 2341,78; 2113,99; 2089,31; 1991,36; 1539,16; 1494,59; 1291,69; 1109,95; 797,06 ve 672,37 cm^{-1}. Özellikle, 1,0g ZnO içeren kompozitin ilavesiyle PANI-1,0g ZnO nanokompozit spektrumunun karakteristik bantları 3504,88; 3400,27; 3344,85; 3200,02; 2919,80; 2848,28; 2463,31; 2336,74; 2115,31; 2089,19; 1994,51; 1539,79; 1457,40; 1281,05; 1036,43; 788,70 ve 672,26 cm^{-1}'e kaymıştır. PANI-ZnO nanokompozitlerinde, H-N ve ZnO'deki oksijen arasındaki hidrojen bağının oluşmasiyla ZnO ve PANI arasındaki etkileşime bağlı olarak 3504 cm^{-1}'de pik meydana gelmiştir [69].



Şekil 3.2. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) ZnO içeren PANI-ZnO'in FTIR spektrumu

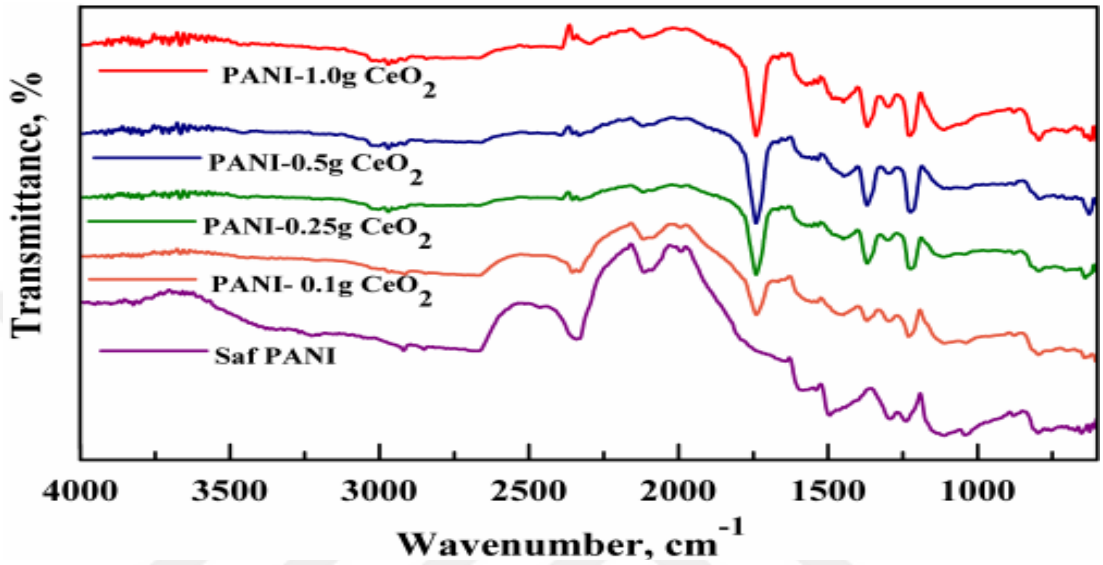
Spektrum değerleri dikkate alınarak, saf PANI'ye göre 1,0g ZnO içeren polimerik kompozit spektrumunun absorpsiyon değerlerinde sapmalar gözlenmiştir. Desenlere göre, nanokompozitler matriksi içinde ZnO'in üniform dağılımı ve aglomerasyonun giderilmesi nedeniyle, nanokompozitlere ZnO'in katkısı ile absorpsiyon yoğunluk artmıştır.

Tablo 3.2. Saf PANI ve (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) ZnO içeren PANI-ZnO nanokompozitlerinin FTIR spektrum değerleri

Numuneler	Benzenoid halkaların C-N gerilme modu (cm^{-1})	Benzenoid halkaların C=C gerilme modu (cm^{-1})	Kinoid halkaların C=N gerilme modu (cm^{-1})	N-H gerilme modu (cm^{-1})	Aromatik halkaların C-H ve C-C modu (cm^{-1})	C-H bağının düzlem eğilme titreşimi (cm^{-1})
Saf PANI	1291	1494	1583	3455	797	1109
PANI-0,1g ZnO	1291	1473	1577	3446	790	1108
PANI-0,25g ZnO	1289	1460	1551	3428	789	1096
PANI-0,5g ZnO	1287	1458	1540	3424	788	1037
PANI-1,0g ZnO	1281	1457	1539	3400	788	1036

3.1.3. Saf PANI ve PANI-CeO_2

Laboratuvar ortamında HCl ve anilin varlığında sentezlenen saf PANI ve PANI-CeO_2 nanokompozitleri için FTIR absorpsiyon spektrumu Şekil 3.3'de gösterilmiştir. Karakteristik absorpsiyon pikleri ise Tablo 3.3'de sunulmuştur.



Şekil 3.3. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) CeO_2 içeren PANI-CeO_2'in FTIR görüntüsü

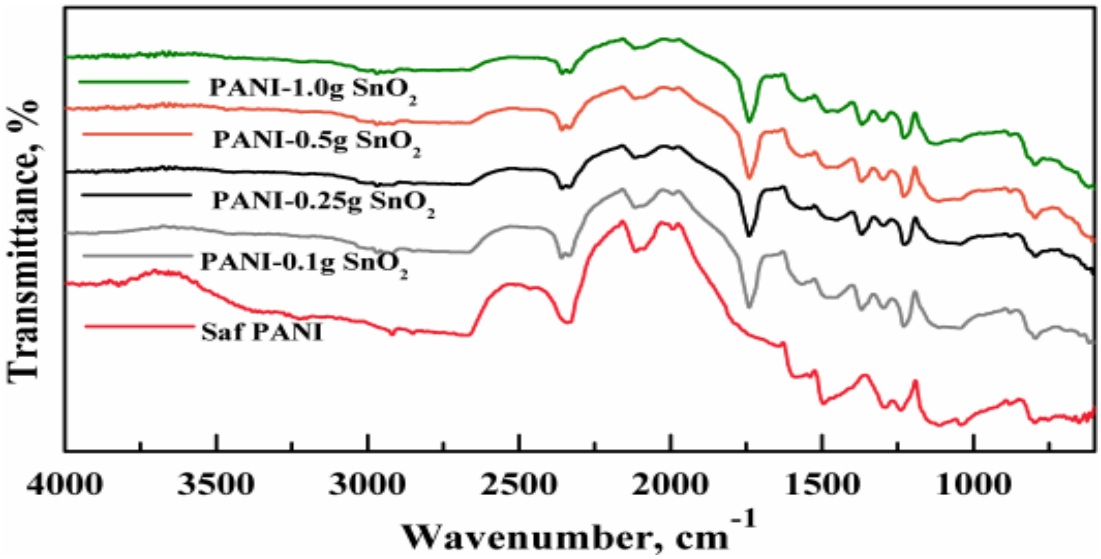
Saf PANI spektrumunun karakteristik absorpsiyon bantları 3455,85; 3417,85; 3346,58; 3202,12; 2919,27; 2850,19; 2462,87; 2341,78; 2113,99; 2089,31; 1991,36; 1539,16; 1494,59; 1291,69; 1109,95; 797,06 cm^{-1} ve 672,37 cm^{-1}. CeO_2'in PANI matriksine ilavesiyle hafif kaymalar meydana gelmiştir. Ayrıntılı olarak, PANI-1,0g CeO_2 nanokompozit spektrumunun frekans bantları 3502,16; 3416,71; 3344,85; 3200,63; 2914,22; 2842,13; 2460,49; 2350,48; 2117,70; 1990,49; 1534,08; 1485,05; 1297,30; 1111,56; 794,57 ve 662,75 cm^{-1}'e kayması dikkat çekmiştir. 1,0g CeO_2 içeren polimerik kompozitin spektrumunun saf PANI'ye göre gösterdiği bu farklılıklar, CeO_2 partiküllerinin polimerik matris içerisinde yer aldığını ve PANI'nin kristalizasyonunda etkili olduğunu kanıtlamıştır. 1111 cm^{-1} civarındaki bantlar C-O bağı gerilme modunu doğrulamaktadır ve yaklaşık 1553, 1369, 1230 cm^{-1}'de gözlenen kompleks bantlar, numunedeki istenmeyen kalıntılardan kaynaklanmaktadır. Bunula birlikte, 877 cm^{-1}'lik pik metal-oksijen bağına aittir [70]. Metal oksijen pikinin absorbans yoğunluğu CeO_2'in ağırlığı arttıkça artmıştır.

Tablo 3.3. Saf PANI ve PANI-CeO_2 nanokompozitlerinin FTIR spektrumundaki pik pozisyonları

Numuneler	Benzenoid halkaların C-N gerilme modu (cm^{-1})	Benzenoid halkaların C=C gerilme modu (cm^{-1})	Kinoid halkaların C=N gerilme modu (cm^{-1})	N-H gerilme modu (cm^{-1})	Aromatik halkaların C-H ve C-C modu (cm^{-1})	C-H bağının düzlem eğilme titreşimi (cm^{-1})
Saf PANI	1291	1494	1583	3455	797	1109
PANI-0,1g CeO_2	1295	1481	1580	3464	795	1110
PANI-0,25g CeO_2	1299	1478	1553	3450	795	1114
PANI-0,5g CeO_2	1298	1472	1552	3438	790	1112
PANI-1,0g CeO_2	1297	1485	1534	3416	794	1111

3.1.4. Saf PANI ve PANI-SnO_2

Şekil 3.4'de oksidatif polimerizasyon yöntemi ile elde edilen saf PANI ve PANI-SnO_2 nanokompozitlerin FTIR spektrum eğrileri sergilenmiştir. Ayrıca, Tablo 3.3'de saf PANI ve PANI-SnO_2 nanokompozitlerin ana karakteristik absorpsiyon pikleri sunulmuştur.



Şekil 3.4. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) SnO_2 içeren PANI-SnO_2'in FTIR görüntüsü

Saf PANI'nin benzenoid halkalarının C=C gerilme modu 1494 cm^{-1}, kinoid halkaların C=N gerilme modu 1583 cm^{-1}, N-H gerilme modu 3455 cm^{-1}, benzenoid halkaların C-N gerdirme modu 1291 cm^{-1}, C-H bağının düzlem eğilme titreşimi 797 cm^{-1} ve C-H, C-C aromatik halka modu 1109 cm^{-1} dalga boylarında belirlenen karakterizasyon pikleri, SnO_2 nanoparçacıklarının eklenmesine dayanılarak, PANI-SnO_2 nanokompozitlerde daha düşük dalga sayısı tarafına kaydırılmıştır. Bu kaymalar 1494 cm^{-1} ile 1430 cm^{-1}, 1583 cm^{-1} ile 1535 cm^{-1}, 1291 cm^{-1} ile 1230 cm^{-1}, 1109 cm^{-1} ile 1043 cm^{-1}, 797 cm^{-1} ile 795 cm^{-1} ve 3455 cm^{-1} ile 3339 cm^{-1} arasındadır [71]. Düşük dalga sayısı bölgesi, kalay oksidin antisimetrik Sn-O-Sn moduna tekabül eden 618 cm^{-1} civarında güçlü bir titreşim sergilemektedir [68]. Pik pozisyonlarındaki bu hafif değişim, polianilin ve SnO_2 partikülleri arasındaki bazı kimyasal etkileşimlere atfedilebilir. Polianilin ve SnO_2 nanopartikülleri arasındaki bu tür etkileşimler Libo Sun ve arkadaşları [72], ve Lina Geng ve ark. [73] tarafından da gözlemlenmiştir.

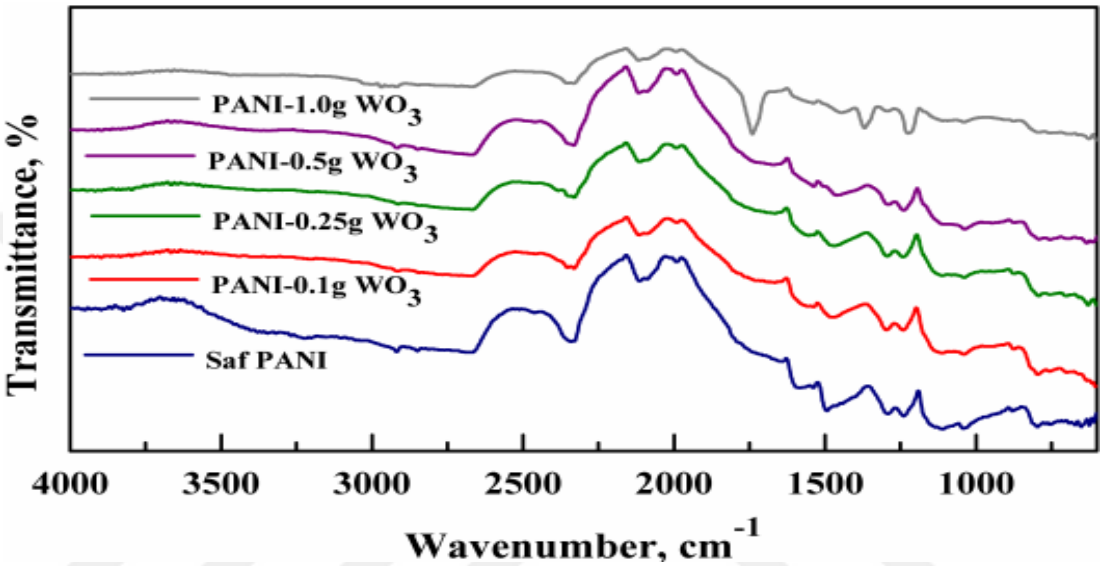
Tablo 3.4. Saf PANI ve PANI-SnO_2 nanokompozitlerinin FTIR spektrum değerleri

Numuneler	Benzenoid halkaların C-N gerilme modu (cm^{-1})	Benzenoid halkaların C=C gerilme modu (cm^{-1})	Kinoid halkaların C=N gerilme modu (cm^{-1})	N-H gerilme modu (cm^{-1})	Aromatik halkaların C-H ve C-C modu (cm^{-1})	C-H bağının düzlem eğilme titreşimi (cm^{-1})
Saf PANI	1291	1494	1583	3455	797	1109
PANI-0,1g SnO_2	1245	1457	1565	3450	795	1044
PANI-0,25g SnO_2	1241	1449	1559	3439	784	1043
PANI-0,5g SnO_2	1239	1432	1536	3417	796	1048
PANI-1,0g SnO_2	1230	1430	1535	3339	795	1043

3.1.5. Saf PANI ve PANI-WO_3

Şekil 3.5, kimyasal polimerizasyon ile elde edilen toz halindeki saf PANI ve PANI-WO_3 polimerik nanokompozitlerin FTIR spektrumundaki absorpsiyon pik noktalarını/bantlarını göstermektedir. Tablo 3.5'de ise polimerik nanokompozitlerin FTIR spektrum değerleri sunulmuştur.

PANI matriksine WO_3 nanoparçacıklarının eklenmesine bağlı olarak, saf PANI'nin benzenoid halkalarının C=C gerilme modu 1494 cm^{-1}, kinoid halkaların C=N gerilme modu 1583 cm^{-1}, N-H gerilme modu 3455 cm^{-1}, benzenoid halkaların C-N gerilme modu 1291 cm^{-1}, C-H bağının düzlem eğilme titreşimi 797 cm^{-1} ve C-H, C-C aromatik halka modu 1109 cm^{-1} dalga boylarında belirlenen karakterizasyon piklerinde farklılıklar gözlemlenmiştir.



Şekil 3.5. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) WO_3 içeren PANI-WO_3'in FTIR absorpsiyon spektrumu

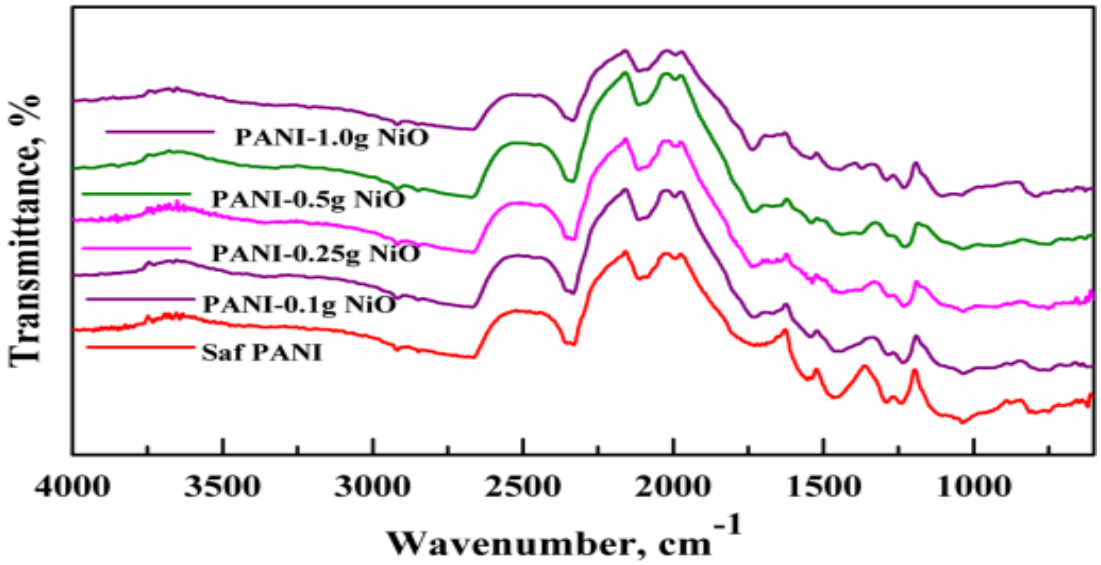
Özellikle, PANI-1,0g WO_3 spektrumunda, yukarıdaki belirgin piklerin yoğunluğu açıkça azalmıştır ve PANI'ye bağlı olarak birkaç yeni pik oluşmuştur. Örneğin, saf PANI'nin karakteristik piklerinde 1291 cm^{-1}'den 1290 cm^{-1}'e, 1494 cm^{-1}'den 1448 cm^{-1}'e, 1583 cm^{-1}'den 1537 cm^{-1}'e, 3455 cm^{-1}'den 3402 cm^{-1}'e, 1109 cm^{-1}'den 1036 cm^{-1}'e, 797 cm^{-1}'den 790 cm^{-1}'e kaymalar gözlemlenmiştir. Şekilden görüldüğü üzere, PANI spektrumundaki 1214 cm^{-1}'deki pik yoğunluğu, PANI-1,0g WO_3'dakinden oldukça yüksektir. Bu çoğunlukla H^+ tüketimine atfedilir. Yaklaşık 2900-3000 cm^{-1} dalga boylarındaki küçük pikler, moleküler kimyasal tutunan su ve hidroksil gruplarının varlığına tayin edilmektedir. Ayrıca, yaklaşık 800 cm^{-1}'de görünen pik O-W-O bağına aittir [74-75]. Absorpsiyon bantlar kıyaslandığı zaman, WO_3'ün ilavesiyle meydana gelen hafif kaymalar polianilin ile WO_3 nanoparçacıkları arasındaki güçlü etkileşimden dolayı kaynaklandığı gözlemlenmiştir.

Tablo 3.5. Saf PANI ve PANI-WO_3 polimerik nanokompozitlerinin FTIR spektrum verileri

Numuneler	Benzenoid halkaların C-N gerilme modu (cm^{-1})	Benzenoid halkaların C=C gerilme modu (cm^{-1})	Kinoid halkaların C=N gerilme modu (cm^{-1})	N-H gerilme modu (cm^{-1})	Aromatik halkaların C-H ve C-C modu (cm^{-1})	C-H bağının düzlem eğilme titreşimi (cm^{-1})
Saf PANI	1291	1494	1583	3455	797	1109
PANI-0,1g WO_3	1296	1469	1566	3439	795	1112
PANI-0,25g WO_3	1293	1469	1554	3437	793	1094
PANI-0,5g WO_3	1290	1462	1538	3416	790	1036
PANI-1,0g WO_3	1290	1448	1537	3402	790	1036

3.1.6. Saf PANI ve PANI-NiO

Kimyasal olarak sentezlenen saf PANI ve PANI-NiO nanokompozitlerin 4000-600 cm^{-1} dalga boyunda kaydedilen FTIR absorpsiyon spektrumu Şekil 3.6'de gösterilmiştir. Farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) NiO içeren PANI kompozitlerindeki dalga boyunda meydana gelen kaymalar Tablo 3.6'de verilmiştir.



Şekil 3.6. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) NiO içeren PANI-NiO'in FTIR eğrileri

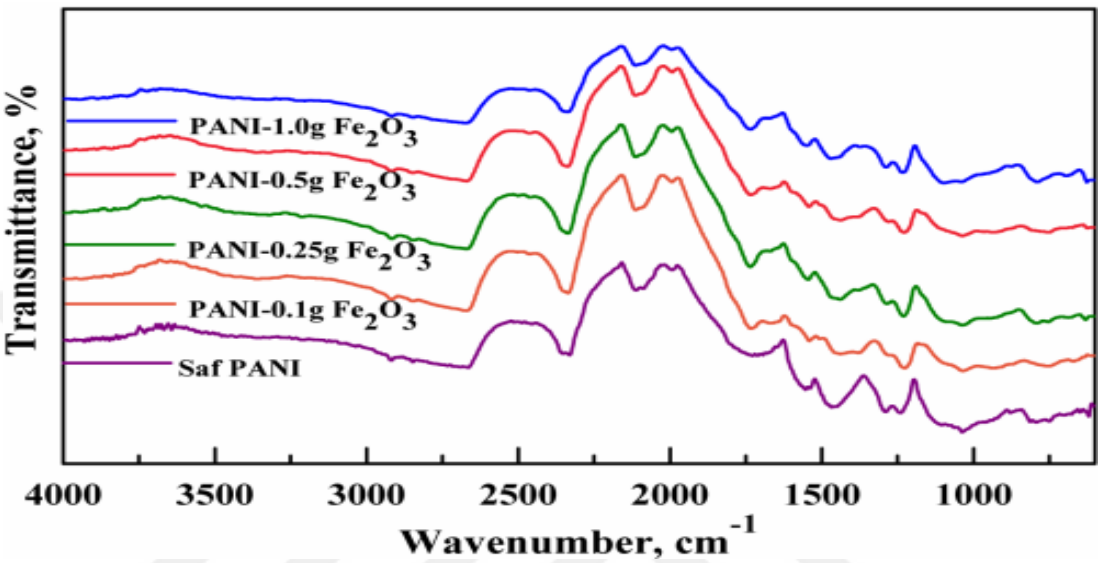
Saf PANI'nin FTIR absorpsiyon pik noktaları 3455,85; 3417,85; 3346,58; 3202,12; 2919,27; 2850,19; 2462,87; 2341,78; 2113,99; 2089,31; 1991,36; 1539,16; 1494,59; 1291,69; 1109,95; 797,06 ve 672,37 cm^{-1}. Saf PANI'nin ana bantları 1494 cm^{-1} (benzenoid halkalarının C=C gerilme modu), 1583 cm^{-1} (kinoid halkaların C=N gerilme modu), 3455 cm^{-1} (N-H gerilme modu), 1291 cm^{-1} (benzenoid halkaların C-N gerilme modu), 797 cm^{-1} (C-H bağının düzlem eğilme titreşimi) ve 1109 cm^{-1} (C-H, C-C aromatik halka modu) dalga boylarında belirlenmiştir. PANI-NiO nanokompozitleri de nerdeyse aynı karakteristik pik bantlarını gösterir. Bu bantlar, sentezlenmiş numunede PANI varlığına işaret etmektedir. Farklı miktarlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) NiO nanoparçacıkları PANI'ye eklendiğinde, PANI'nin bazı bantları NiO partikülleri ile olan etkileşimler nedeniyle hafif kaydığı şekillerden görülür. Özellikle, 1,0g NiO içeren kompozitin absorpsiyon pikleri 1435 cm^{-1}, 1539 cm^{-1}, 3433 cm^{-1}, 1248 cm^{-1}, 1036 cm^{-1} ve 782 cm^{-1}'e kaymıştır. NiO kristal kafesinin eğilme titreşimlerine bağlı olan 780 cm^{-1}'deki karakteristik pik, PANI-NiO kompozitlerinde de gözlemlenmiştir. Sonuçlardan, PANI-NiO kompozitlerinin FTIR spektrumları hem NiO partiküllerini hem de PANI'yi içerdiği görülmüştür [76]. 1000 cm^{-1}'in altındaki absorpsiyon bantlar, sırasıyla, dağılmış metal oksit parçacıklarının Ni-O-H ve metal-oksijen (Ni-O) titreşim modlarının eğilme modlarına karşılık gelir.

Tablo 3.6. Saf PANI ve PANI-NiO polimerik nanokompozitlerinin FTIR spektrumundaki pik pozisyonları

Numuneler	Benzenoid halkaların C-N gerilme modu (cm^{-1})	Benzenoid halkaların C=C gerilme modu (cm^{-1})	Kinoid halkaların C=N gerilme modu (cm^{-1})	N-H gerilme modu (cm^{-1})	Aromatik halkaların C-H ve C-C modu (cm^{-1})	C-H bağının düzlem eğilme titreşimi (cm^{-1})
Saf PANI	1291	1494	1583	3455	797	1109
PANI-0,1g NiO	1284	1470	1545	3454	791	1103
PANI-0,25g NiO	1283	1443	1544	3450	790	1094
PANI-0,5g NiO	1281	1437	1540	3435	787	1039
PANI-1,0g NiO	1248	1435	1539	3433	782	1036

3.1.7. Saf PANI ve PANI-Fe_2O_3

Kimyasal olarak sentezlenen toz haldeki saf PANI ve PANI-Fe_2O_3 nanokompozitlerin atomik etkileşimleri FTIR analizi ile incelenmiş ve elde edilen sonuçları Şekil 3.7 ve Tablo 3.7'de gösterilmiştir.



Şekil 3.7. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) Fe_2O_3 içeren PANI-Fe_2O_3'in FTIR spektrumları

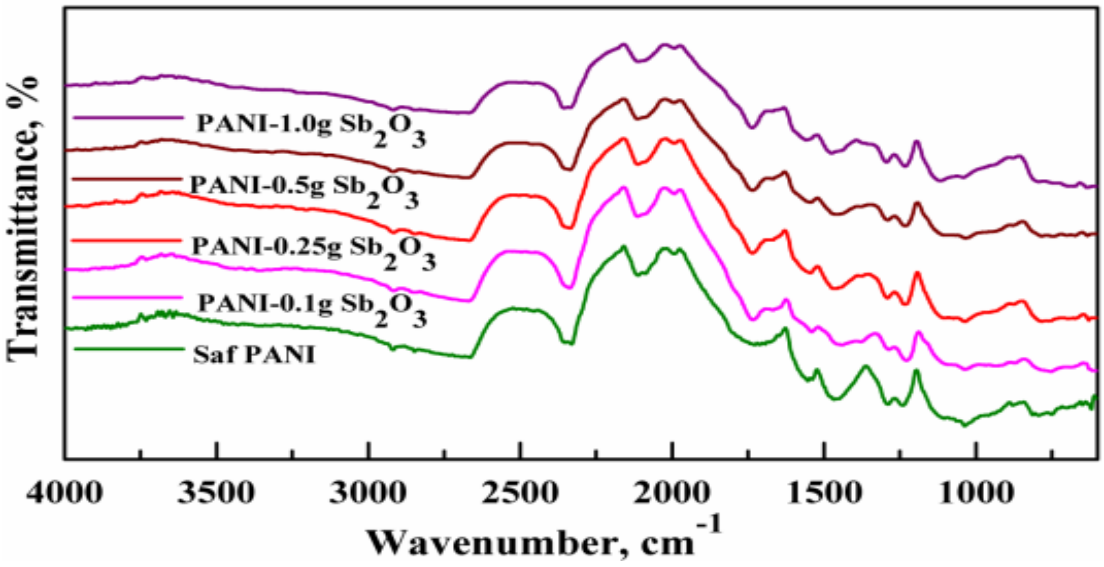
Saf PANI'nin 1583 ve 1494 cm^{-1}'deki bantları kinoid ve benzenoid halkaların C-N ve C=C germe modlarıdır. 1291 cm^{-1}'deki bantlar benzenoid halkanın C-N gerdirme moduna atfedilir ve 1109 cm^{-1}'deki bant, C-H bağının düzlem eğilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 797 cm^{-1} dalga boylarındaki bantlar C-H, C-C aromatik halka modu. Kompozitlerin FTIR spektrumlarının Fe_2O_3 ve polianilin arasındaki güçlü etkileşiminden dolayı, saf PANI'nin spektrumuna benzer olan, C=N, C=C ve C-N için bantların hepsinin 1539, 1439, 1279 ve 1233 cm^{-1} ve 754 cm^{-1} gibi daha düşük dalga sayılarına kaydığı görülmektedir. Fe_2O_3'ün FTIR spektrumunda, 600-700 cm^{-1}'deki bantlar Fe-O gerilmesine aittir [77]. Bu kayma, PANI zincirleri ve Fe_2O_3 yüzeyi arasındaki bazı elektronik etkileşime bağlı olabilir. Böylece, bu değişim PANI-Fe_2O_3 nanokompozit kaplamalarında Fe_2O_3 nanopartiküllerinin varlığını doğrulamaktadır. FTIR ölçümleriyle, nanokompozit hazırlamak için kimyasal polimerizasyon yöntemi kullanılarak, oluşturulmuş Fe_2O_3 nanopartiküllerin PANI matrisine dahil edildiği teyit etmiştir.

Tablo 3.7. Saf PANI ve PANI-Fe_2O_3 polimerik nanokompozitlerinin FTIR spektrumundaki pik pozisyonları

Numuneler	Benzenoid halkaların C-N gerilme modu (cm^{-1})	Benzenoid halkaların C=C gerilme modu (cm^{-1})	Kinoid halkaların C=N gerilme modu (cm^{-1})	N-H gerilme modu (cm^{-1})	Aromatik halkaların C-H ve C-C modu (cm^{-1})	C-H bağının düzlem eğilme titreşimi (cm^{-1})
Saf PANI	1291	1494	1583	3455	797	1109
PANI-0,1g Fe_2O_3	1288	1471	1544	3452	790	1097
PANI-0,25g Fe_2O_3	1285	1439	1542	3443	789	1039
PANI-0,5g Fe_2O_3	1280	1439	1541	3438	784	1036
PANI-1,0g Fe_2O_3	1279	1439	1539	3362	754	1035

3.1.8. Saf PANI ve PANI-Sb_2O_3

Şekil 3.8'de FTIR tekniği ile karakterize edilmiş toz halindeki saf PANI ve PANI-Sb_2O_3 polimerik nanokompozitlerin spektrumları verilmiştir.



Şekil 3.8. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) Sb_2O_3 içeren PANI-Sb_2O_3'in FTIR görüntüsü

Saf PANI spektrumunun karakteristik bantları olan, benzenoid halkalarının C=C gerilme modu 1494 cm^{-1}, kinoid halkaların C=N gerilme modu 1583 cm^{-1}, N-H

gerilme modu 3455 cm^{-1}, benzenoid halkaların C-N gerdirme modu 1291 cm^{-1}, C-H bağının düzlem eğilme titreşimi 1109 cm^{-1} ve C-H, C-C aromatik halka modu 797 cm^{-1} dalga boylarında belirlenmiştir. PANI matriksine farkli oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g v 1,0g) Sb_2O_3 ilavesiyle birlikte, saf PANI'nin belirtilen karakteristik piklerinin dalga boylarında kaymalar olmuştur. Meydana gelen hafif kaymalar Tablo 3.8'de verilmiştir. Özellikle, 1,0g Sb_2O_3 içeren polimerik nanokompozitin, benzenoid halkaların C-N gerilme modu 1291 cm^{-1}'den 1290 cm^{-1}'e, benzenoid halkaların C=C gerilme modu 1494 cm^{-1}'den 1440 cm^{-1}'e, kinoid halkaların C=N gerilme modu 1583 cm^{-1}'den 1541 cm^{-1}'e, N-H gerilme modu 3455 cm^{-1}'den 3349 cm^{-1}'e, aromatik halkaların C-H ve C-C modu 797 cm^{-1}'den 777 cm^{-1}'e, C-H bağının düzlem eğilme titreşimi 1109 cm^{-1}'den 1033 cm^{-1}'e kaymıştır. Bu piklerin yanı sıra, metal oksit germe titreşimlerinin varlığını doğrulayan 650 cm^{-1} civarında bir pik daha mevcut. Elde edilen sonuçlardan, polimerik matris içerisine Sb_2O_3 nano partiküllerinin yerleştiği belirlenmiştir.

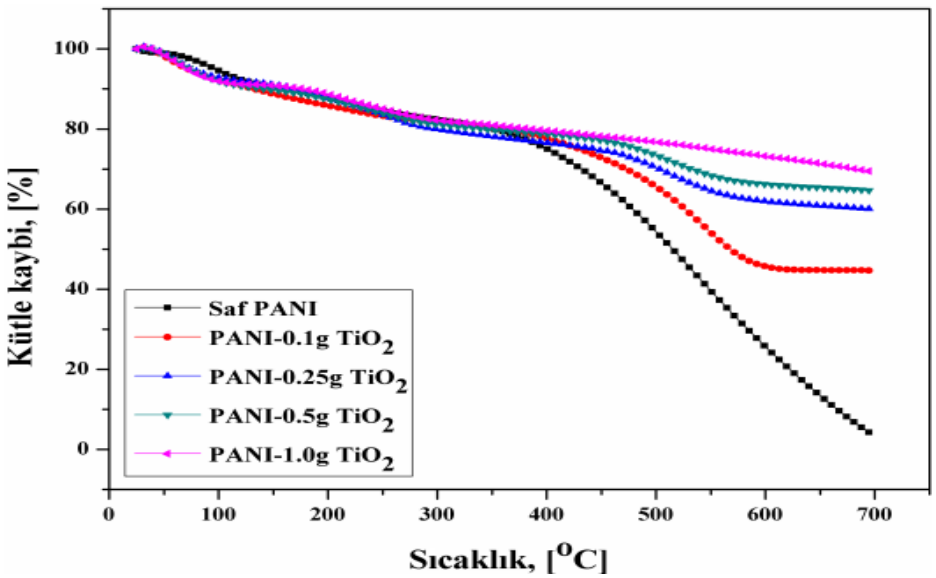
Tablo 3.8. Saf PANI ve PANI-Sb_2O_3 polimerik nanokompozitlerinin FTIR spektrumundaki pik pozisyonları

Numuneler	Benzenoid halkaların C-N gerilme modu (cm^{-1})	Benzenoid halkaların C=C gerilme modu (cm^{-1})	Kinoid halkaların C=N gerilme modu (cm^{-1})	N-H gerilme modu (cm^{-1})	Aromatik halkaların C-H ve C-C modu (cm^{-1})	C-H bağının düzlem eğilme titreşimi (cm^{-1})
Saf PANI	1291	1494	1583	3455	797	1109
PANI-0,1g Sb_2O_3	1286	1475	1559	3440	792	1040
PANI-0,25g Sb_2O_3	1291	1457	1544	3436	786	1036
PANI-0,5g Sb_2O_3	1290	1456	1543	3368	783	1035
PANI-1,0g Sb_2O_3	1290	1440	1541	3349	777	1033

3.2. TGA (Termogravimetrik Analizi)

3.2.1. Saf PANI ve PANI-TiO_2

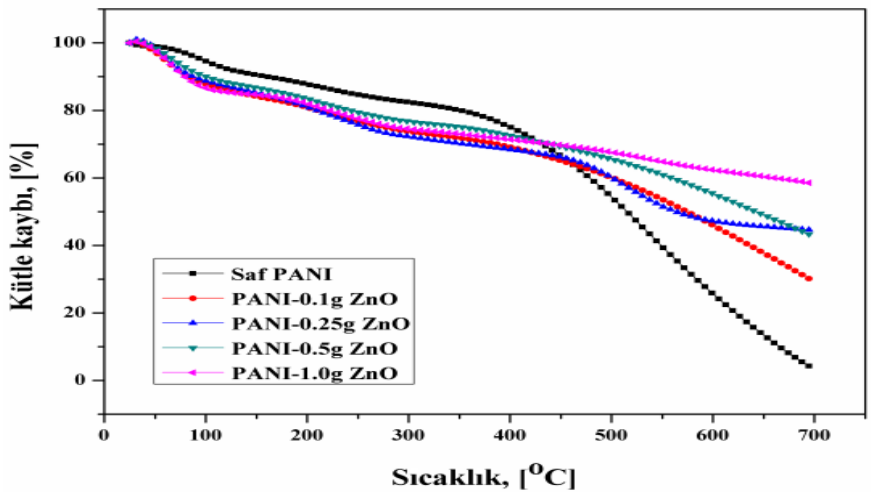
Kimyasal olarak elde edilen toz halindeki saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) TiO_2 içeren PANI-TiO_2 polimerik nanokompozitlerin termal gravimetrik analizi eğrileri Şekil 3.9'de verilmiştir. Tozlar, nitrojen atmosferi altında oda sıcaklığından 700 ^oC'ye kadar ısıtıldı. Polimerik nanokompozitlerin kütle kaybı iki aşamadan oluşur. İlk aşama dehidrasyon aşaması olarak kabul edilir. Bu aşama yaklaşık 100-250 ^oC'de başlar ve katkılı polimer yüzeyinde absorbe edilen suyun desorpsiyonundan ve HCl bileşeninin giderilmesinden kaynaklanmaktadır. İkinci aşama 400 ^oC'den sonra başlar ve polimer zincir kırılmasını gösterir. Bu bölgedeki kütle kaybı oranı önceki bölgedeki kütle kaybı oranından çok daha yüksektir. Bu aşamada, incelenen numunelerin ağırlıklarının nanokompozitlerde TiO_2 oranının artması ile arttığı bulunmuştur. PANI-TiO_2 nanokompoziti ve saf PANI'nin ağırlık farkı sayesinde her bir nanokompozitdeki TiO_2'nin gerçek yüzdesi hakkında kesin bilgi verilebilir. TiO_2 içeren nanokompozitlerin 600 ^oC'den sonra kütle kaybı neredeyse sabit kalır. Böylece, TiO_2 katkılı olduğu polimerik kompozitin saf PANI numunesine kıyasla termal olarak daha fazla dayanabildiği sonucuna varılabilir.



Şekil 3.9. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) TiO_2 içeren PANI-TiO_2'in TGA analizi

3.2.2. Saf PANI ve PANI-ZnO

Saf PANI ile birlikte PANI-ZnO polimerik nanokompozitlerin termal performansı görüntüleri Şekil 3.10'da verilmiştir. Kompozitlerin TGA ölçümü bozunma sıcaklığı, malzemelerin absorbe edilen nem içeriği, ayrışma noktalarındaki çözücü kalıntılarını belirlemek için gerçekleştirilmiştir. Saf PANI örneğinin termogravimetrik analiz eğrisi, 234 ^{o}C'ye kadar olan ilk ısınma sırasında absorplanan nem ve çözücü nedeniyle kilo kaybını, ardından da 700 ^{o}C'ye kadar olan aşamada dopantın yok edilmesine atfedilebilecek kütle kaybını göstermektedir. Farklı miktarlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) ZnO içeren PANI-ZnO hibrit kompozitlerin termal azalması 3 aşamalıdır. Birinci aşama 90 ^{o}C'de suyun giderilmesi, ikinci aşama ise 260 ^{o}C'den başlayan sıcaklıklarda katkı anyonların serbest bırakılması nedeniyle görülmüştür. Yaklaşık 500 ^{o}C'de görülen ve aynı zamanda polimerin ayrışmasına tekabül eden kütle kaybı üçüncü aşamadır. Eğrilere göre, saf PANI'nin kütle kaybı %98-99 iken, polimerik nanokompozitlerin, özellikle de, 1,0g ZnO içeren kompozitin kütle kaybı %30 olmuştur. Bu da, nano yapılı ZnO'in nanokompozitteki mıktarı arttıkça polimerik nanokompozitin termal davranışının da arttığını açıkça gösterir.

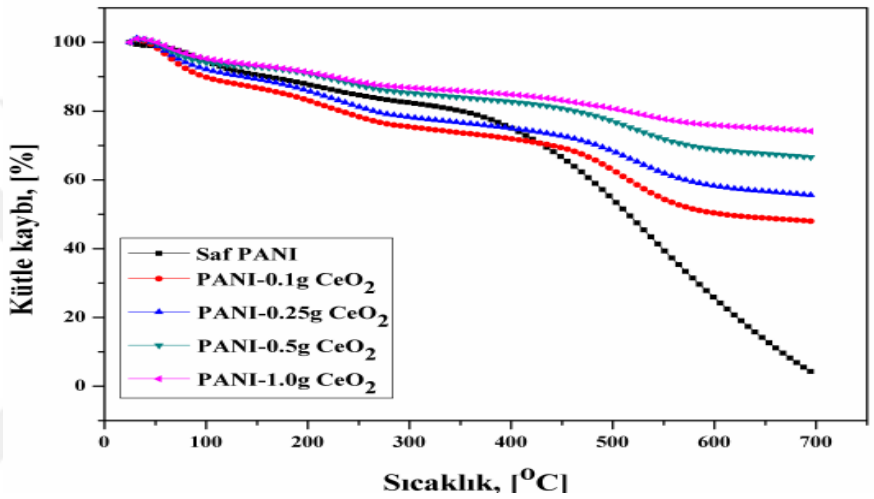


Şekil 3.10. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) ZnO içeren PANI-ZnO'in TGA eğrileri

3.2.3. Saf PANI ve PANI-CeO_2

10 ^{o}C/min^{-1} ısıtma hızı altında termal davranışı incelenen saf PANI ve PANI-CeO_2 polimerik nanokompozit tozlarının TGA görüntüleri Şekil 3.11'de verilmiştir. Polimerik nanokompozit ayrışmasının üç aşamada olup, ilk ayrışmanın 100-150 °C

aralığında gerçekleştiği görülmektedir. Tespit edilen kütle kaybının 100 °C'de %10-15 arasında değişmektedir. Bu aralıktaki kütle kaybı polimerin yapısında yer alan suyun buharlaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Diğer kütle kaybı ise 250-350 °C arasında asitin giderilmesi sonucu meydana gelmiştir. Son kütle kaybı 450-550 ^{o}C arasında polimerlerin bozunmaya başlamasından dolayı gerçekleşmiştir. 700 ^{o}C sonunda 1,0g CeO_2 içeren polimerik kompozitte %40'lık bir kütle kaybı görülürken, saf PANI'de bu oranın %98-99 arasında olduğu görülmektedir. Buna göre, inorganik yapılı CeO_2 miktarının artmasıyla kompozitin termal kararlılığı artmıştır.

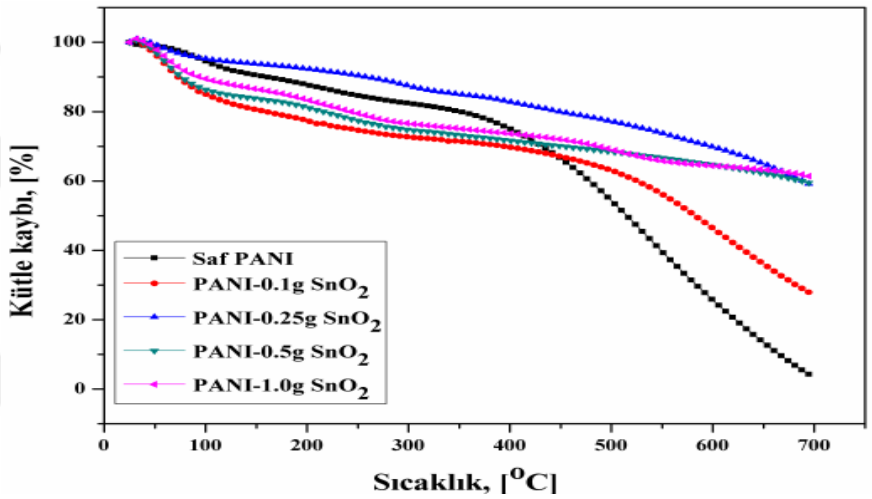


Şekil 3.11. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) CeO_2 içeren PANI-CeO_2'in TGA görüntüsü

3.2.4. Saf PANI ve PANI-SnO_2

Termal gravimetrik analiz, sentezlenmiş saf PANI ve PANI-SnO_2 polimerik kompozitlerin termal davranışını elde etmek için kullanıldı. Şekil 3.12, saf PANI ile farkli miktarlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) SnO_2 içeren PANI-SnO_2 nanokompozitleri için TGA eğrilerini göstermektedir. Sonuçlar, saf PANI'nin ısıl bozunma sıcaklığının, PANI-SnO_2 hibrid nanokompozitlerinkinden daha düşük olduğunu ortaya koymuştur. Saf PANI'nin TGA analizi, kilo kaybı davranışının iki ana aşamasını belirtir. Yaklaşık 100-250 °C'de bulunan başlangıçtaki kilo kaybı bölgesi, atık suyun atılmasına ve polimer yapısındaki asit katkı maddesinin ortadan kaldırılmasına atfedilir. 430 ^{o}C civarında gözlemlenen termogramdaki bir sonraki aşama sürecin değişimini belirtti. Bu, polimer moleküler zincirlerin ayrışmasına karşılık gelir. Aynı zamanda, PANI-SnO_2 nanokompozitleri termal analizden

görüldüğü gibi iki sıcaklık bölgeleri ısı bozunma sürecini göstermektedir. 125 ^{o}C'nin altındaki sıcaklıklarda meydana gelen ilk termal geçiş, PANI-SnO_2 nanopartiküllerinde su moleküllerinin kaybından ve 200 ^{o}C üzerindeki termal olay, dopant anyonlarının evrimi ve oligomerlerin bozunması ile ilişkili olmasından kaynaklanmaktadır. İkinci olay, 350-500 ^{o}C civarında başlar ve polimer zincir yapılarının bozulması ile ilgilidir. TGA eğrilerinin gözlemlenen sonuçlarından, polianilin matrisine SnO_2 nanopartiküllerin eklenmesinin nanokompozitlerin ısıl stabilitesini geliştirdiği açıktır. TGA eğrileri, PANI-SnO_2'nin termal kararlılığının saf PANI'den daha yüksek olduğunu kanıtlamaktadır.

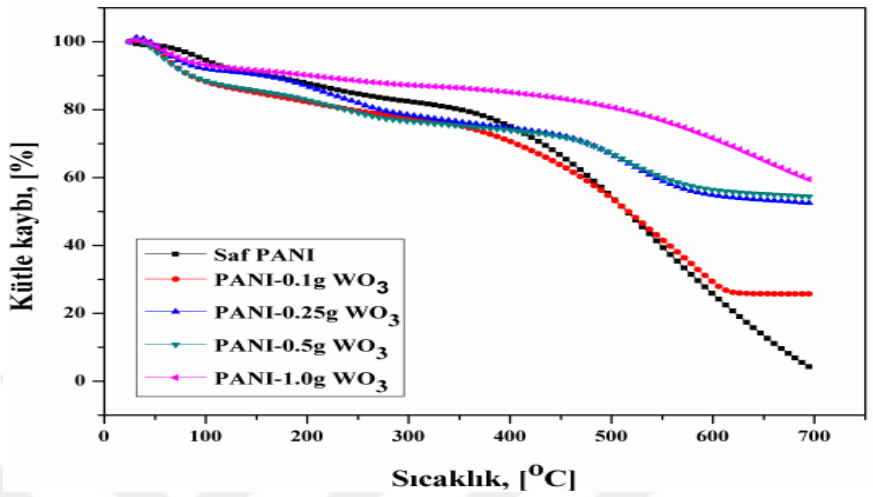


Şekil 3.12. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) SnO_2 içeren PANI-SnO_2'in TGA görüntüsü

3.2.5. Saf PANI ve PANI-WO_3

Saf PANI ve PANI-WO_3 nanokompozitin termogravimetrik analizi görüntüsü Şekil 3.13'de sunulmuştur. Bu çalışmada, TGA deneyleri sırasında üç farklı reaksiyon bölgesi gözlenmiştir. Reaksiyon aralıklarını belirledikten sonra, bu aralıklarla kütle kaybı miktarı bulunmuştur. Birinci bölgedeki kütle kaybı 50-90 ^{o}C arasında su molekülleri ve solventin buharlaşmasıyla meydana geldi, ikinci bölgedeki kütle kaybı oranı malzemeden devamlı dışarı atılan etanolün ve asitin giderilmesi nedeniyle 240 ^{o}C'de meydana gelmiştir. Son bölgedeki kütle kaybı ise 480-570 ^{o}C de polimer omurgasının bozulmasından kaynaklanmaktadır. Üçüncü bölgedeki 1,0g WO_3 içeren polimerik nanokompozitlerin kütle kaybı oranı %35 iken, saf PANI'nin kütle kaybı oranı %98-99 arasındadır. TGA ölçümleri, polimerik kompozite ilave edilen WO_3

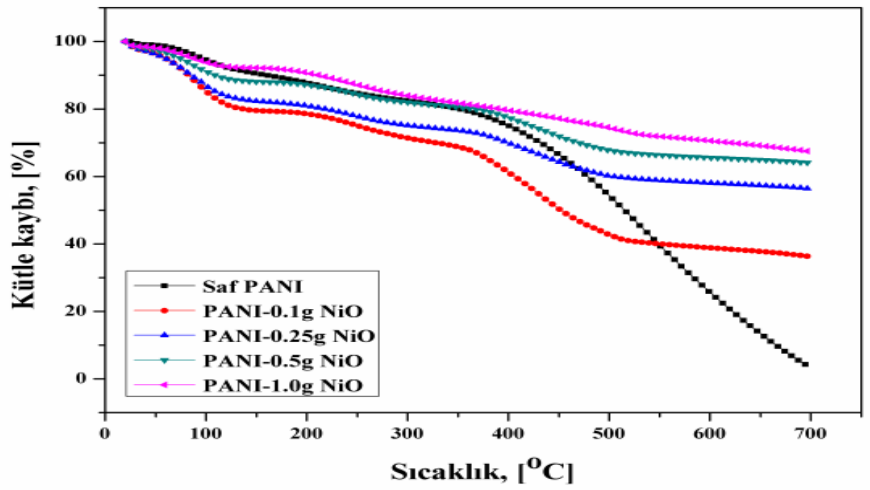
miktarının arttırılmasıyla, termal kararlılığın arttığını göstermiştir. Termogravimetrik analizi ölçümleri, sentezlenen PANI-WO_3 polimerik kompozitlerin sıcaklığın 500 ^oC'nin altında olduğu uygulamalarda kullanılabileceğini gösterdi.



Şekil 3.13. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) WO_3 içeren PANI-WO_3'in TGA görüntüsü

3.2.6. Saf PANI ve PANI-NiO

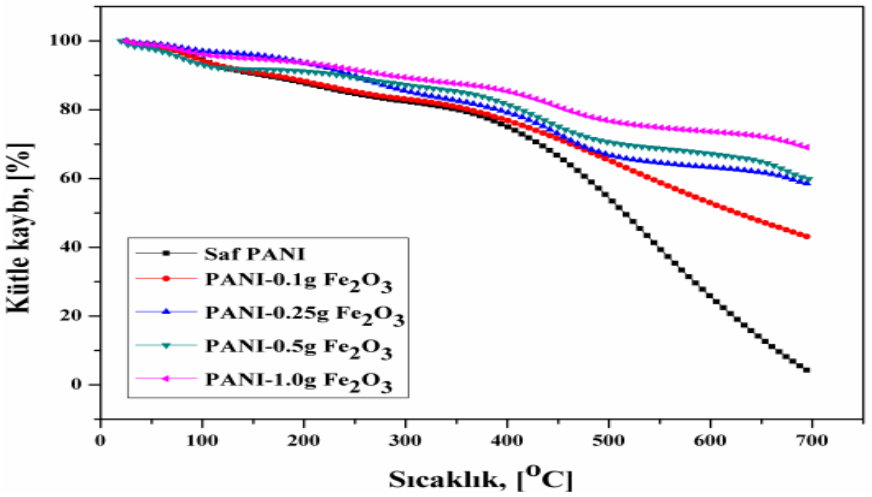
Şekil 3.14'de kimyasal olarak sentezlenen saf PANI ve farklı miktarlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) NiO içeren PANI-NiO nanokompozitlerin TGA görüntüleri verilmiştir. Eğrilerden görüldüğü gibi, saf PANI'nin kütle kaybının iki aşaması mevcut. Başlangıçtaki kilo kaybı bölgesi yaklaşık 100-250 °C'de olup, atık suyun atılması ve polimer yapısındaki asit katkı maddesinin ortadan kaldırılmasıyla meydana gelmiştir. 430 ^oC civarında gözlemlenen termogramdaki bir sonraki aşama sürecin değişimini belirtti. PANI-NiO polimerik nanokompozitlerin üç aşamalı kütle kaybı bölgeleri bulunmaktadır. 100-250 ^oC'de absorplanmış suyun buharlaşmasından ortaya çıkan başlangıç aşamanın ardından, ikinci aşama 350 ^oC'de başlar ve malzemedeki oligomerlerin bozunması ile ilişkilidir. Sıradaki aşama 500 ^oC'de polimerin bozunmasindan kaynaklanan kütle kaybı bölgesidir. Saf PANI ile karşılaştırıldığında, polimerin bozunması PANI-NiO nanokompozit durumunda PANI ve NiO ara yüzeyi arasındaki güçlü etkileşimden dolayı azalmıştır. Analiz sonuçları, saf PANI'ye göre NiO nanopartikülleri içeren PANI-NiO'nin termal kararlılığının daha yüksek olduğunu kanıtlamaktadır.



Şekil 3.14. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) NiO içeren PANI-NiO'in TGA görüntüsü

3.2.7. Saf PANI ve PANI-Fe_2O_3

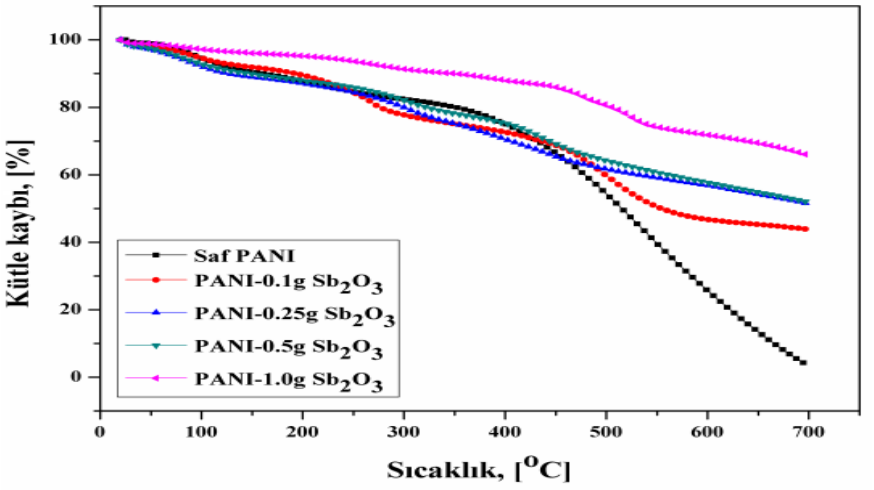
Isıtma hızı 10 °C/dk olan ve azot atmosferi altında gerçekleşen saf PANI ve PANI-Fe_2O_3 kompozit numunesi için termogravimetrik analizin eğrileri Şekil 3.15'de gösterilmiştir. Saf PANI'nin gözlemlenen termogramdaki ilk kütle kaybı yaklaşık 100-250 °C'de atık suyun atılması ve polimer yapısındaki asit katkı maddesinin ortadan kaldırılmasıyla, ikinci kütle kaybı 430 °C'de sürecin değişimiyle meydana gelmiştir. Fe_2O_3 nanoparçacıkları içeren PANI-Fe_2O_3 nanokompozitin başlangıçtaki bozunma sıcaklığı 100 °C civarında gerçekleşir ve numunede mevcut olan nem kaybından kaynaklandığını gösterir. TGA eğrisindeki ikinci kütle kaybı yaklaşık 400 °C'den başlayan sürekli kütle kaybı polimerin parçalanmasından kaynaklanmaktadır. Saf PANI'nin toplam kütle kaybı %98-99 iken, 1,0g Fe_2O_3 nanopartikülleri içeren PANI-Fe_2O_3 polimerik nanokompozitin kütle kaybı oranı %22 civarında olup, PANI matriksine ilave edilen Fe_2O_3 miktarının arttırılmasıyla, saf PANI'ye göre termal kararlılığının daha yüksek olduğunu kanıtlamaktadır.



Şekil 3.15. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) Fe_2O_3 içeren PANI-Fe_2O_3'ün TGA analizi

3.2.8. Saf PANI ve PANI-Sb_2O_3

APS tarafından kimyasal oksidan olarak sentezlenen saf PANI ve PANI-Sb_2O_3'ün termal stabilitesi TGA yöntemi ile analiz edilmiştir. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) Sb_2O_3 içeren PANI-Sb_2O_3 polimerik nanokompozitin TGA eğrileri Şekil 3.16'de gösterilmektedir. Termogram saf PANI'de iki ve PANI-Sb_2O_3'de üç aşamalı bozunma işlemini göstermiştir. İlk kütle kaybı olan basamak, esas olarak katkılı polimer üzerinde emilen su moleküllerinin ve nemin çıkarılmasından kaynaklanıyor. İkinci kütle kaybı basamağı, PANI omurgasından dopantın çıkarılması ve PANI'nin benzenoid yapısının hafif bozunması ile ilişkilendirildi. Üçüncü kütle kaybı basamağı, iskelet PANI'nin zincir yapısının termal bozunmasına atfedildi. 550 ^oC üzerindeki bozunmadan sonra, 1,0g Sb_2O_3'lü PANI %35,2 ağırlıkta kalmıştır. Bu, PANI-Sb_2O_3 nano kompozit sistemin termal kararlılığını teyit etmiştir. Termal kararlılığındaki artış, PANI zincirlerinin Sb_2O_3'ün bazal aralığına eklenmesinden kaynaklanmaktadır. Eklenen Sb_2O_3, PANI'nin karbür oluşturucu doğasını (yani, alev geciktirici niteliğini) geliştirmiştir. TGA verileri, Sb_2O_3 içeren PANI-Sb_2O_3 nanokompozitin saf PANI ye göre daha yüksek termal kararlılık gösterdiğini kanıtlamıştır.

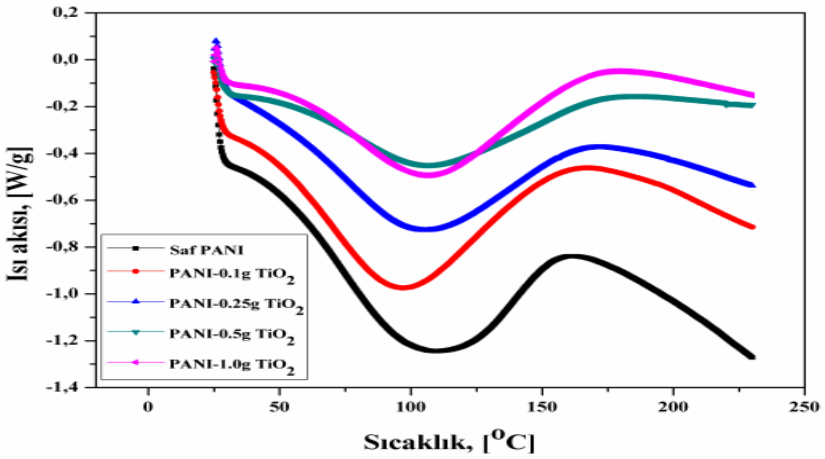


Şekil 3.16. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) Sb_2O_3 içeren PANI-Sb_2O_3'in TGA görüntüsü

3.3. DSC (Diferansiyel Tarama Kalorimetrik) Analizi

3.3.1. Saf PANI ve PANI-TiO_2

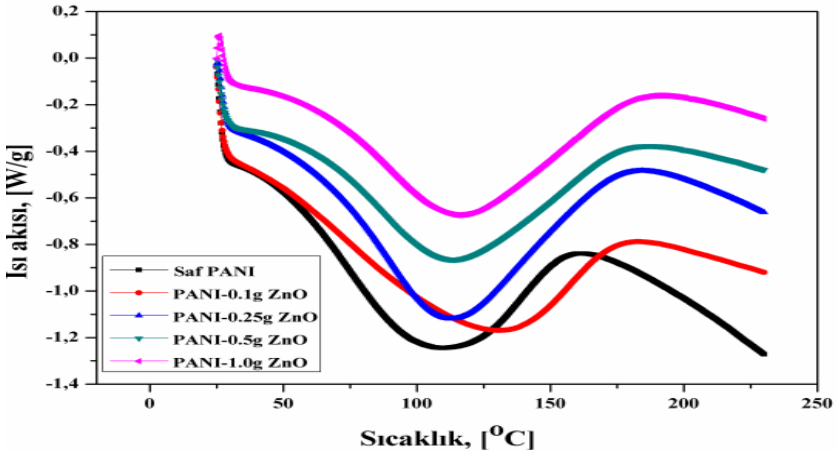
10 ºC/dk ısıtma hızları ve azot atmosferi altında diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) analizi, saf PANI ve PANI-TiO_2 nanokompozitleri için gerçekleştirilmiş ve DSC eğrisi Şekil 3.17'de gösterilmiştir. Şekildeki DSC eğrisinden, polimerik nanokompozitlerin iki aşamalı ısıl parçalanması olduğu görülmektedir. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) TiO_2 içeren PANI-TiO_2 polimerik nanokompozitlerin DSC eğrileri, yaklaşık 100-170 ºC'de geniş endotermik pik, 30-100 ºC ve 160-230 ºC civarında ekzotermal pikleri gösterir. 100-170 ºC'de görülen endotermik pik absorplanan su moleküllerin ve HCl'nin giderilmesi nedeniyle meydana gelmiştir. PANI'nin hemen hemen ayrışmasından kaynaklanan geniş ekzotermik pikler 160-230 ºC aralığında gözlemlenmiştir. Özellikle, 1,0g TiO_2 içeren polimerik nanokompozitin saf PANI'ye göre termal kararlılığın daha yüksek olduğu DSC eğrisinden görülmüştür.



Şekil 3.17. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) TiO_2 içeren PANI-TiO_2'in DSC analizi

3.3.2. Saf PANI ve PANI-ZnO

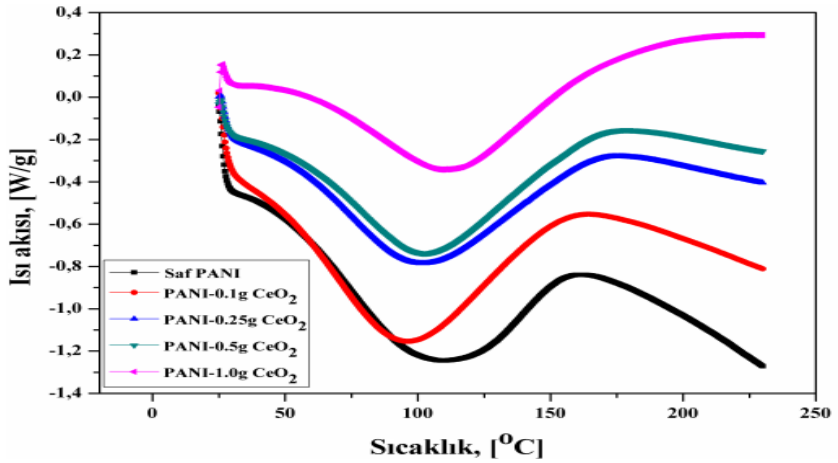
Saf PANI ve PANI-ZnO nanokompozitlerin arasındaki termal özellikleri diferansiyel tarama kalorimetresi çalışmalarıyla araştırılmıştır ve Şekil 3.18'de sunulmuştur. DSC eğrileri, farklı materyallerin kristal erime, yeniden kristalleştirme ve polimer dekompozisyonun giderilmesi için bazı endotermik ve ekzotermik pikleri göstermiştir. Farklı miktarlardaki (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) ZnO nanoparçacıklarını içeren polimerik kompozitlerin ısıl davranışlara etkisini anlamak için saf PANI'nin DSC analizi de incelenmiştir. DSC eğrisinden görülebileceği üzere, nanokompozitler için tek endotermik ve iki ekzotermik pik gözlenmiştir. Yaklaşık 100-180 °C'de maksimum olan ilk pik, su/nemin çıkarılmasından, diğer pikler 30-100 ^oC ve 160-230 ^oC'de gözlenen ekzotermik pikler olup, polimerin termal bozunmasından kaynaklanıyor. ZnO'in dahil edilmesi ve ZnO nanopartikül içeriğini artırmak suretiyle PANI-ZnO kompozitlerinin termal stabilitesi artmıştır.



Şekil 3.18. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) ZnO içeren PANI-ZnO'in DSC eğrisi

3.3.3. Saf PANI ve PANI-CeO_2

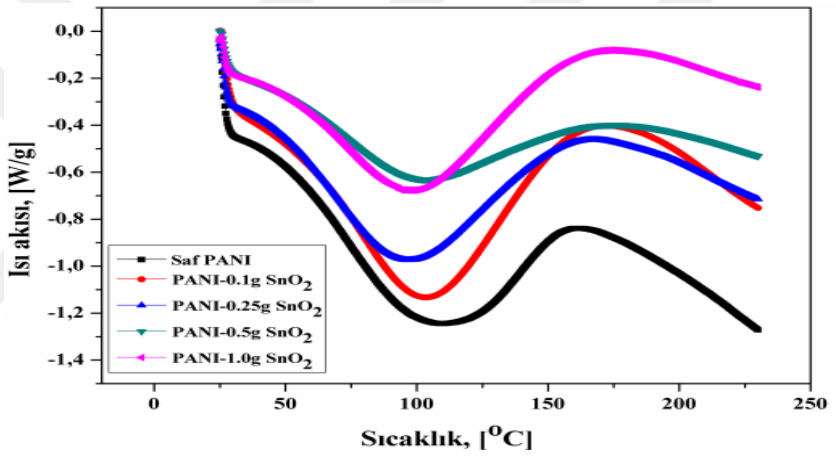
Şekil 3.19, saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) CeO_2 nanoparçacıkları içeren PANI-CeO_2 kompozitlerin DSC eğrilerini göstermektedir. Saf PANI ve PANI-CeO_2 polimerik nanokompozitlerin DSC eğrileri, 100-170 ºC civarında güçlü bir endotermik pik, ayrıca 25-100 ºC ve 165-230 ºC arasında ekzotermal pik gösterir. 100-170 ºC'de görülen endotermik pik su moleküllerin buharlaşması nedeniyle meydana gelmiştir. Ürünlerin ayrışmasından kaynaklanan geniş ekzotermik pikler 165-230 ºC aralığında gözlemlenmiştir. Eğrilerden, 1,0g CeO_2 nanopartikülleri içeren nanokompozitin saf PANI'ye göre termal stabilitesi daha yüksek olduğu görülmüştür.



Şekil 3.19. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) CeO_2 içeren PANI-CeO_2'in DSC termogramı

3.3.4. Saf PANI ve PANI-SnO_2

Hidroklorik asit varlığında sentezlenen saf PANI ve PANI-SnO_2 kompozitlerinin diferansiyel tarama kalorimetrik analizi Şekil 3.20'de verilmiştir. DSC analizi azot akımı altında 10 ^oC/dk ısıtma hızında gerçekleştirildi. Saf PANI ve PANI-SnO_2 polimerik nanokompozitlerin DSC eğrileri, 100-170 ^oC civarında güçlü bir endotermik pik, ayrıca 30-100 ^oC ve 170-230 ^oC arasında ekzotermal pik gösterir. Keskin endotermik pik, numunedeki atık suyun buharlaşmasına atanabilen 100-170 ^oC'de görülür. 170-230 ^oC aralığında gözlemlenen geniş ekzotermik DSC pikleri polimer ürünlerinin ayrışmasından kaynaklanmaktadır. Bu DSC eğrileri TGA analizi sonuçlarını doğrulamaktadır.

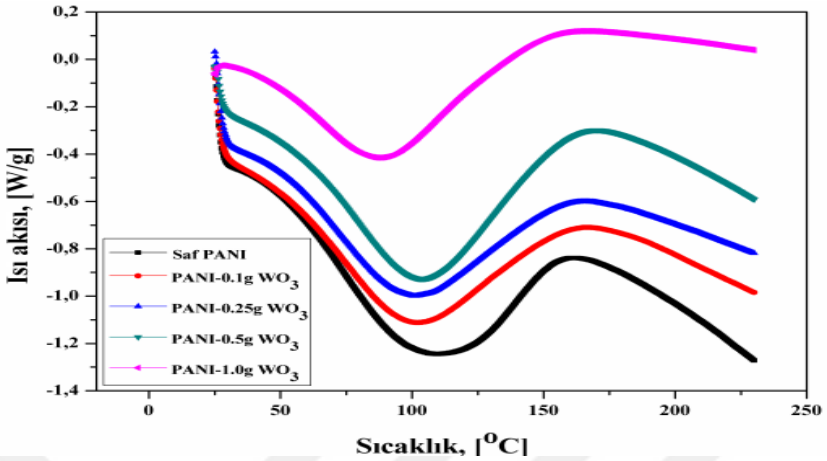


Şekil 3.20. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) SnO_2 içeren PANI-SnO_2'in DSC görüntüsü

3.3.5. Saf PANI ve PANI-WO_3

Şekil 3.21, saf PANI ve çeşitli içerikli (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) nano-WO_3 partikülleri içeren PANI-WO_3 nanokompozitinin üç farklı termal davranışının DSC eğrisini göstermektedir. Tüm PANI örnekleri, Şekil 3.29'dan görülebileceği üzere, 100-160 ^oC aralığında, ağırlık kaybıyla ilişkili yoğunluk endotermik etkisi ve ayrıca, 30-100 ^oC ve 175-230 ^oC sıcaklıklarda ekzoterm (kristalizasyon) pikler gözlemlenir. Güçlü endotermik pik, polimerin içinde sıkışan veya polimer zincirine bağlı farklı türdeki H_2O ve OH gruplarının kaybı ve ekzotermal pikler, polimer zincirinin ayrışması ile ilişkilidir. TGA termogramlarında gözlemlenen maksimum kütle kaybı oranları, DSC eğrisinde endotermik piklere karşılık gelir. Kimyasal olarak sentezlenen

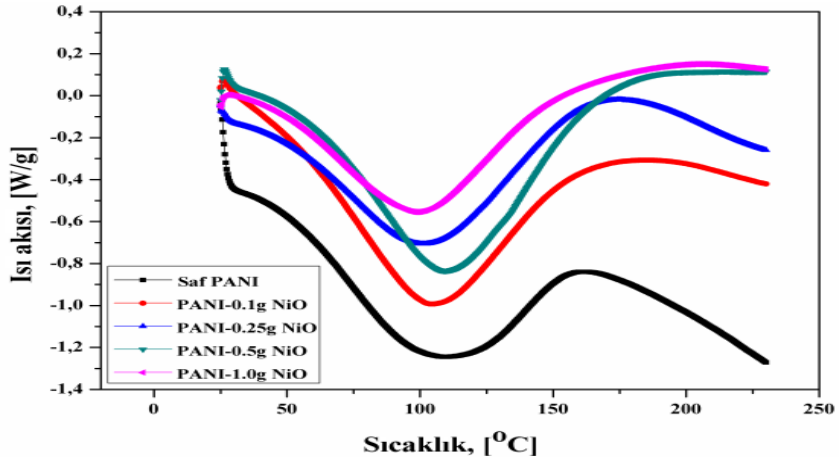
saf PANI'nin termal stabilitesi PANI-WO_3 polimerik nanokompozitine nazaran daha düşük olduğu her iki ölçümde de ortaya çıkmıştır.



Şekil 3.21. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) WO_3 nanoparçacıkları içeren PANI-WO_3'in DSC görüntüsü

3.3.6. Saf PANI ve PANI-NiO

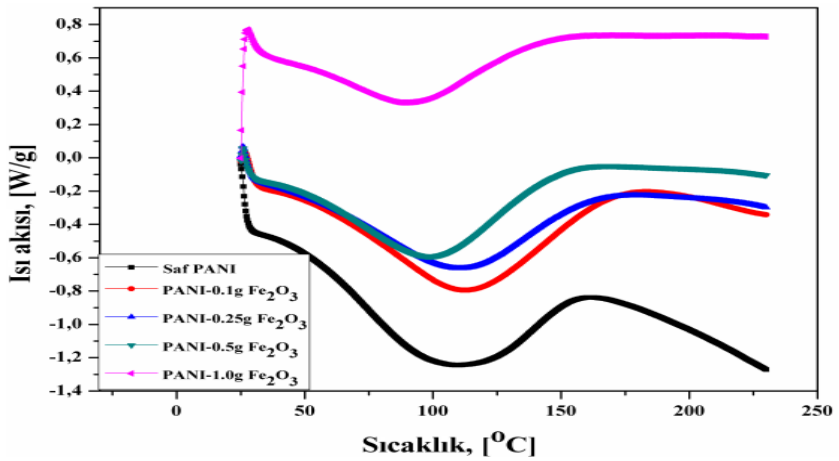
Saf PANI ve PANI-NiO nanokompozitlerin termal bağımlılık elektrik iletkenliği Şekil 3.22'de gösterilmektedir. Sıcaklık artışı ile PANI-NiO nanokompozitlerin iletkenliğinde artış, saf PANI'de olduğu gibi, ısıl harekete geçirilen davranışın özelliklerinden biridir. DSC eğrilerinde yaklaşık 100-185 ^oC ve 25-100 ^oC ve 185-230 ^oC arasında görülen geniş endotermik ve ekzotermik pikler absorplanmış suyun çıkarılması ve polimer yapısının termal bozunmasına karşılık gelmektedir. Eğrilerden, özellikle 1,0g NiO nanopartikülleri içeren PANI-NiO nanokompozitin saf PANI'ye göre termal stabilitesi daha yüksek olduğundan dikkat çekmiştir.



Şekil 3.22. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) NiO içeren PANI-NiO'in DSC eğrileri

3.3.7. Saf PANI ve PANI-Fe_2O_3

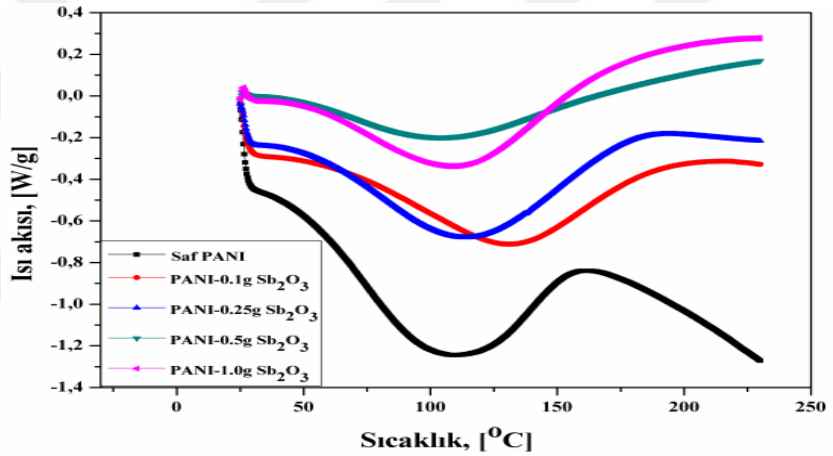
Şekil 3.23'de verilen saf PANI ve farklı içerikli Fe_2O_3 nanoparçacıkları içeren PANI-metal oksit nanokompozitlerin birbirine yakın mesafeli DSC eğrilerini göstermektedir. Eğrilerden görüldüğü gibi, 105-165 °C sıcaklıktaki hafif endotermik pik su ve etanol ürününün uçtuğunu ve kütle kaybına neden olduğunu göstermektedir. Diğer geniş pikler yaklaşık 25-105 °C ve 165-230 °C'de gözlenen ekzotermik pikler olup, polimer matrisinin termal bozunmasından kaynaklanıyor. PANI matrisinde Fe_2O_3 miktarının artmasıyla ısıl stabilitesi gittikçe artmıştır. Daha iyi termal kararlılık, 1,0g Fe_2O_3 içeren polimerik nanokompozitlerle sergilenmektedir.



Şekil 3.23. Kimyasal olarak sentezlenen saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) Fe_2O_3 içeren PANI-Fe_2O_3'in DSC görüntüsü

3.3.8. Saf PANI ve PANI-Sb_2O_3

Kimyasal olarak elde edilen toz haldeki saf PANI ve farklı miktarlarda (sırasıyla, 0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) Sb_2O_3 içeren PANI-Sb_2O_3 polimerik nanokompozitleri için, Şekil 3.24'de sunulan DSC analizi, PANI-metal oksit için 110-155 °C civarında geniş bir endotermik pik ve 25-110 °C ile 200-230 °C arasında ekzotermik pik gösterirken, saf PANI için bu pikler yaklaşık 100-160 °C, ayrıca 25-100 °C ve 160-230 °C'de gözlemlenmiştir. Keskin endotermik tepkime absorplanan su moleküllerin ve asitin giderilmesi nedeniyle meydana gelmiştir. Ekzotermik pikler polimer zincirinin ısıl bozunmasından kaynaklanmaktadır. PANI-Sb_2O_3 polimerik nanokompoziti saf PANI'ye göre daha iyi termal stabilitesi göstermiştir.

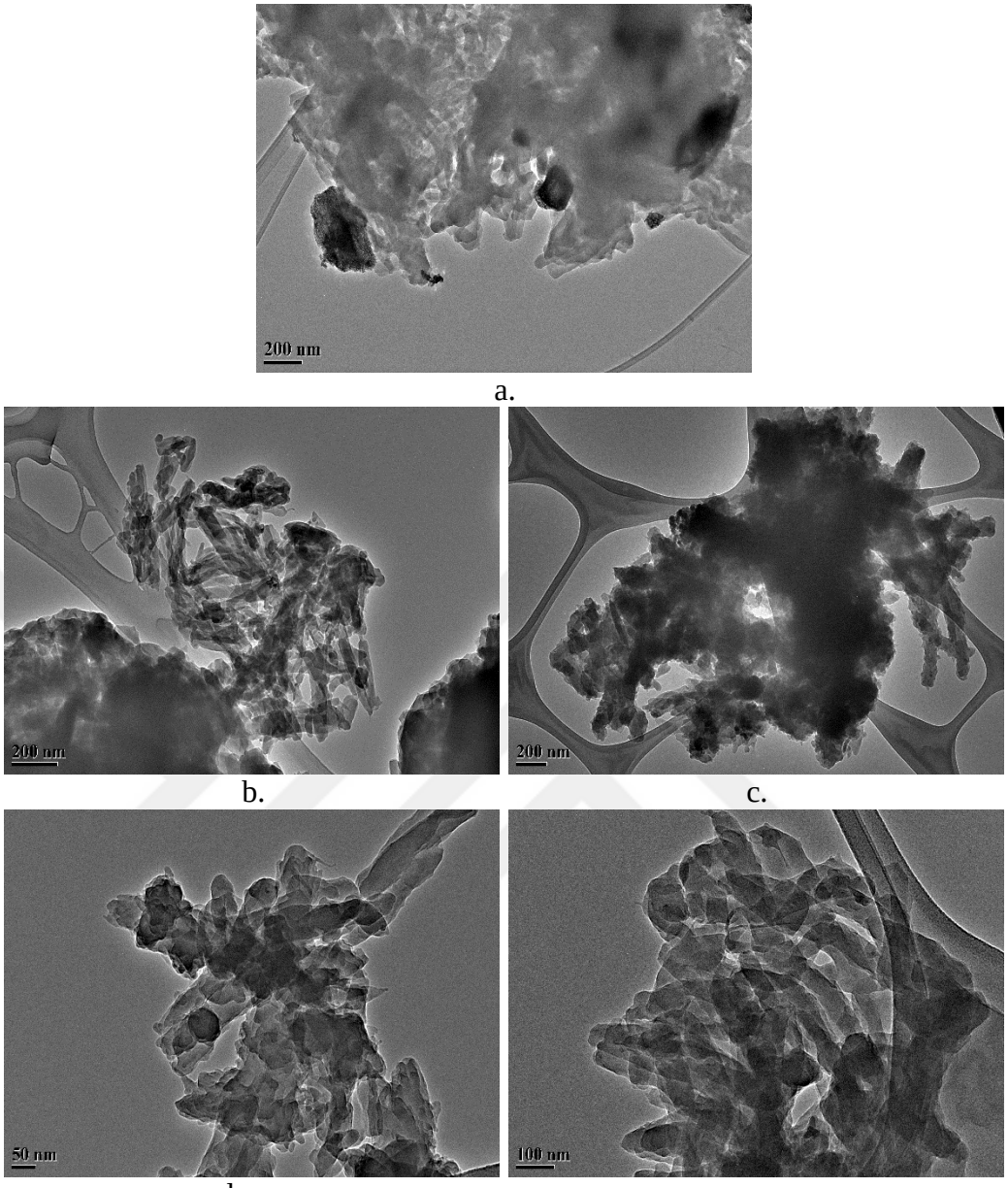


Şekil 3.24. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) Sb_2O_3 nanopartikülleri içeren PANI-Sb_2O_3'in DSC eğrileri

3.4. TEM (Geçirimli Elektron Mikroskobu) Analizi

3.4.1. Saf PANI ve PANI-TiO_2

Saf PANI ve PANI-TiO_2 polimerik nanokompozit yapısını iyice araştırmak için TEM analizi yapılmıştır. Saf PANI molekülünün ortalama çapı 8-9 nm olup, küresel olduğu belirlenmiştir (Şekil 3.25a) [78]. Bununla birlikte, Şekil 3.25b-e, ortalama 11-11,5 nm'lik çapa sahip farklı (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) TiO_2 içerikli PANI-metal oksit nanokompozitin TEM mikrografını göstermektedir [79]. PANI-TiO_2 nanokompozitlerin parçacık boyutundaki artış, TiO_2 partiküllerinin etrafında PANI polimerik matriksin oluşumundan kaynaklanmıştır.

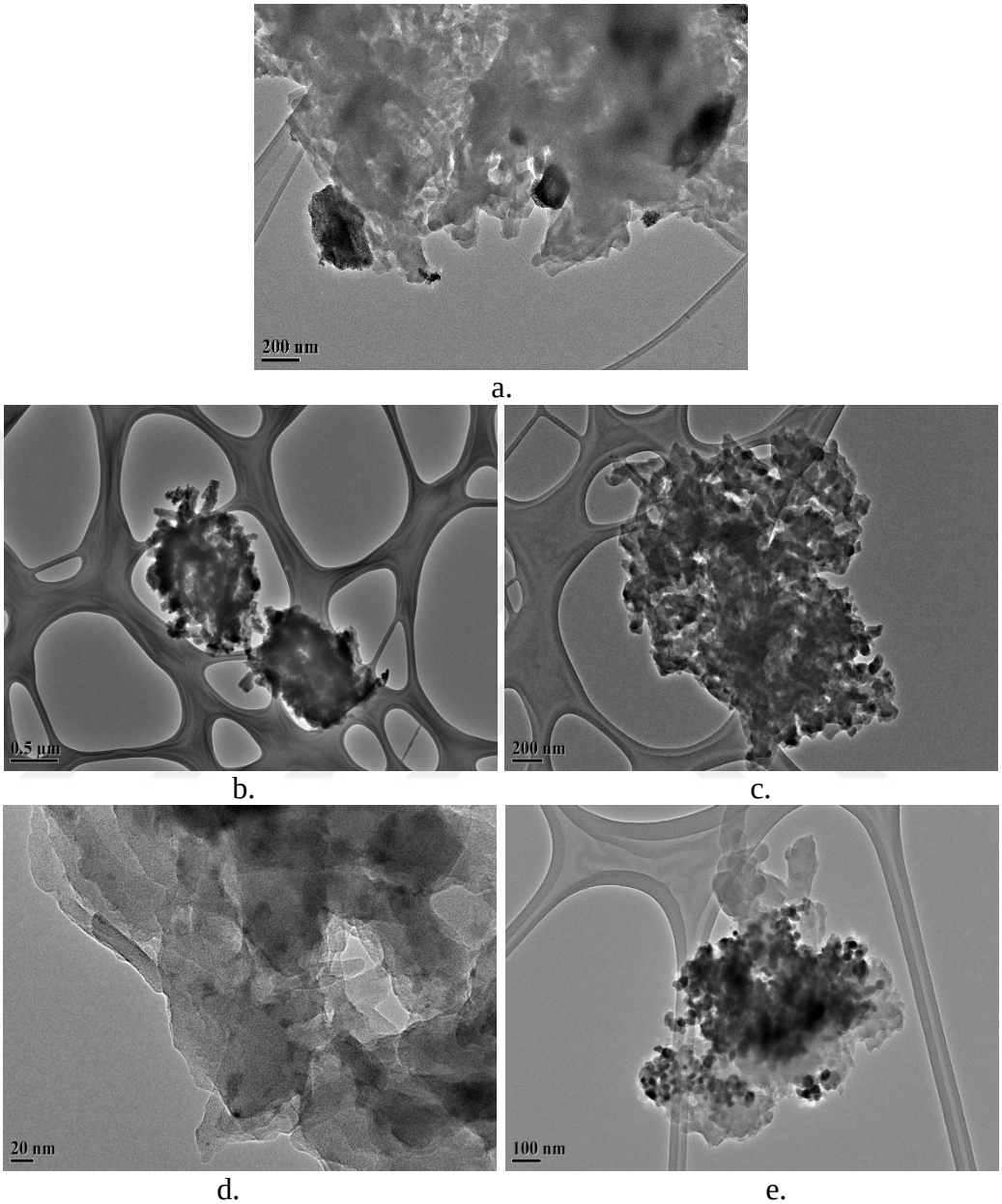


Şekil 3.25. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) TiO_2 nanopartikülleri içeren PANI-TiO_2'in TEM görüntüleri: a) saf PANI; b) PANI-0,1g TiO_2; c) PANI-0,25g TiO_2; d) PANI-0,5g TiO_2 ve e) PANI-1,0g TiO_2

3.4.2. Saf PANI ve PANI-ZnO

Kimyasal olarak elde edilen saf PANI ve PANI-ZnO nanokompozitlerin partikül boyutu ve yüzey morfolojisi TEM ile araştırılmıştır. Parçacık şeklinin küresel olduğu mikrografdan anlaşıldığı üzere, parçacıkların ortalama boyutunun çapı 8 ila 1 nm arasındadır. Karanlık görüntüler, nanoparçacıkların yapısının sağlam olduğunu gösteriyor. PANI-ZnO polimerik kompozitinin TEM görüntülerinde (Şekil 3.26 (a-e)), ZnO nano parçacıkların PANI matrisi içine sıkıştığını, yani, ZnO nanoparçacıklarının

koagüle olması sonucu, PANI matrisinde birikinti görülmüştür. Ayrıca, ZnO partikülünün PANI matrisindeki dağılımı homojendir.

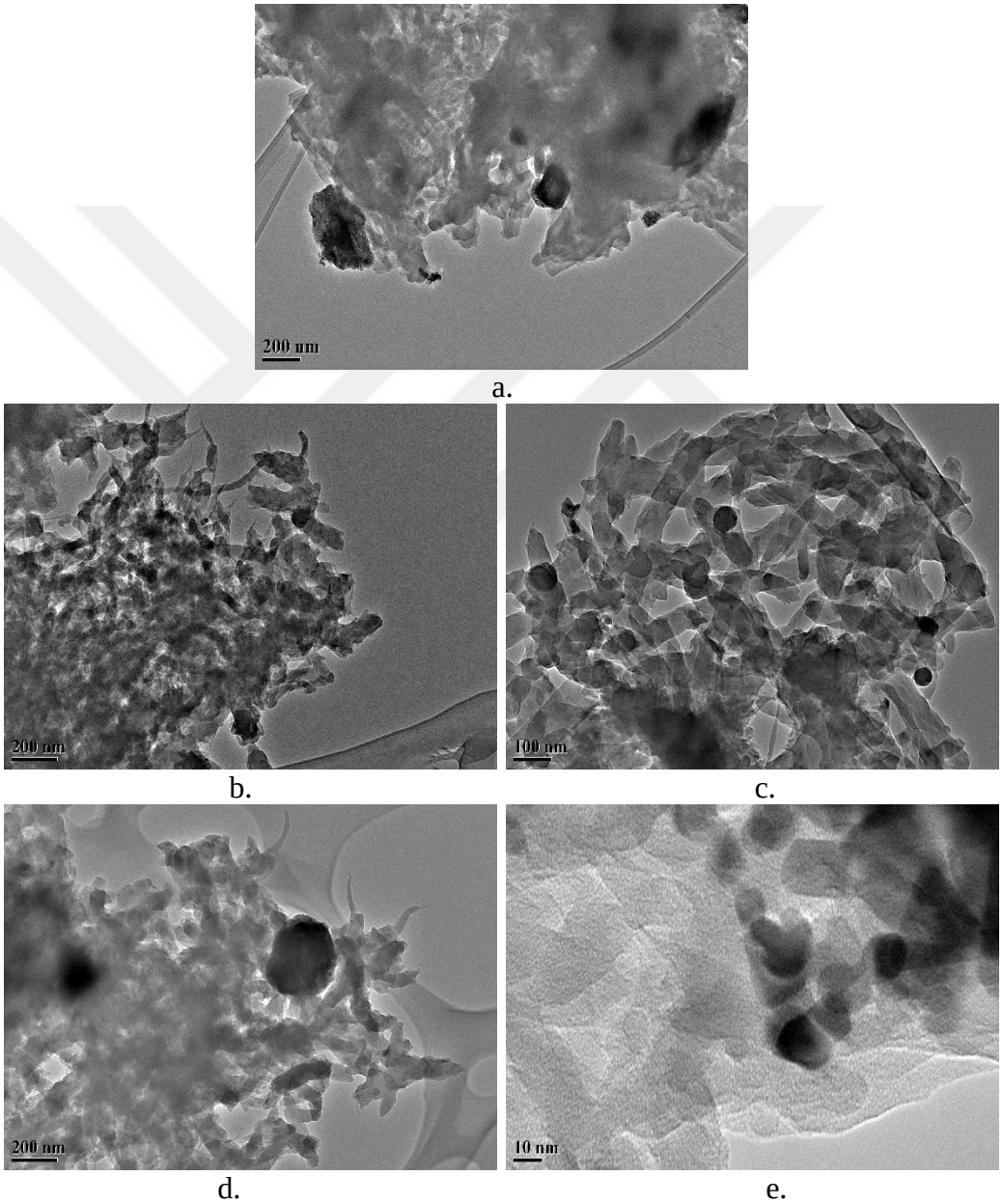


Şekil 3.26. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) ZnO nanopartikülleri içeren PANI-ZnO'in TEM görüntüleri: a) saf PANI; b) PANI-0,1g ZnO; c) PANI-0,25g ZnO; d) PANI-0,5g ZnO ve e) PANI-1,0g ZnO

3.4.3. Saf PANI ve PANI-CeO_2

Şekil 3.27 (a-e), sentezlenmiş saf PANI nanoparçacıkları ve PANI-CeO_2 polimerik nanokompozitlerin TEM görüntülerini gösterir. Şekilden de görüldüğü gibi, CeO_2 nanopartiküllerinin küresel olduğu ve CeO_2 nanoparçacıkları ile PANI arasındaki

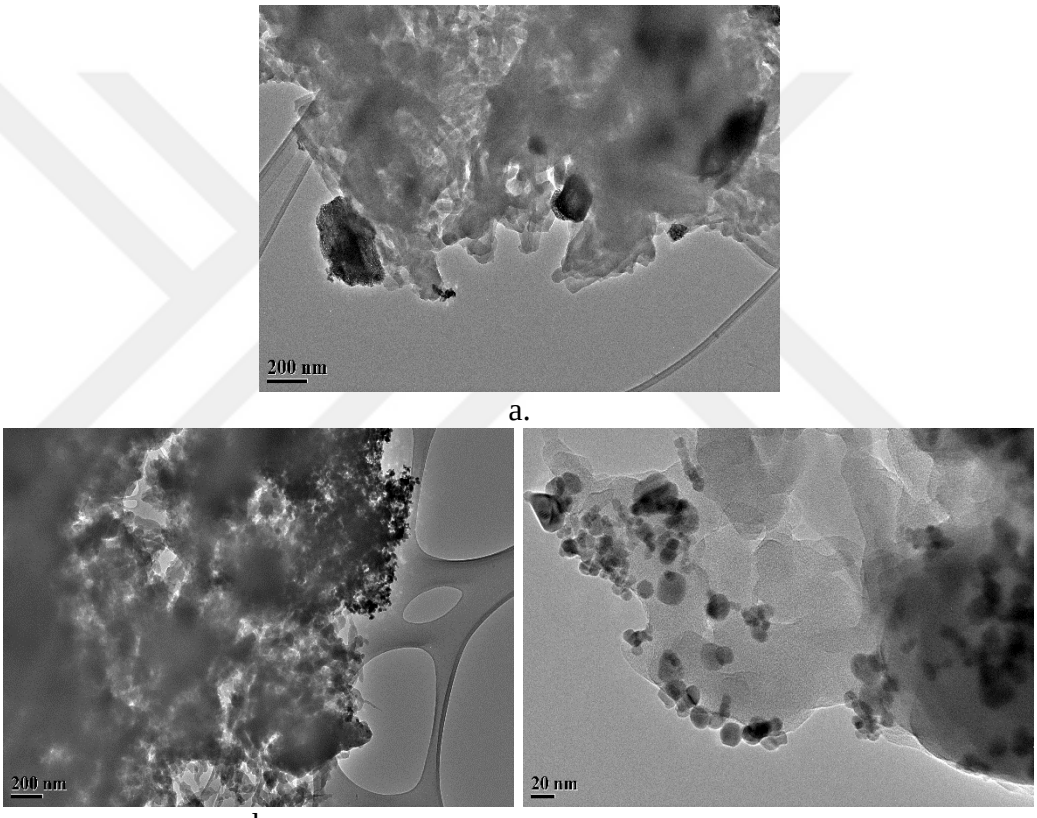
dağılımda, CeO_2 nanoparçacıklarının PANI ile çevrelendiği görülmektedir. Nano-CeO_2 çapı, CeO_2 yüzeyinde PANI zincirlerinin depolanması üzerine önemli ölçüde artar. PANI-CeO_2 nanokompozitinin ortalama çapı, sırasıyla, 10±5 nm olarak bulunmuştur. CeO_2 gibi metal oksit nanomalzemelerinden yapılmış kompozitlerin esas stabilite sergilediğinden ve böylece, polimer film büyümesi verimli bir şekilde istikrarlı olduğu için, birçok amaçlar için başarıyla uygulanabilir.



Şekil 3.27. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) CeO_2 nanopartikülleri içeren PANI-CeO_2'in TEM görüntüleri: a) saf PANI; b) PANI-0,1g CeO_2; c) PANI-0,25g CeO_2; d) PANI-0,5g CeO_2 ve e) PANI-1,0g CeO_2

3.4.4. Saf PANI ve PANI-SnO_2

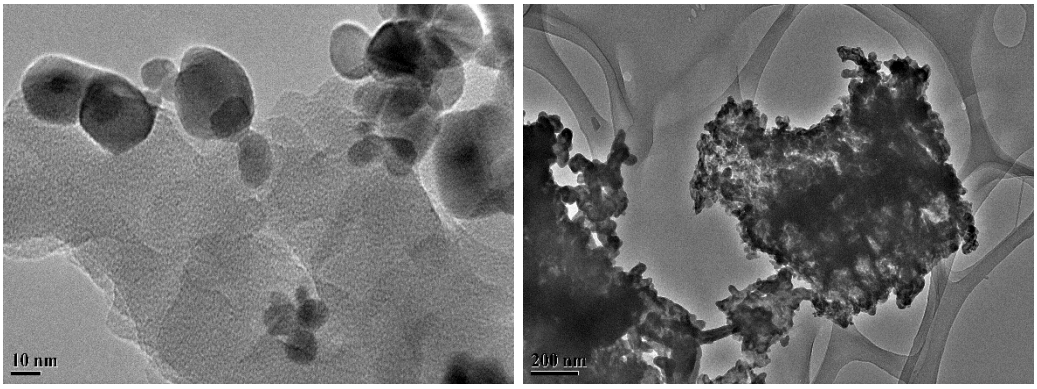
Şekil 3.28'deki TEM resimlerinden PANI'nin çoğunlukla amorf doğası olduğu, ancak kısmen kristal olarak da davrandığı görülür. Küçük kristalitler, birbirlerine zincir benzeri biçimde tutturulmuş, top gibi şekillendirilir. PANI-SnO_2 nano boyut durumunda, düzenli şekle sahip kristalitler (10-20 nm) oluşmuştur. Bazı boşluklar resimde görülüyor. Bu da, PANI ve SnO_2 kompozit filminin yüzeyinde gözeneklilik oluşturabilir. Ayrıca diğer kompozitlerde olduğu gibi burada da SnO_2 nanopartikülleri polimerik matriks içerisinde birikmiştir.



a.

b. c.

Şekil 3.28. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) SnO_2 nanopartikülleri içeren PANI-SnO_2'in TEM görüntüleri: a) saf PANI; b) PANI-0,1g SnO_2; c) PANI-0,25g SnO_2; d) PANI-0,5g SnO_2 ve e) PANI-1,0g SnO_2

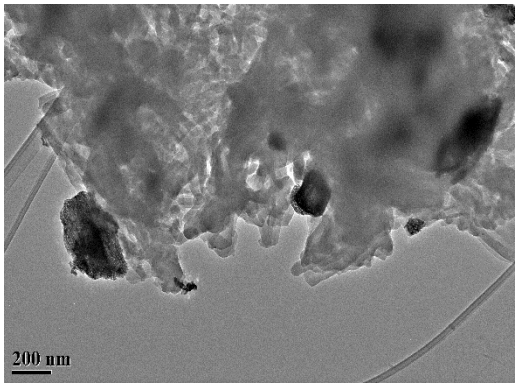


d. e.

Şekil 3.28.(Devam) Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) SnO_2 nanopartikülleri içeren PANI-SnO_2'in TEM görüntüleri: a) saf PANI; b) PANI-0,1g SnO_2; c) PANI-0,25g SnO_2; d) PANI-0,5g SnO_2 ve e) PANI-1,0g SnO_2

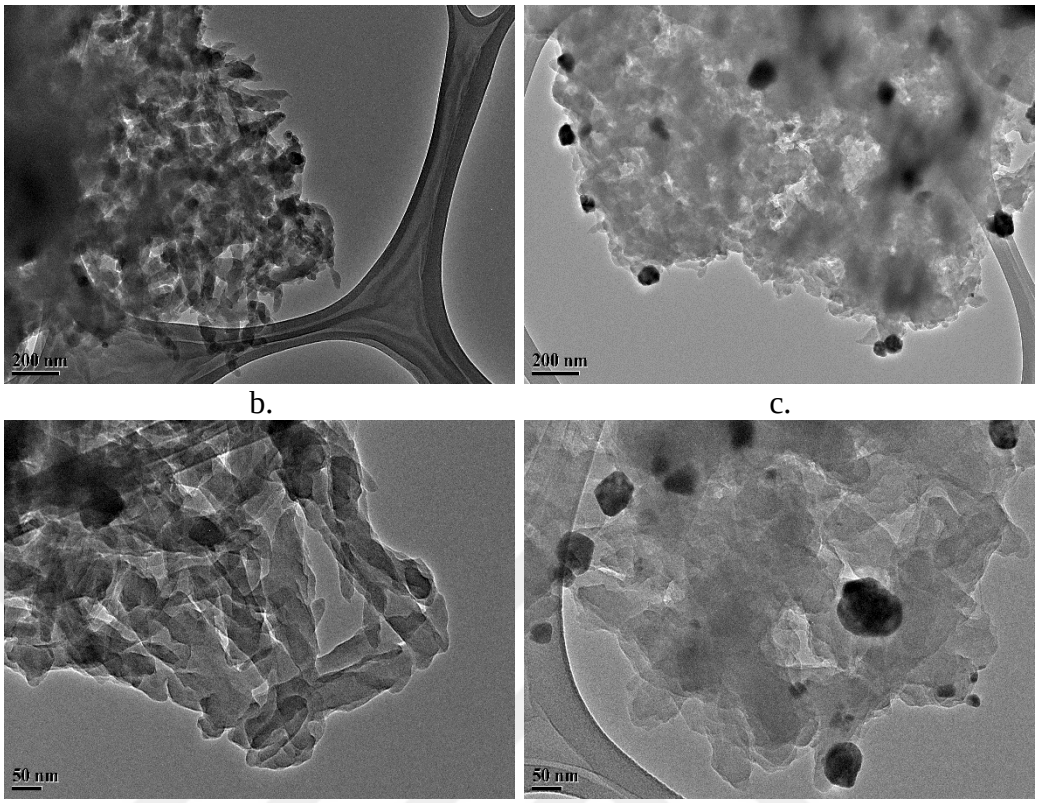
3.4.5. Saf PANI ve PANI-WO_3

Şekil 3.29'deki saf PANI ve farklı miktarlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) WO_3 içeren PANI-WO_3 polimerik nanokompozitlerin TEM mikrograflarına göre, PANI ve WO_3 nanoparçacıkları, polimer matrisi içine yerleştirildiği bir nanokompozit oluşturdu. TEM görüntülerinde gösterildiği gibi, WO_3 nanopartiküllerinin PANI yapısına düzgün bir şekilde dağılımı gerçekleşerek, gözenekli PANI-WO_3 nanokompozit oluşturmuştur. Aslında, bu yapı polimerizasyon işlemi sırasında WO_3 nanopartikülleri varlığından meydana gelmiştir.



a.

Şekil 3.29. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) WO_3 nanopartikülleri içeren PANI-WO_3'in TEM görüntüleri: a) saf PANI; b) PANI-0,1g WO_3; c) PANI-0,25g WO_3; d) PANI-0,5g WO_3 ve e) PANI-1,0g WO_3



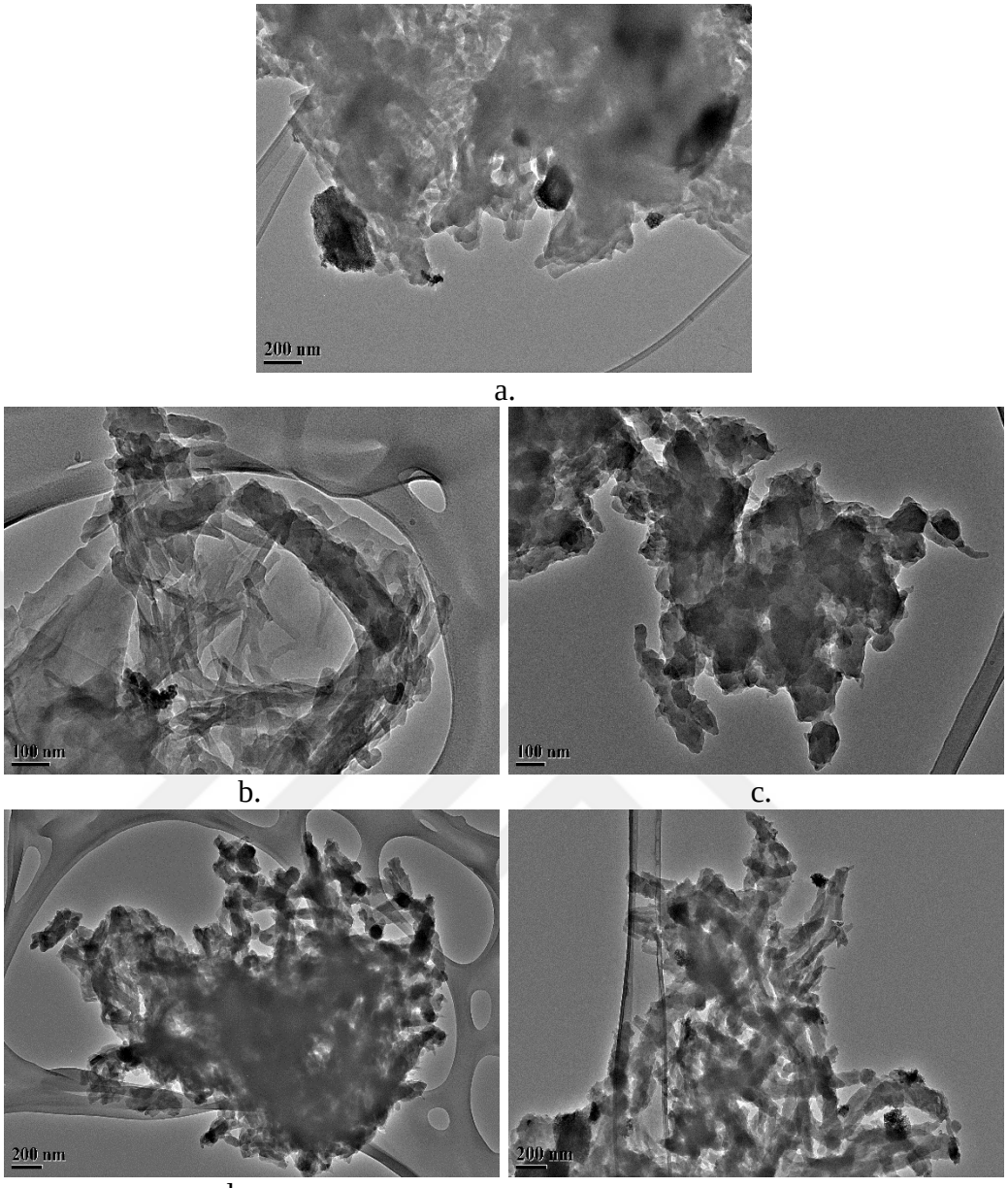
b. c.

d. e.

Şekil 3.29.(Devam) Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) WO_3 nanopartikülleri içeren PANI-WO_3'in TEM görüntüleri: a) saf PANI; b) PANI-0,1g WO_3; c) PANI-0,25g WO_3; d) PANI-0,5g WO_3 ve e) PANI-1,0g WO_3

3.4.6. Saf PANI ve PANI-NiO

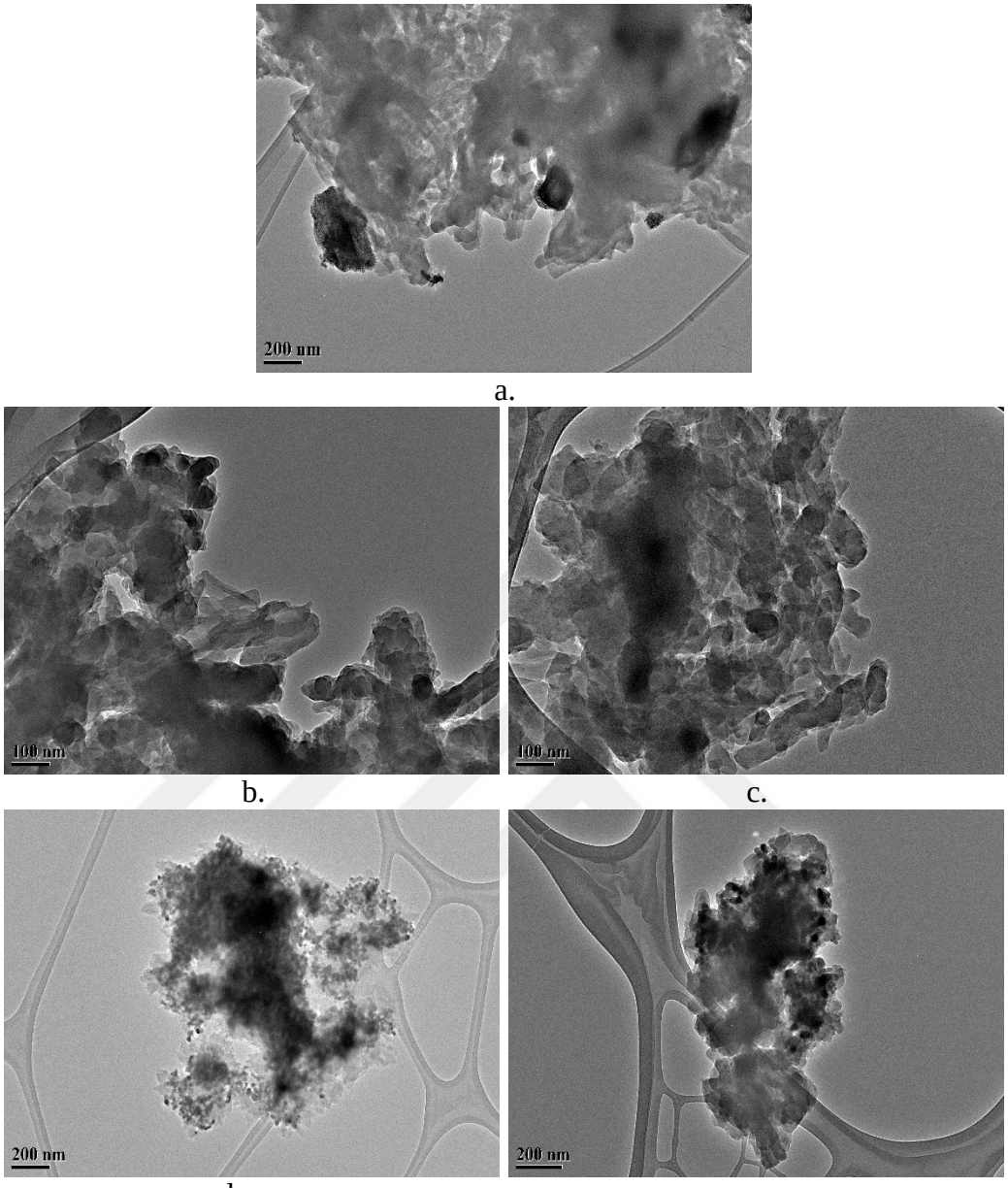
Kimyasal olarak elde edilen toz haldeki saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) NiO içeren PANI-NiO polimerik nanokompozitlerin tipik TEM görüntüleri Şekil 3.30'da verilmiştir. Şekillerden, reaksiyon süresi boyunca oluşan PANI-NiO kompozitlerinin parçacık boyutu kalınlığının yaklaşık 15 nm ve küresel uzun iğnemsi yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. Küresel NiO parçacıkları polimer matris içerisinde iyi dağılmış ve iletken polimer tarafından dengelenmiştir.



Şekil 3.30. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) NiO nanopartikülleri içeren PANI-NiO'in TEM görüntüleri: a) saf PANI; b) PANI-0,1g NiO; c) PANI-0,25g NiO; d) PANI-0,5g NiO ve e) PANI-1,0g NiO

3.4.7. Saf PANI ve PANI-Fe_2O_3

Şekil 3.31, kimyasal polimerizasyon yöntemi ile hazırlanan toz haldeki saf PANI (a) ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) Fe_2O_3 katkılı PANI-Fe_2O_3 (b-e) nanokompozitlerin parçacık boyutu dağılımının TEM görüntüsünü sergilemektedir. TEM görüntüsünden PANI-Fe_2O_3'ün ortalama parçacık çapının 10 ile 20 nm arasında olduğu görülebilir. Küresel yapıya sahip olan nanokompozitler polimer içerisinde iyi dağıldığı gözlemlenmiştir.

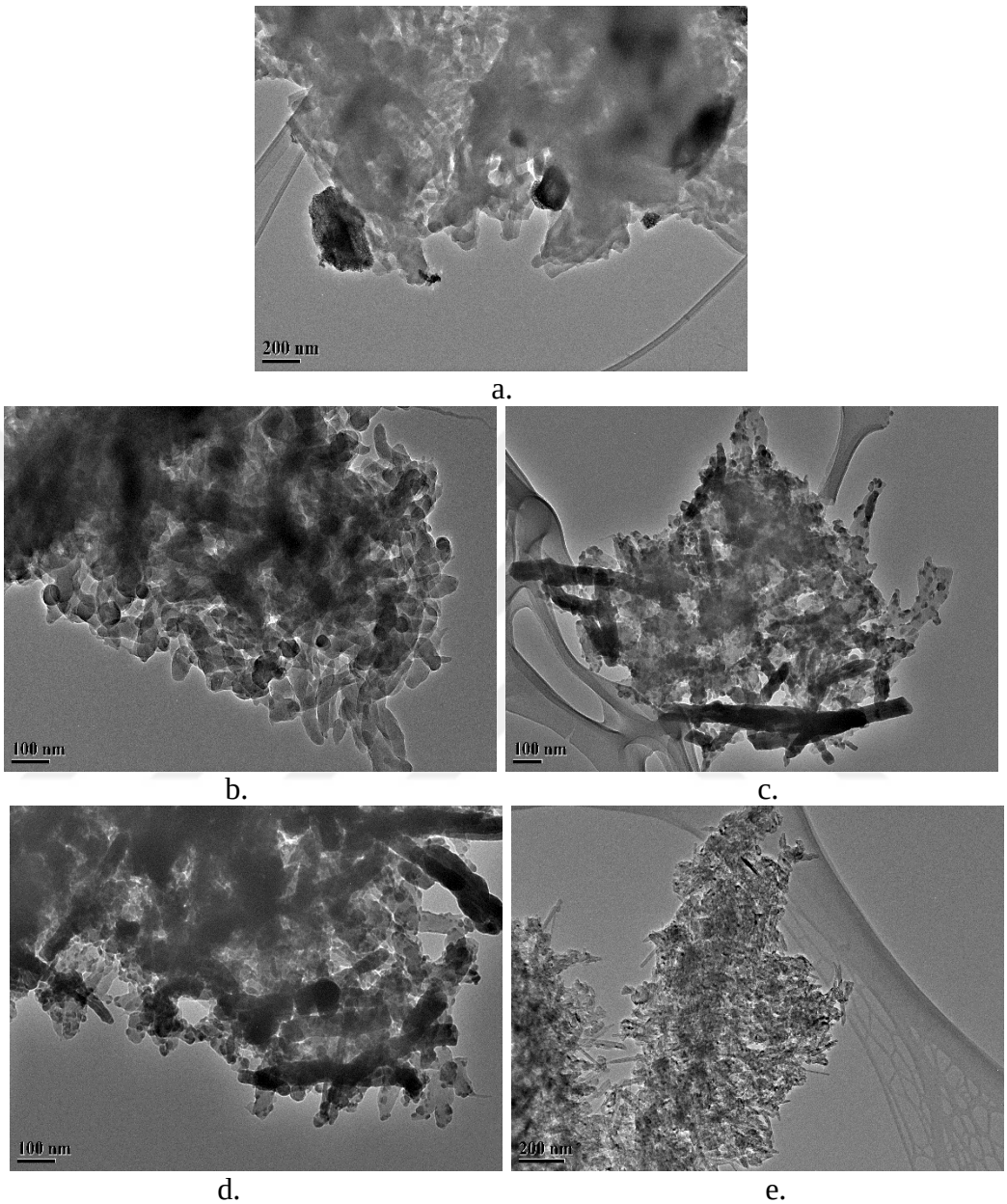


Şekil 3.31. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) Fe_2O_3 nanopartikülleri içeren PANI-Fe_2O_3'ün TEM görüntüleri: a) saf PANI; b) PANI-0,1g Fe_2O_3; c) PANI-0,25g Fe_2O_3; d) PANI-0,5g Fe_2O_3 ve e) PANI-1,0g Fe_2O_3

3.4.8. Saf PANI ve PANI-Sb_2O_3

Şekil 3.32, yerinde kimyasal oksidasyon polimerizasyon yöntemi ile hazırlanan saf PANI ve farklı miktarlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) Sb_2O_3 nanopartikülleri içeren PANI-Sb_2O_3 nanokompozitlerin TEM görüntüsünü göstermektedir. Sb_2O_3 nanoparçacıkları (Şekil 3.32b-e) yaklaşık olarak 10±5 nm çapında küresel ve uzun ince çubuk şeklinde bir morfolojiye sahip olduğu belirlenmiştir. Öte yandan, nanokompozit örneklerin TEM görüntüleri, Sb_2O_3 nanopartiküllerinin polimer matrisine iyice

dağılmış olduğunu göstermektedir. Ayrıca, parçacık boyutu elde edilen kompozitlerin nano-yapılandırılmış olduğunu da teyit etmektedir.



a.

b. c.

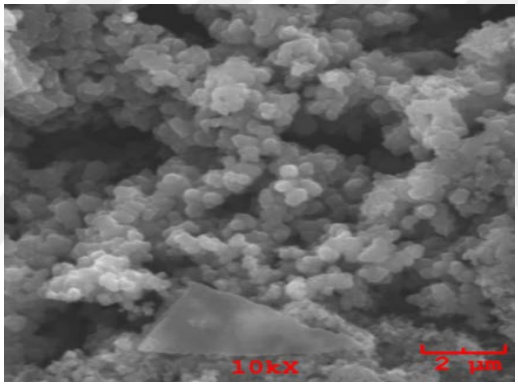
d. e.

Şekil 3.32. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) Sb_2O_3 nanopartikülleri içeren PANI-Sb_2O_3'ün TEM görüntüleri: a) saf PANI; b) PANI-0,1g Sb_2O_3; c) PANI-0,25g Sb_2O_3; d) PANI-0,5g Sb_2O_3 ve e) PANI-1,0g Sb_2O_3

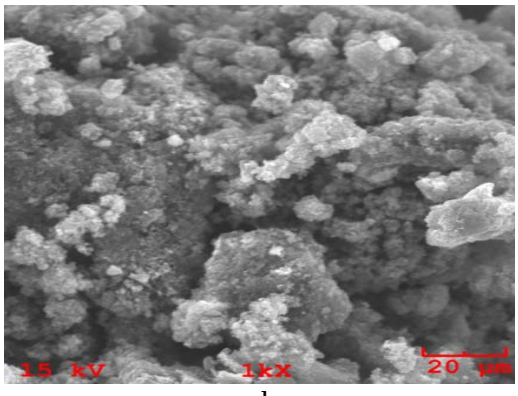
3.5. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Analizi

3.5.1. Saf PANI ve PANI-TiO_2

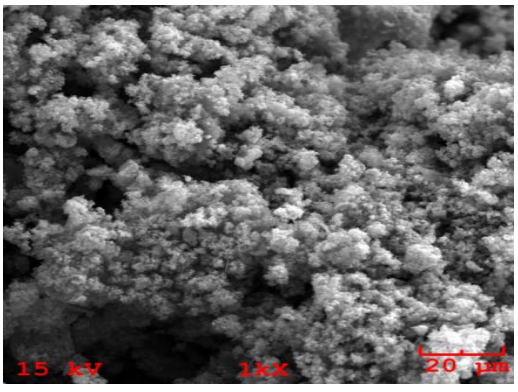
Kimyasal olarak sentezlenen toz haldeki saf PANI ve farklı oranlarda TiO_2 (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) nanopartiküllerini içeren PANI-TiO_2 nanokompozitin SEM görüntüleri Şekil 3.33'de verilmiştir. Buna göre, saf PANI partiküllerinin küresel yapıda olduğu görülmektedir. PANI matrisi içine ilave edilen farklı miktarlardaki TiO_2 parçacıklarının matris içinde aglomere olmadığını, daha ziyade çok yoğun ve düzgün olarak dağıldığı görülmektedir. Nanokompozitler oldukça mikrogözeneklidir. SEM görüntülerine göre, nanoyapılı TiO_2 parçacıkları, PANI zincirleri tarafından oluşturulan polimerik ağ yapının içine gömülüdür.



a.

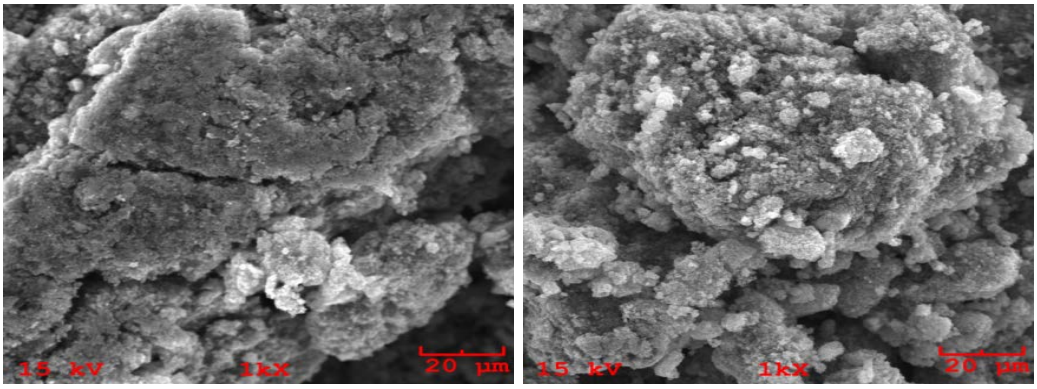


b.



c.

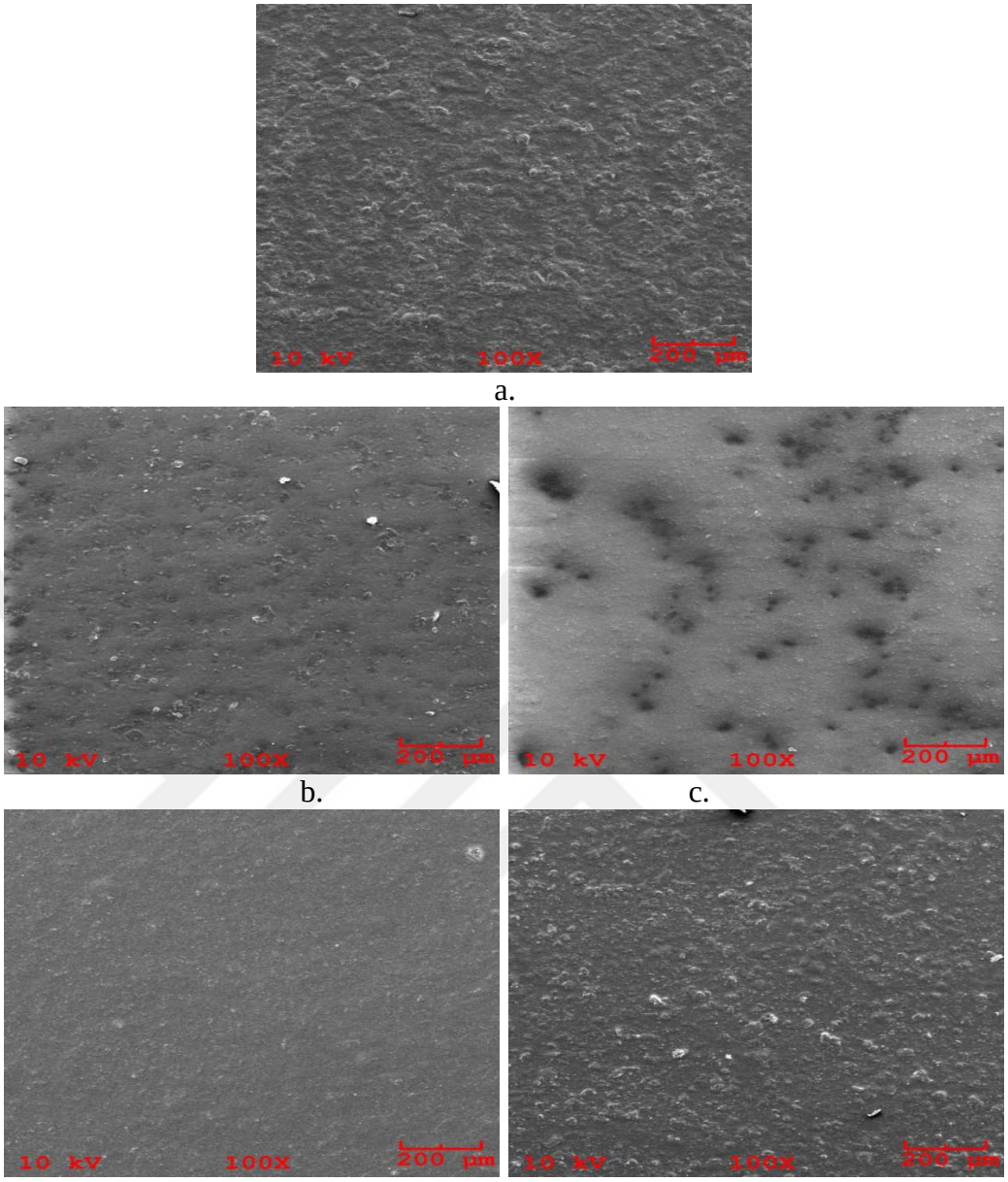
Şekil 3.33. Kimyasal oksidasyon yöntemi ile sentezlenmiş saf PANI ve PANI-TiO_2 tozlarının SEM görüntüleri a) saf PANI, b) PANI-0,1g TiO_2, c) PANI-0,25g TiO_2, d) PANI-0,5g TiO_2 ve e) PANI-1,0g TiO_2



d. e.

Şekil 3.33.(Devam) Kimyasal oksidasyon yöntemi ile sentezlenmiş saf PANI ve PANI-TiO_2 tozlarının SEM görüntüleri a) saf PANI, b) PANI-0,1g TiO_2, c) PANI-0,25g TiO_2, d) PANI-0,5g TiO_2 ve e) PANI-1,0g TiO_2

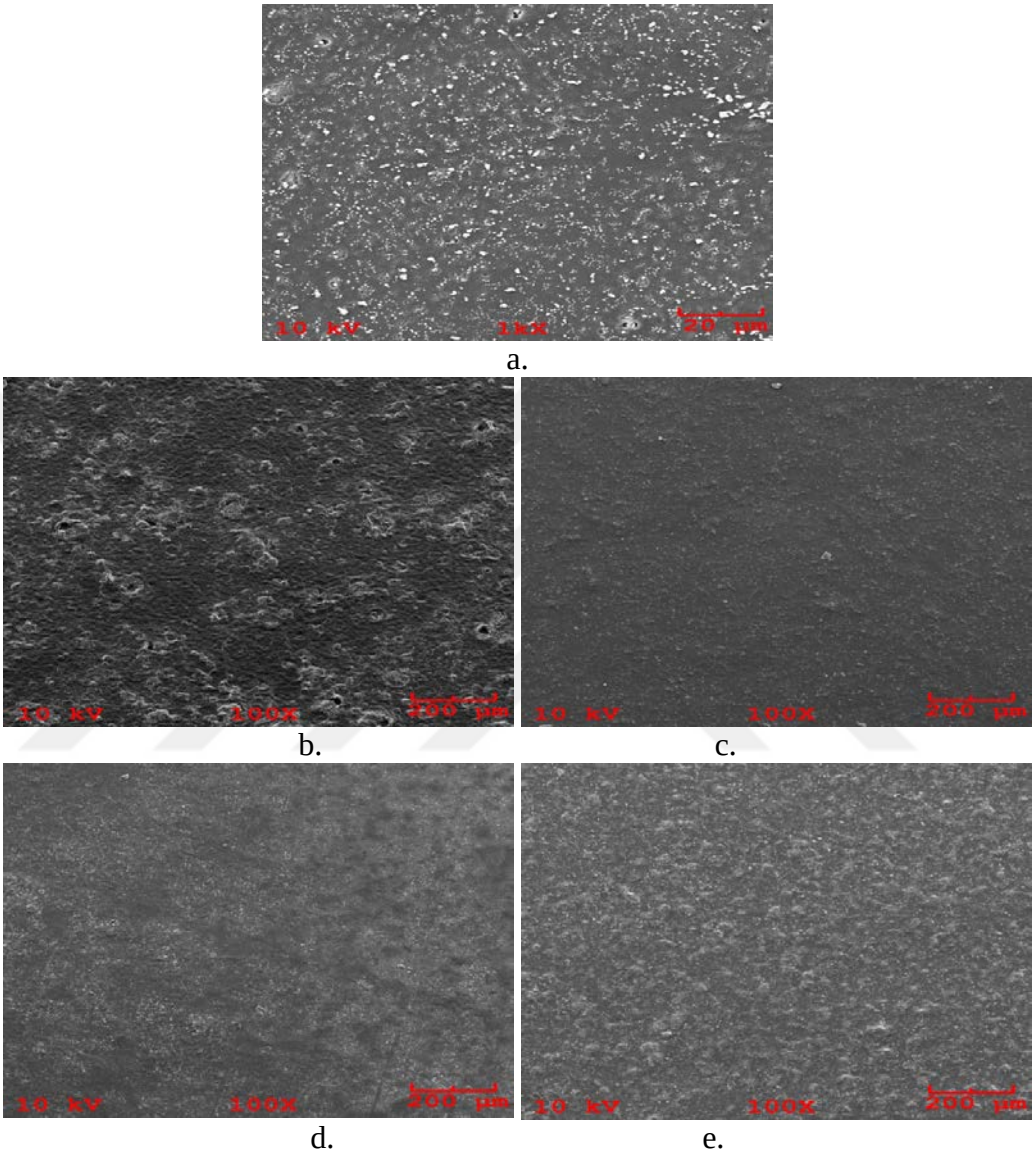
Laboratuvar ortamında granül halinde hazırlanan PANI-epoksi ve PANI-epoksi-TiO_2 nanopartikülleri için tipik SEM görüntüleri Şekil 3.34'de gösterilmektedir. Korozyon öncesi incelenen PANI-epoksi ve PANI-epoksi-(0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) TiO_2 polimerik nanokompozit kaplamalar arasında bazi morfolojik değişimler gözlenmiştir. Çelik numunelerin alt tabakası yüzeyindeki kaplamalarda çatlaklar görülmemiştir. PANI-epoksi kaplamasındaki polianilin partikülleri hafif aglomerasyonlarla metal yüzeyine dağılmıştır. PANI-epoksi'yle karşılaştırıldığında, PANI-epoksi-TiO_2 kaplamaları nano-gözenekli düzgün şekilde dağılmıştır. Ayrıca, kaplamalardaki TiO_2 nanoparçacık oranı arttıkça, filmlerin yüzey yapısında değişimler meydana gelmiştir. En iyi korozyon direnci PANI-epoksi-1,0g TiO_2 kaplamasında gözlenmiştir.



Şekil 3.34. PANI-epoksi ve PANI-epoksi-TiO_2 polimerik nanokompozitleri ile kaplanmış çelik plakaların SEM görüntüleri: a) PANI-epoksi; b) PANI-epoksi-0,1g TiO_2; c) PANI-epoksi-0,25g TiO_2; d) PANI-epoksi-0,5g TiO_2 ve e) PANI-epoksi-1,0g TiO_2

PANI-epoksi ve PANI-epoksi-TiO_2'le kaplanan metal plakalar 15 gün boyunca %3,5 NaCl'e maruz bırakıldıktan sonraki SEM mikrografları Şekil 3.35'de verilmiştir. Uzun süre klorür iyonu içeren korozif ortamda bekletilen çelik plakaları üzerindeki ince kaplamanın tamamen bozulmadan kaldığı görülmüştür. PANI-epoksi kaplamasında, klorür iyonlarına bağlı olarak, gözle görülür şekilde ince çukurlar yani, iğne delikleri oluşmuştur. PANI-epoksi'de görülen tuz birikimi ve delikler PANI-epoksi-TiO_2 kaplamalarda gözlemlenmemiştir. Kaplamalardaki TiO_2 oranı arttıkça, yüzeyde oluşan

çukur miktarının azaldığı ve 1,0 g TiO_2 de tamamen yok olduğu görülmektedir. Yani, polimerik nanokompozit içerisindeki TiO_2 miktarı arttıkça, kaplanmış olan çeliğin korozyon hızının azaldığı ve klorür iyonlarından etkilenmediği anlaşılmaktadır.

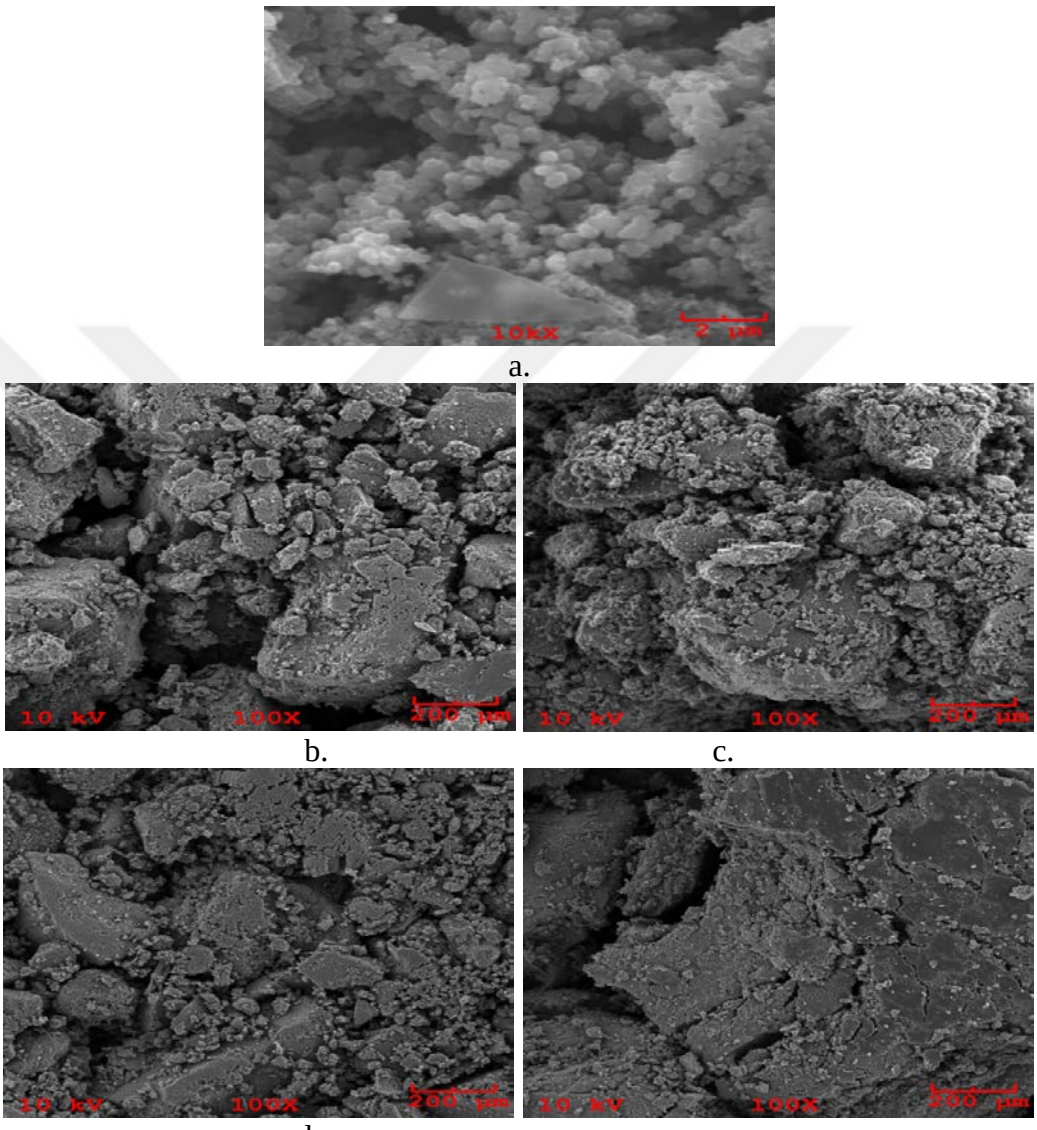


Şekil 3.35. a) PANI-epoksi; b) PANI-epoksi-0,1g TiO_2; c) PANI-epoksi-0,25g TiO_2; d) PANI-epoksi-0,5g TiO_2 ve e) PANI-epoksi-1,0g TiO_2 ile kaplanmış paslanmaz çelik plakaların %3,5 NaCl çözeltisine 15 gün maruz kaldıktan sonraki SEM görüntüleri

3.5.2. Saf PANI ve PANI-ZnO

Saf PANI ve çeşitli oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) ZnO parçacıkları içeren PANI-ZnO toz nanokompozitlerin SEM görüntüleri Şekil 3.36'de verilmiştir. Polimerik nanokompozitlerin SEM görüntüsü, küresel yapıya sahip olan PANI'nin

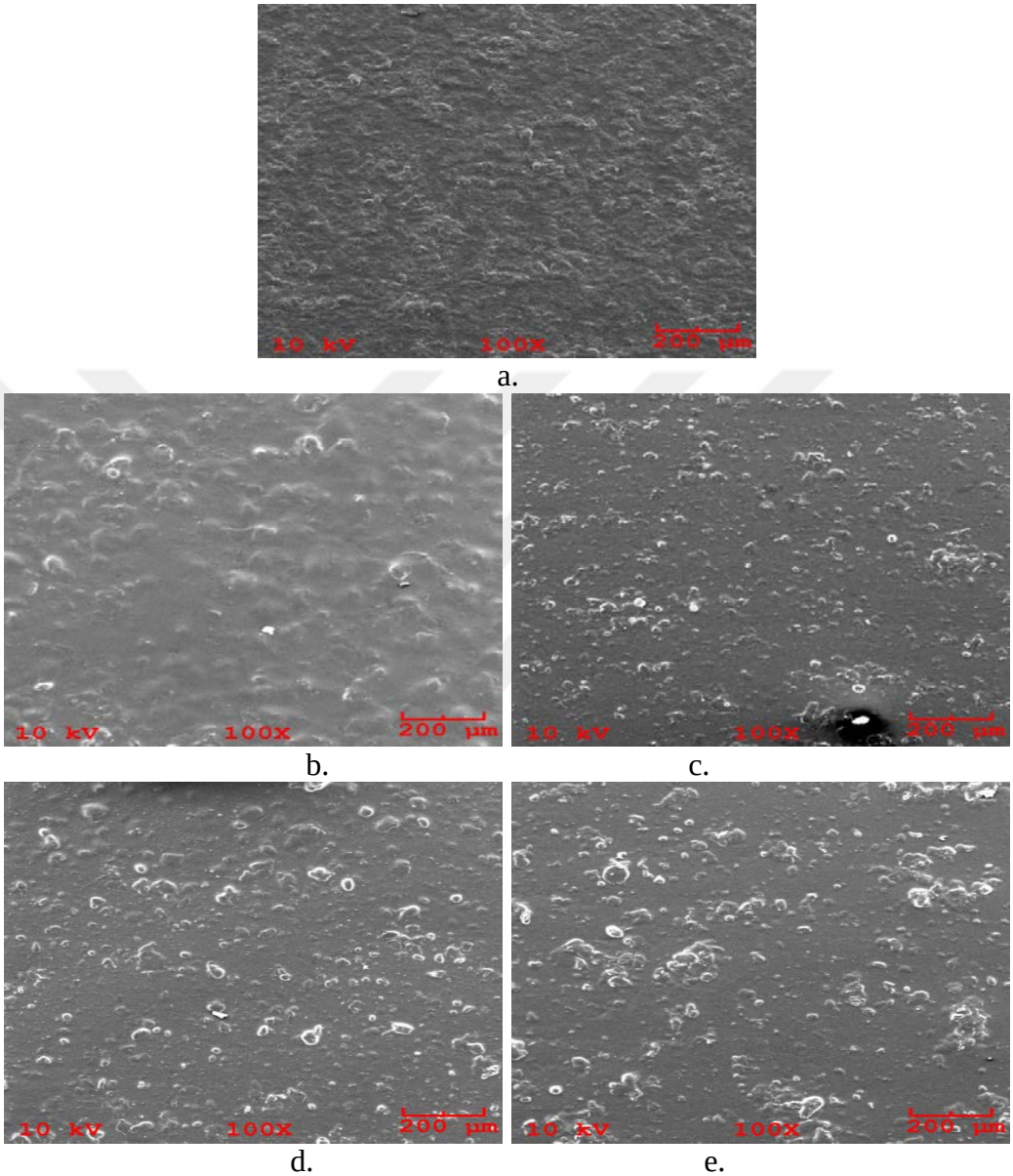
yanı sıra, herhangi bir aglomerasyon olmaksızın PANI zincirlerindeki iğnemsi ZnO nanoparçacıklarının eşit dağılımını gösterir. SEM mikrografları, örneklerin morfolojisinin çok yoğun ve tekdüzeli olduğunu, dolayısıyla da korozyon korumanın arttırılmasında yararlı olabileceğini göstermektedir.



Şekil 3.36. Kimyasal olarak sentezlenmiş toz haldeki saf PANI ve PANI-ZnO nanokompozitin SEM görüntüleri: a) saf PANI; b) PANI-0,1g ZnO; c) PANI-0,25g ZnO; d) PANI-0,5g ZnO ve e) PANI-1,0g ZnO

PANI-epoksi ve PANI-epoksi-(sırasıyla, 0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) ZnO kaplamaların korozyon öncesi SEM mikrografikleri Şekil 3.37'de gösterilmektedir. PANI-epoksi ve PANI-epoksi-ZnO kaplı paslanmaz çelik numunesinin SEM mikrograflarından kaplamalarının sıkı, düzgün ve yoğun üniform tabakalar oluşturduğu ve bu, ZnO

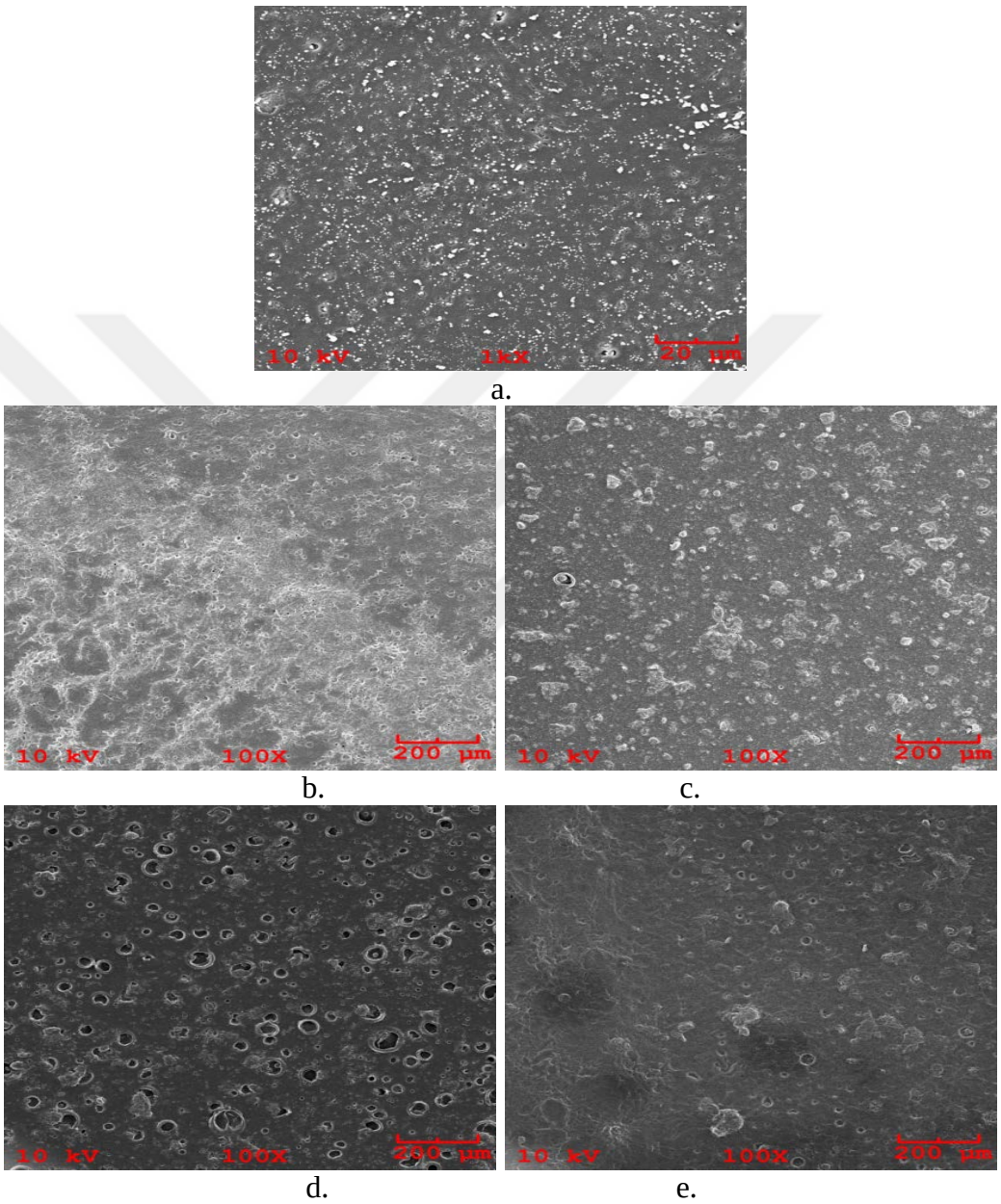
nanoparçacıklarının homojen bir şekilde karıştırıldığı görülmektedir. Polimerik kompozite 1,0g nano ZnO ilavesiyle metal oksit partiküllerinin kompozit yapısına girerek, bazı bölgelerde az da olsa kümeleşmeler oluşturmuştur (Şekil 3.37 b-e).



Şekil 3.37. PANI-epoksi ve PANI-epoksi-ZnO polimerik nanokompozitleri ile kaplanmış çelik plakaların SEM görüntüleri: a) PANI-epoksi; b) PANI-epoksi-0,1g ZnO; c) PANI-epoksi-0,25g ZnO; d) PANI-epoksi-0,5g ZnO ve e) PANI-epoksi-1,0g ZnO

Şekil 3.38, 15 gün %3,5 NaCl'e maruz bırakılan PANI-epoksi ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) ZnO içeren PANI-epoksi-ZnO kaplaması için SEM mikrograflarını göstermektedir. PANI-epoksi kaplanmış plakaların yüzeyinde tuz birikintisi olup, yüzeyde küçük iğne delikleri oluşmuştur. %3,5 NaCl çözeltisinde 15

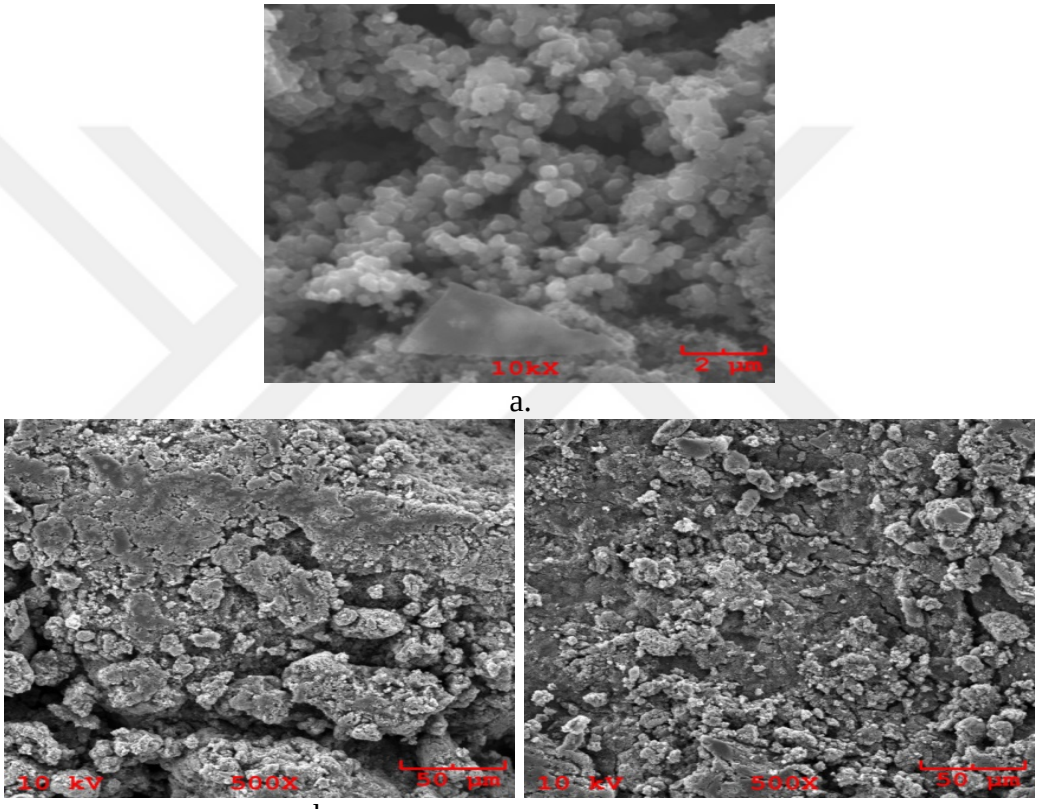
gün bekletilmesi sonucunda polimerik epoksi kompozit içerisinde yer alan ZnO nano partiküllerin bulunduğu bölgelerde çok küçük çukurcukların oluşarak, korozyonun olduğu belirgin bir şekilde görülmektedir (Şekil 3.38c). Bu da korozyonun ZnO nano partiküller üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 3.38. a) PANI-epoksi; b) PANI-epoksi-0,1g ZnO; c) PANI-epoksi-0,25g ZnO; d) PANI-epoksi-0,5g ZnO ve e) PANI-epoksi-1,0g ZnO ile kaplanmış L304 çelik plakaların %3,5 NaCl çözeltisine 15 gün daldırıldıktan sonraki SEM görüntüleri

3.5.3. Saf PANI ve PANI-CeO_2

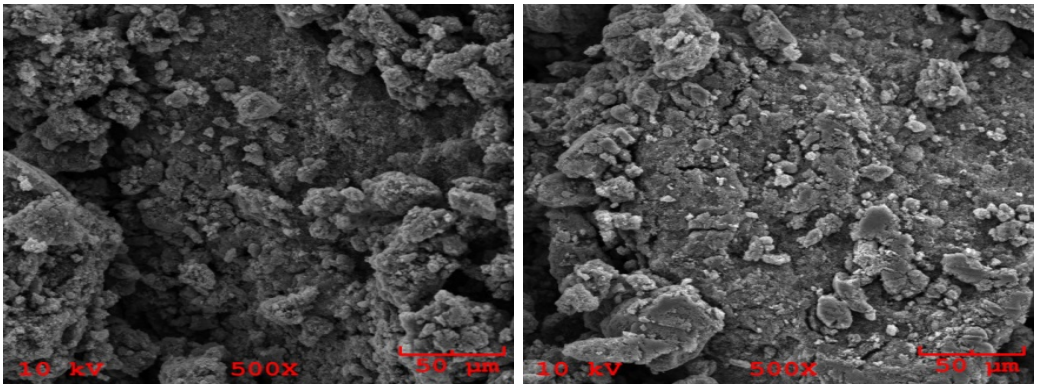
Saf PANI ve CeO_2 gibi inorganik metal oksit nano partiküllerini farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) CeO_2 içeren toz PANI kompozitin morfolojik yapısı taramalı elektron mikroskobu kullanılarak karakterize edilmiş ve Şekil 3.39'de sunulmuştur. Saf PANI küresel bir yapıya sahipken, SEM görüntüsü (Şekil 3.39 b-e), CeO_2 nanoparçacıklarının hafif aglomerasyon ile düzgün dağılım sergilediği ve kompozit yüzey alanını arttırdığı görülmektedir.



a.

b. c.

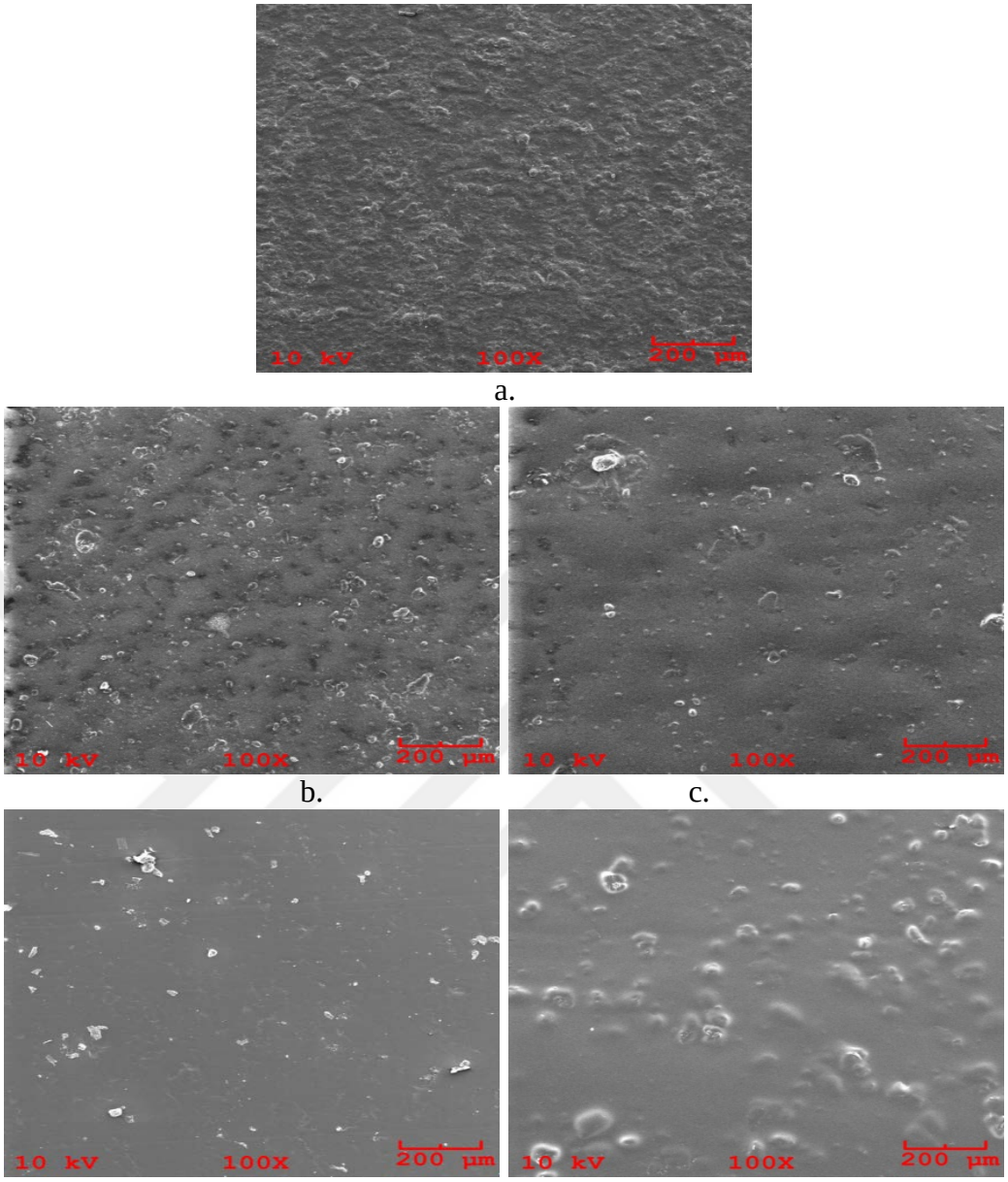
Şekil 3.39. Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) CeO_2 nanoparçacıkları içeren PANI-CeO_2 polimerik nanokompozitlerinin SEM görüntüleri: a) saf PANI; b) PANI-0,1g CeO_2; c) PANI-0,25g CeO_2; d) PANI-0,5g CeO_2 ve e) PANI-1,0g CeO_2



d. e.

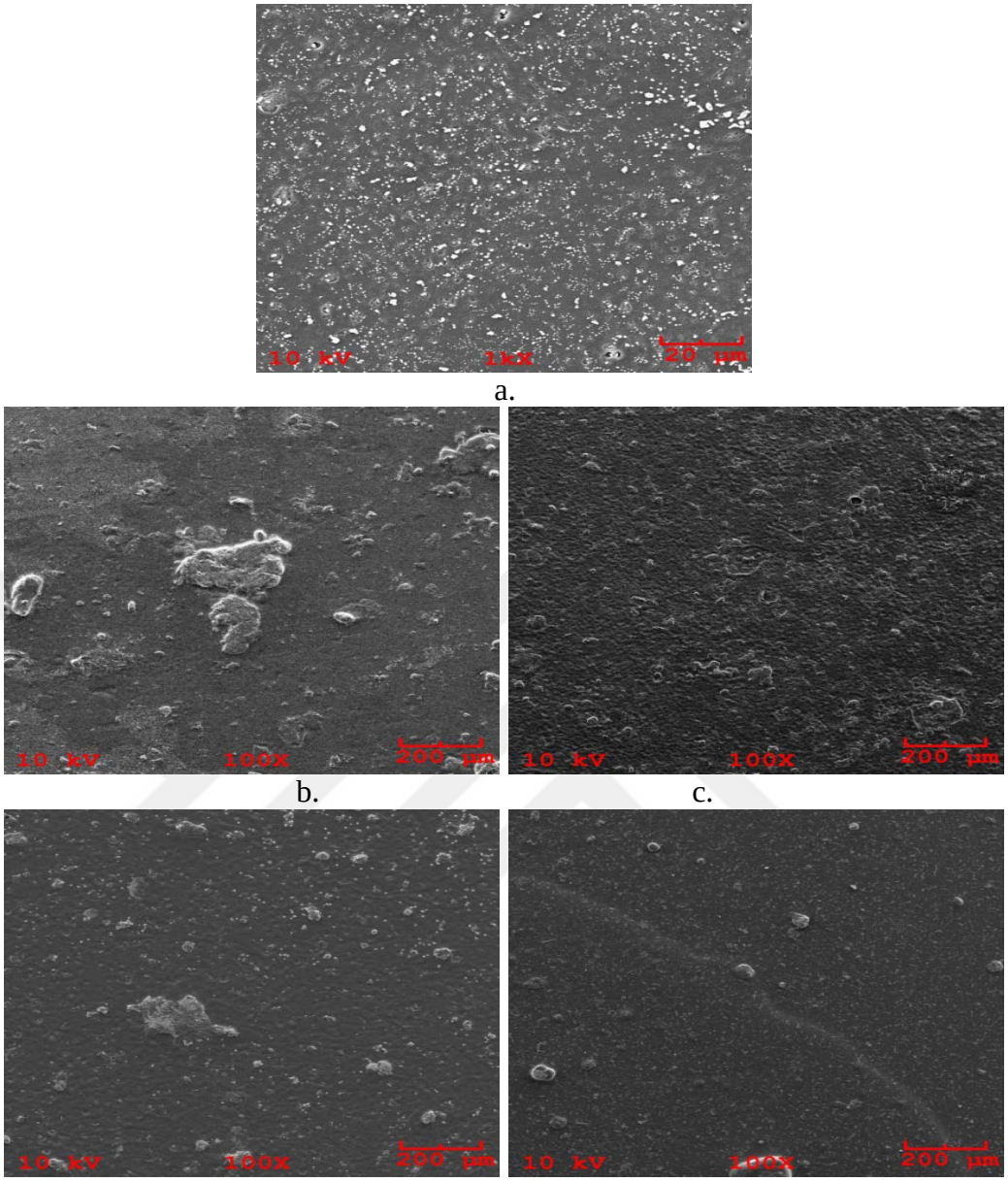
Şekil 3.39.(Devam) Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) CeO_2 nanoparçacıkları içeren PANI-CeO_2 polimerik nanokompozitlerinin SEM görüntüleri: a) saf PANI; b) PANI-0,1g CeO_2; c) PANI-0,25g CeO_2; d) PANI-0,5g CeO_2 ve e) PANI-1,0g CeO_2

PANI-epoksi ve PANI-epoksi-CeO_2 polimerik nanokompozit ile kaplanmış çelik plakanın SEM görüntüleri Şekil 3.40'de gösterilmektedir. Çeliğin PANI-epoksi kaplaması ile kaplı olan yüzeyi pürüzlü halde iken, nano-CeO_2 partiküllü numunelerin SEM yüzey mikrografları (Şekil 3.40 b-e) nano CeO_2 partiküllerin az aglomerasyonla birlikte, yer yer hafif çukurcuklarla dağıldığını göstermektedir. Polimerik kompozit yapısına ilave edilen CeO_2 partiküllerin miktarı arttıkça, kaplamaların yüzeyindeki çukurcuklar azalmış ancak CeO_2 miktarının artışına bağlı olarak metal yüzeyinde özellikle de 1,0g CeO_2 içeren kompozitte belirgin bir şekilde nano partikül agglomerasyonu görülmektedir.



Şekil 3.40. PANI-epoksi ve PANI-epoksi-CeO_2 nanokompozitleri ile kaplanmış çelik plakaların SEM görüntüleri: a) PANI-epoksi; b) PANI-epoksi-0,1g CeO_2; c) PANI-epoksi-0,25g CeO_2; d) PANI-epoksi-0,5g CeO_2 ve e) PANI-epoksi-1,0g CeO_2

PANI-epoksi ve PANI-epoksi-CeO_2 kaplı paslanmaz çelik numunelerin 15 günlük %3,5 NaCl çözeltisine maruz bırakıldıktan sonraki SEM analiz görüntüleri Şekil 3.41'de verilmektedir. Bu süre içerisinde PANI-epoksi kaplı çelik yüzeyinde ciddi şekilde klorür iyonları birikerek, iğne delikleri oluşturmuştur. Ancak PANI-epoksi-CeO_2 kaplanmış plakaların klorür iyonlarından çok fazla etkilenmediği ve yüzeyin nano metal oksit olan CeO_2 partiküllerinin ara ara bazı bölgelerde aglomere olup, polimer matrisinde düzgün dağılmıştır.

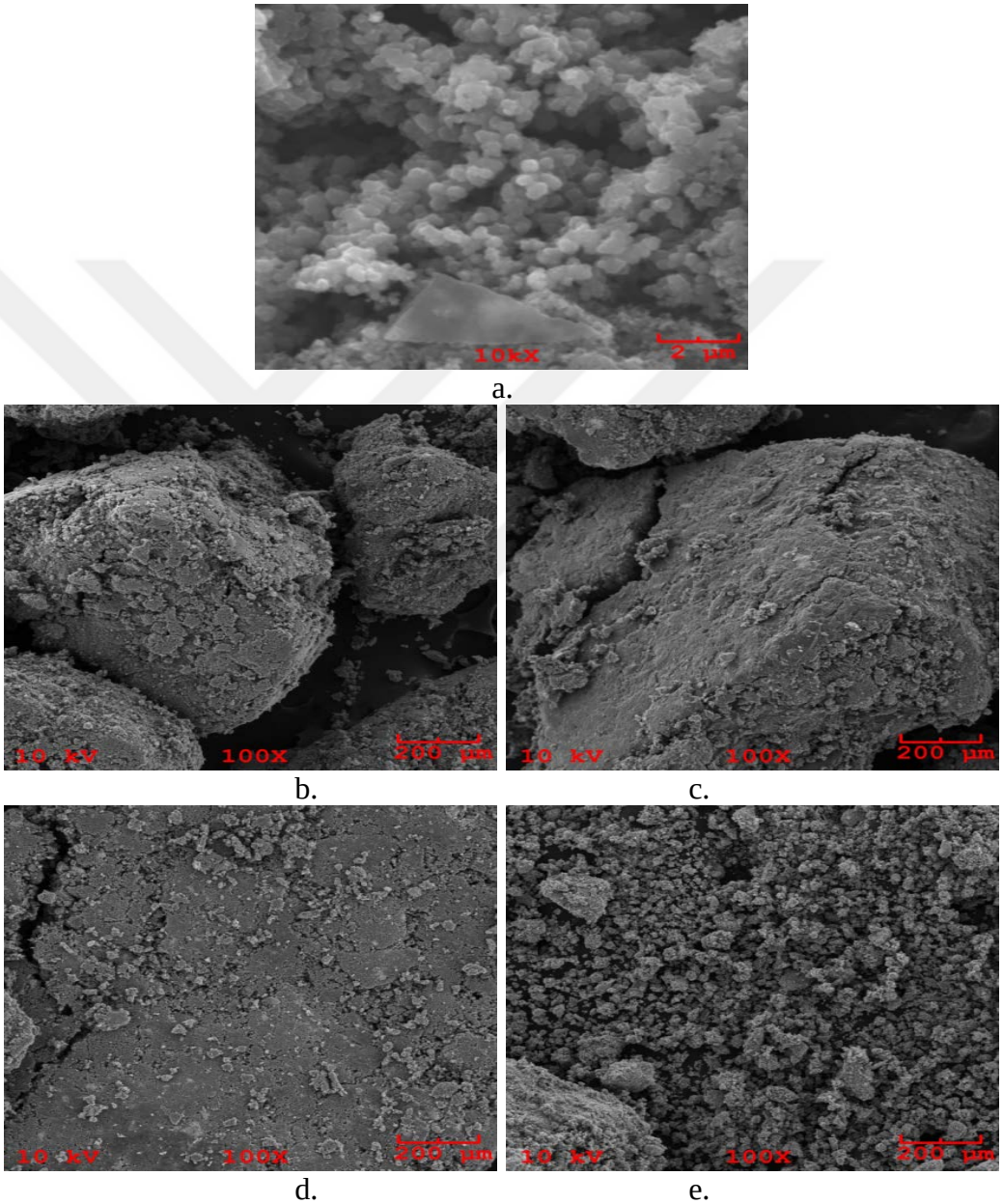


Şekil 3.41. a) PANI-epoksi; b) PANI-epoksi-0,1g CeO_2; c) PANI-epoksi-0,25g CeO_2; d) PANI-epoksi-0,5g CeO_2 ve e) PANI-epoksi-1,0g CeO_2 ile kaplanmış çelik plakaların % 3,5 NaCl çözeltisine 15 gün bekletildikten sonraki SEM görüntüleri

3.5.4. Saf PANI ve PANI-SnO_2

Kimyasal olarak sentezlenen saf PANI ve PANI-SnO_2 toz parçacıklarının karakterizasyonu, SEM ile araştırılmış ve Şekil 3.42'de gösterilen görüntülerde sunulmuştur. Şekil 3.42a'da görüldüğü gibi, sentezlenmiş saf PANI tozları yuvarlak ya da küresel biçimli morfolojiye sahiptir. Farklı SnO_2 içerikli (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) PANI-SnO_2 nanoparçacıklarının SEM görüntülerinde küresel olan PANI

moleküllerinin yüzeyine biriktiği ve yüzey alanını arttırdığı görülmektedir. (Şekil 3.42 (b, c, d, e)). Mikrograflardan görüldüğü üzere, SnO_2 nanoparçacıkları, PANI matrisinde homojen olarak tamamen dağılmıştır. Elde edilen sonuçlar, saf PANI ve PANI-SnO_2 polimerik nanokompozitlerin in-situ oksidasyon polimerizasyon yöntemi ile başarıyla sentezlendiğini göstermiştir.



a.

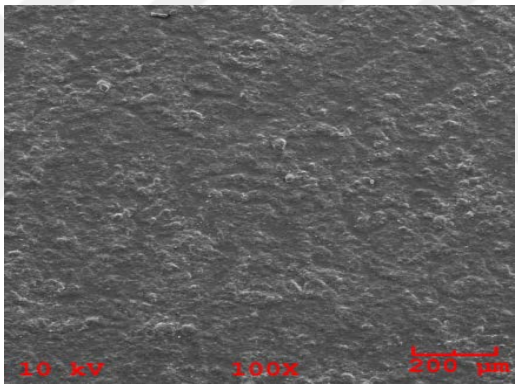
b. c.

d. e.

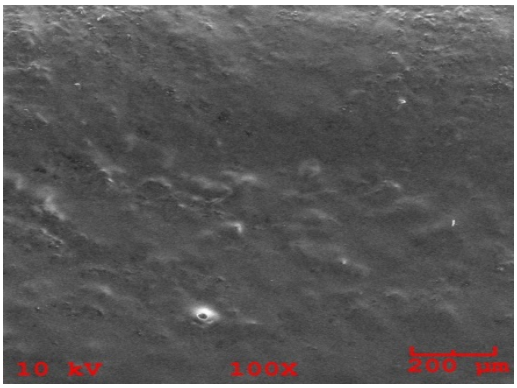
Şekil 3.42. Saf PANI ve PANI-SnO_2 polimerik nanokompozitlerinin SEM görüntüleri: a) saf PANI; b) PANI-0,1g SnO_2; c) PANI-0,25g SnO_2; d) PANI-0,5g SnO_2 ve e) PANI-1,0g SnO_2

PANI-epoksi ve PANI-epoksi-SnO_2 (sırasıyla, 0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) polimerik nanokompozitleri ile kaplanmış çelik plakaların yüzey morfolojisi SEM ile incelendi.

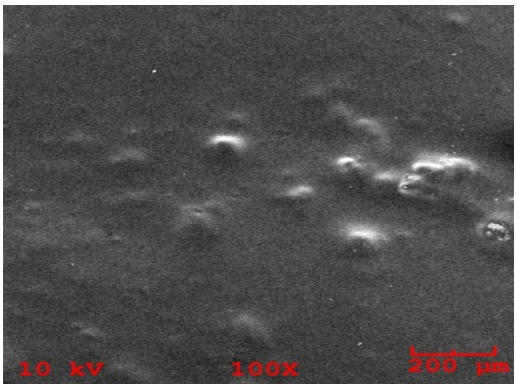
Kaplamaların tipik SEM mikrografları Şekil 3.43'de gösterilmektedir. PANI-epoksi ve PANI-epoksi-SnO_2 polimerik nanokompozit kaplamalar arasındaki morfolojik farklılıklar bu mikrograflardan görülmektedir. Paslanmaz çeliğin alt tabakasındaki filmlerde herhangi bir çatlak olmayıp, metal alt tabaka yüzeyindeki PANI-epoksi kaplama daha pürüzsüz ve homojen dağılım göstermiştir. PANI-epoksi kaplamasında PANI partikülleri kaplama yüzeyinde iyi dağılmıştır. Taramalı elektron mikroskop analizi, PANI-epoksi-SnO_2 kaplamalarının, az aglomerasyonlu, nano-gözenekli düzgün ve yoğun şekilde dağılmış olduğunu göstermekte, ayrıca, PANI-epoksi-SnO_2 nanokompozit kaplamaların yüzey morfolojisi, SnO_2 nanopartikül miktarları arttıkça hafifçe değişmiştir. Nanopartiküller, kaplamaların yüzey morfolojisini önemli derecede etkilemiştir. Bununla birlikte, polimerik nanokompozitlerin içindeki nano-SnO_2 içeriği arttıkça, agrega miktarı da artmıştır.



a.

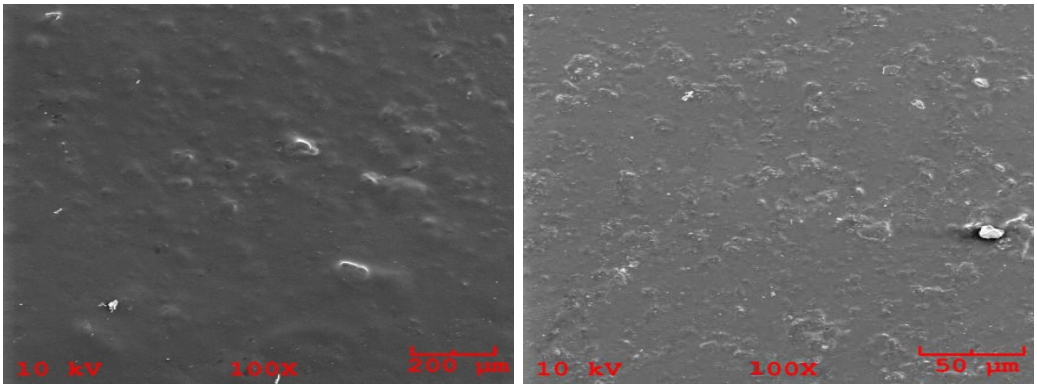


b.



c.

Şekil 3.43. PANI-epoksi ve PANI-epoksi-SnO_2 polimerik nanokompozitleri ile kaplanmış çelik plakaların SEM görüntüleri: a) PANI-epoksi; b) PANI-epoksi-0,1g SnO_2; c) PANI-epoksi-0,25g SnO_2; d) PANI-epoksi-0,5g SnO_2 ve e) PANI-epoksi-1,0g SnO_2

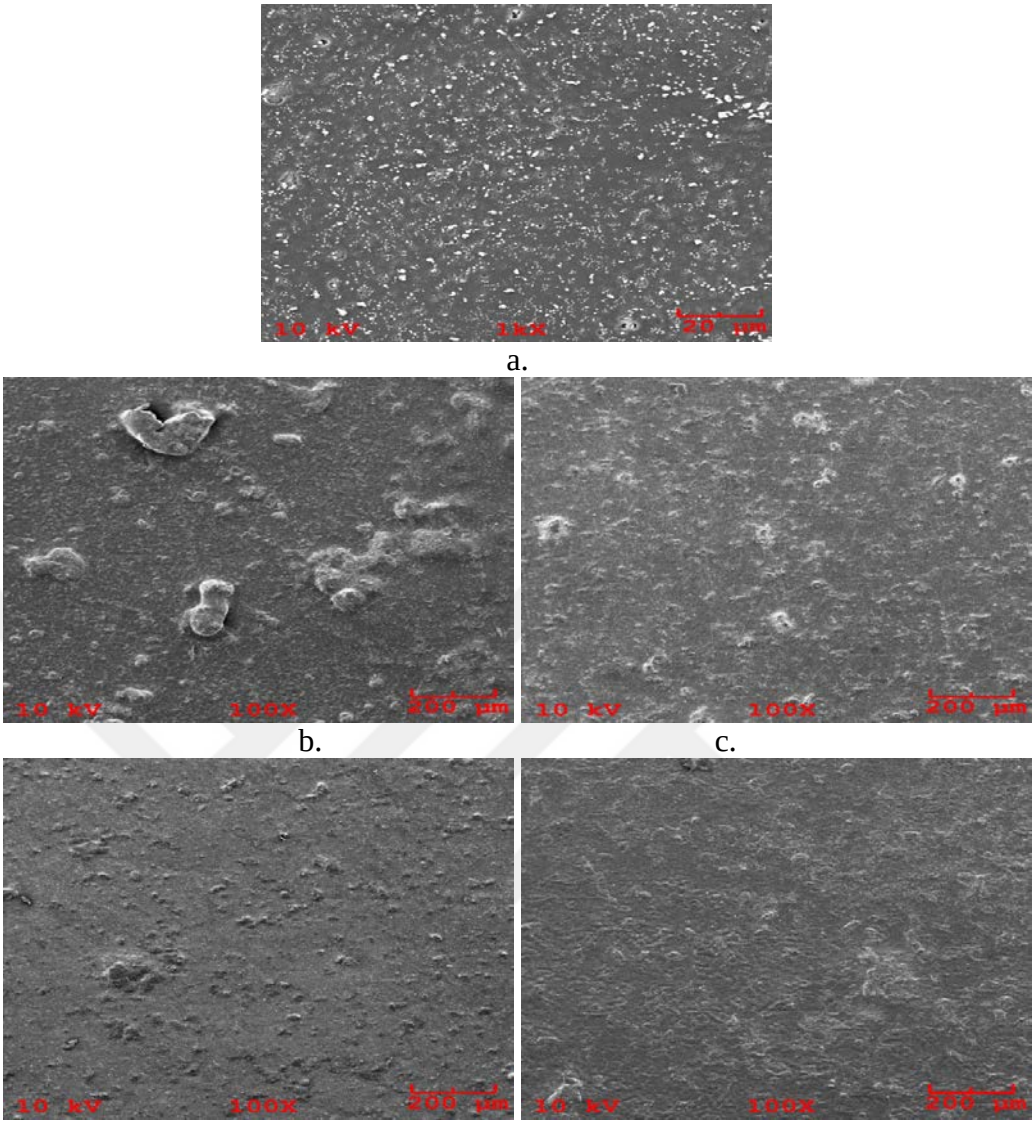


d. e.

Şekil 3.43.(Devam) PANI-epoksi ve PANI-epoksi-SnO_2 polimerik nanokompozitleri ile kaplanmış çelik plakaların SEM görüntüleri: a) PANI-epoksi; b) PANI-epoksi-0,1g SnO_2; c) PANI-epoksi-0,25g SnO_2; d) PANI-epoksi-0,5g SnO_2 ve e) PANI-epoksi-1,0g SnO_2

%3,5 NaCl çözeltisine 15 gün boyunca daldırıldıktan sonra PANI-epoksi ve PANI-epoksi-SnO_2 kaplamaları ile kaplanan paslanmaz çelik numunelerin yüzeyinin tarama elektron mikrografları aşağıdaki Şekil 3.44(a-e)'da verilmektedir. Bu filmlerin yüzey morfolojisi tuz ortamına maruz bırakıldıktan sonra hafif değişmiştir. Şekil 3.44, PANI-epoksi ve PANI-epoksi-SnO_2 nanokompozit kaplamalarının SEM görüntüleri arasında bir karşılaştırma göstermektedir.

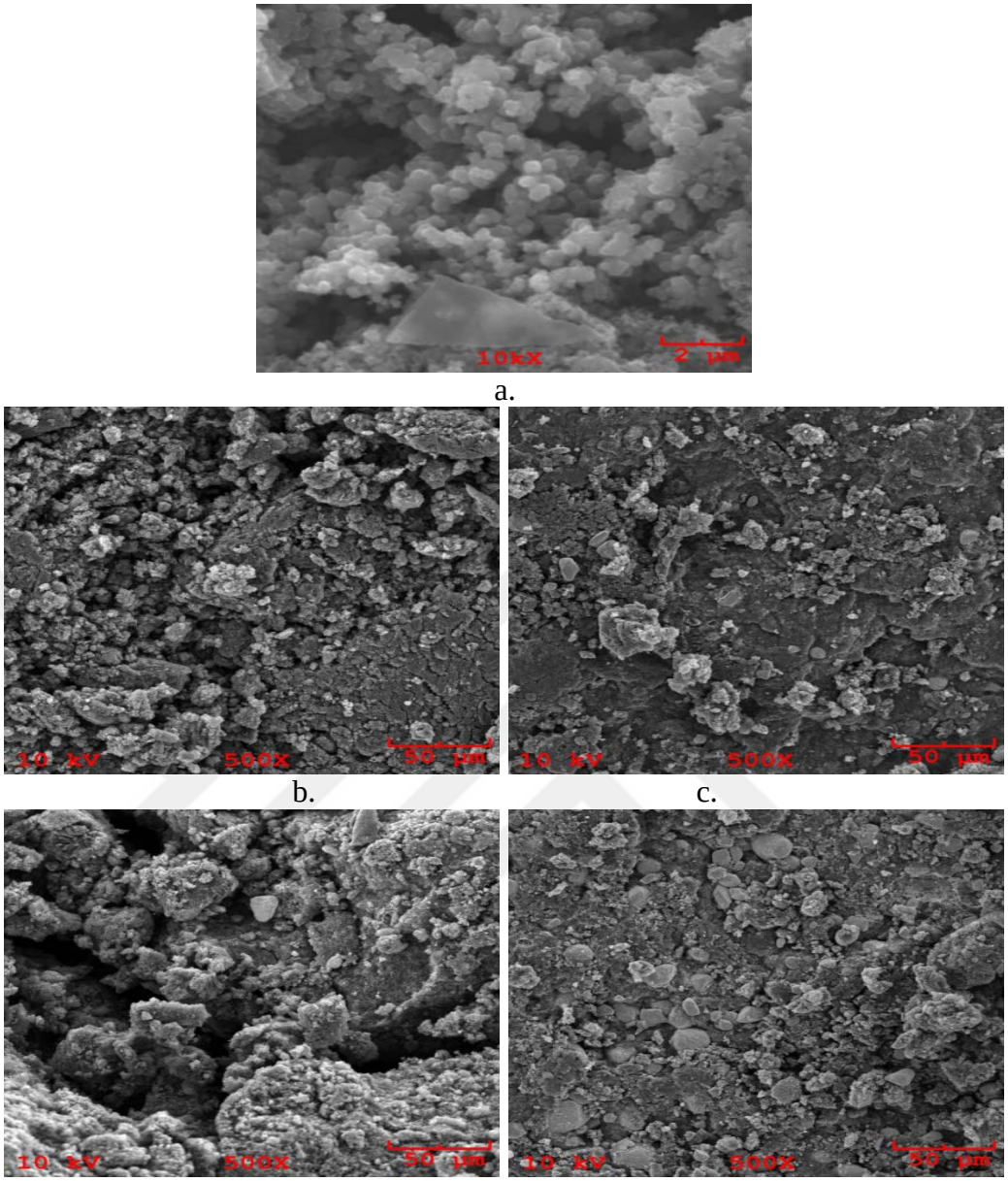
Bu görüntüler, bu nanokompozitlerin yüzeyinin, çelik numunelerin yüzeyindeki klorür iyonlarına bağlı olarak kaba ve pütürlü iğne delikleri olduğunu göstermektedir. Ağırlıkça %3,5 NaCl çözeltisinde 15 gün süreyle daldırıldıktan sonra, küçük ince deliklerin PANI-epoksi ile kaplanmış metalin yüzeyinde oluştuğu, yani çukurlaşma korozyonunun meydana geldiği görülmektedir. PANI-epoksi-SnO_2 kaplamalarda, PANI-epoksi'de görülen delikler gözlemlenmemiştir. Ayrıca, kaplamadaki SnO_2 miktarı arttıkça, yüzey üzerinde oluşturulan kaplamanın klorür iyonlarından etkilenmediği ve yüzey homojenliğinin bozulmadığı anlaşılmaktadır.



Şekil 3.44. a) PANI-epoksi; b) PANI-epoksi-0,1g SnO_2; c) PANI-epoksi-0,25g SnO_2; d) PANI-epoksi-0,5g SnO_2 ve e) PANI-epoksi-1,0g SnO_2 ile kaplanmış paslanmaz çelik plakaların % 3,5 NaCl çözeltisine 15 gün maruz kaldıktan sonraki SEM görüntüleri

3.5.5. Saf PANI ve PANI-WO_3

Şekil 3.45'te kimyasal olarak sentezlenen saf PANI ve farklı miktarlarda WO_3 içeren PANI-WO_3 tozlarının SEM mikrograflarını göstermektedir. Görüntülerden saf PANI'nin dairesel bir morfolojisiye sahip olduğu belirlenmiştir. Farklı miktarlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) WO_3 nanoparçacıkları kapsayan nanokompozitler, tungsten oksitin eşkenar dörtgen yapısına bağlı olarak az topaklar oluşturmuştur.



a.

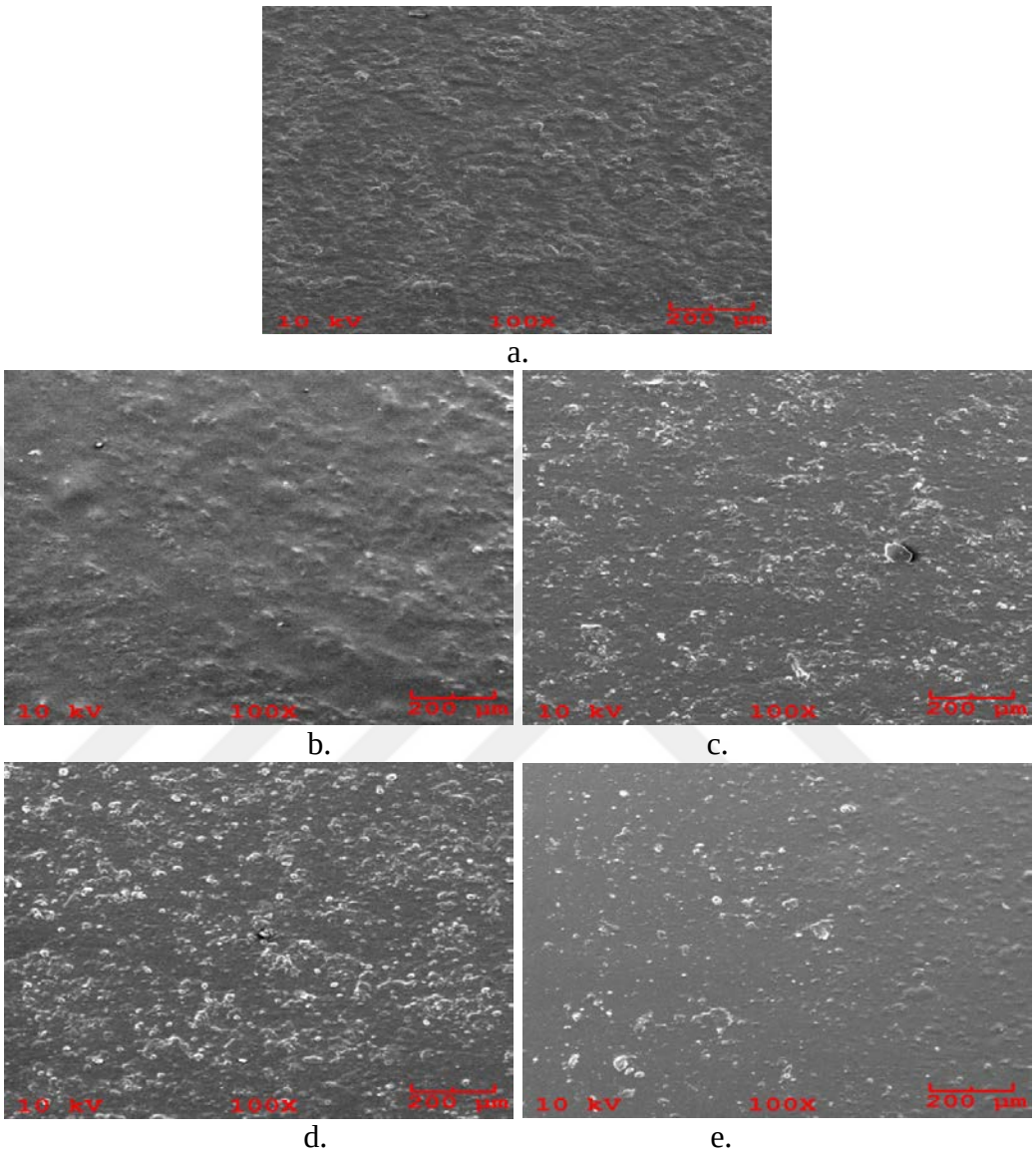
b. c.

d. e.

Şekil 3.45. Kimyasal polimerizasyon yöntemiyle hazırlanan saf PANI ve PANI-WO_3 polimerik nanokompozitlerinin SEM görüntüleri: a) saf PANI; b) PANI-0,1g WO_3; c) PANI-0,25g WO_3; d) PANI-0,5g WO_3 ve e) PANI-1,0g WO_3

PANI-epoksi ve PANI-epoksi-WO_3 kaplı paslanmaz çelik plakalarının SEM fotoğrafları Şekil 3.46'de sunulmuştur. PANI-epoksi kaplamanın metal yüzeyinde homojen olduğu ve WO_3 nano partikül içeren polimerik kompozit partiküllerinin de, epoksi içerisinde düzgün dağılması sonucu homojen bir kaplama sergilenmiştir. Bu kaplamada kompozitteki WO_3 nano metal miktarının artmasıyla da fazla bir değişim göstermeyip, aynı homojen dağılım gerçekleşmiştir. Yani, Nano-WO_3 parçacıkların

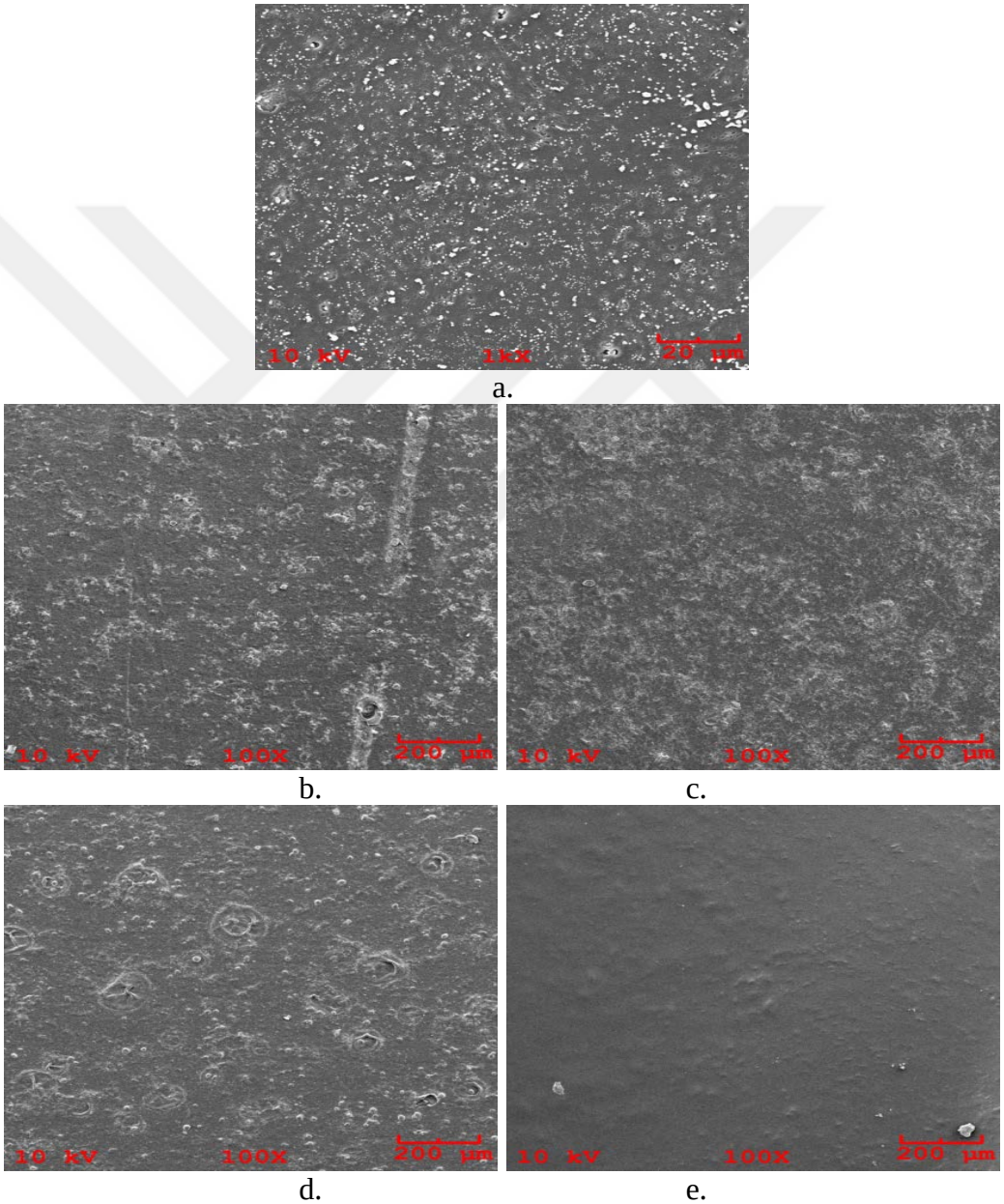
miktarının artmasıyla, filmlerin yüzey yapısının homojen ve taneciklerin küresel bir yapıya sahip olduğu gözlenmiştir.



Şekil 3.46. PANI-epoksi ve PANI-epoksi-WO_3 polimerik nanokompozitleri ile kaplanmış çelik plakaların SEM görüntüleri: a) PANI-epoksi; b) PANI-epoksi-0,1g WO_3; c) PANI-epoksi-0,25g WO_3; d) PANI-epoksi-0,5g WO_3 ve e) PANI-epoksi-1,0g WO_3

%3,5 NaCl içerisinde 15 gün boyunca bekletilen PANI-epoksi ve PANI-epoksi-WO_3 kaplı çelik örneklerin görüntüleri alınmadan önce yüzeyleri 10 nm kalınlığında altın-palladiyum ile kaplanmıştır. Kaplanmış çelik plakaların SEM tekniği kullanılarak incelenen yüzey yapısı ve morfolojisinin mikrografları Şekil 3.47'de verilmiştir. SEM ölçümü sonucunda, 15 gün daldırmadan sonraki PANI-epoksi filmlerinin yüzeylerinde yoğun tuz birikintileri ve belirgin girintilerin tüm yüzeye nüfuz ettiği gözlemlenmiştir.

Aynı zamanda farklı WO_3 içerikli nanoparçacıklarla modifiye edilmiş kaplamalarda ise bazı bölgelerde küre biçiminde hafif topaklamalar oluşmuştur. Kaplama içerisindeki WO_3 nanotaneciklerin miktarı arttığı zaman, giderek deliklerin azalmasıyla, özellikle de 1,0g WO_3 içeren PANI-epoksi-WO_3 filmleri çelik yüzeyinde üniform dağılımı sergilemiştir. PANI-epoksi'ye göre, PANI-epoksi-1,0g WO_3 kaplaması en iyi korozyon direncini sergilemiştir.

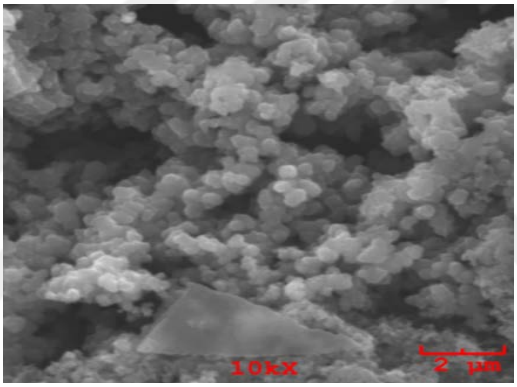


Şekil 3.47. a) PANI-epoksi; b) PANI-epoksi-0,1g WO_3; c) PANI-epoksi-0,25g WO_3; d) PANI-epoksi-0,5g WO_3 ve e) PANI-epoksi-1,0g WO_3 ile kaplanmış L304 paslanmaz çelik plakaların % 3,5 NaCl çözeltisine 15 gün daldırdıktan sonraki SEM görüntüleri

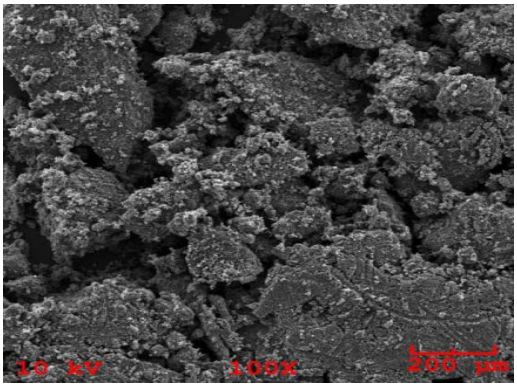
3.5.6. Saf PANI ve PANI-NiO

Saf PANI ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) NiO katkılı PANI-NiO toz polimerik nanokompozitlerin SEM fotoğrafları Şekil 3.48'de verilmiştir.

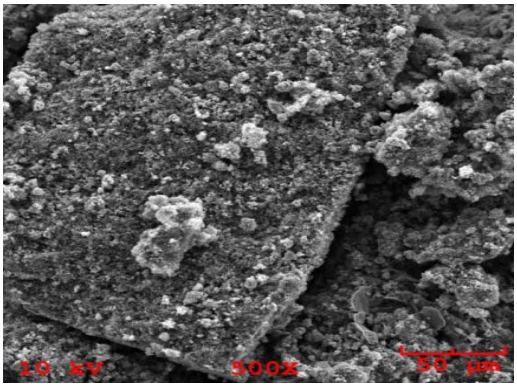
PANI-NiO polimerik nanokompozitleri saf PANI ile kıyaslandığında, küresel yoğun ve üniform yüzey morfolojisi göstermiştir. Bununla beraber, polimerik nanokompozitlerin SEM görüntüleri incelendiğinde, homojen ve kompakt bir film yapısında oldukları, başarılı bir kimyasal sentez gerçekleştirildiği görülmektedir. SEM görüntülerinden NiO nano partiküllerinin polimerik ağ yapısına girdiği ve yüzeyi incelterek yüzey alanını arttırdığı görülmektedir.



a.

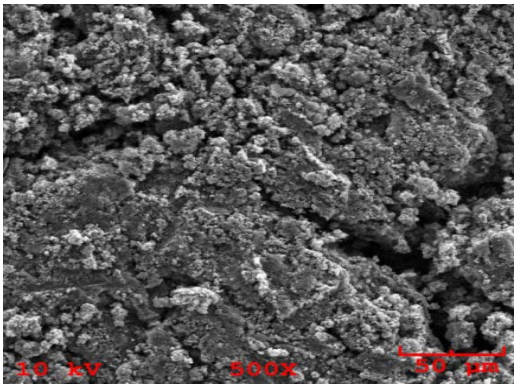


b.

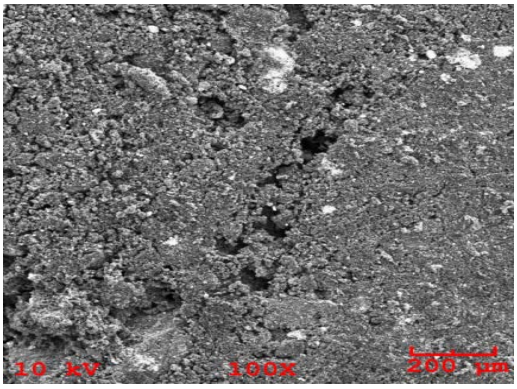


c.

Şekil 3.48. Saf PANI ve farklı miktarlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) NiO içeren PANI-NiO nanokompozitlerinin SEM görüntüleri: a) saf PANI; b) PANI-0,1g NiO; c) PANI-0,25g NiO; d) PANI-0,5g NiO ve e) PANI-1,0g NiO



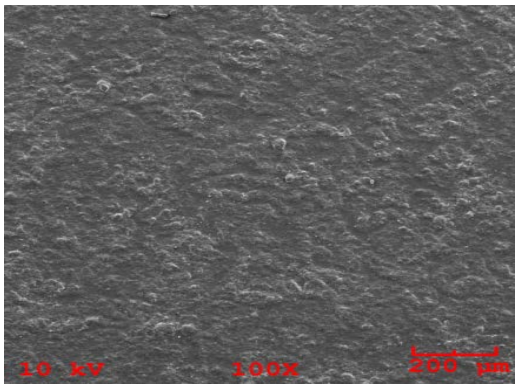
d.



e.

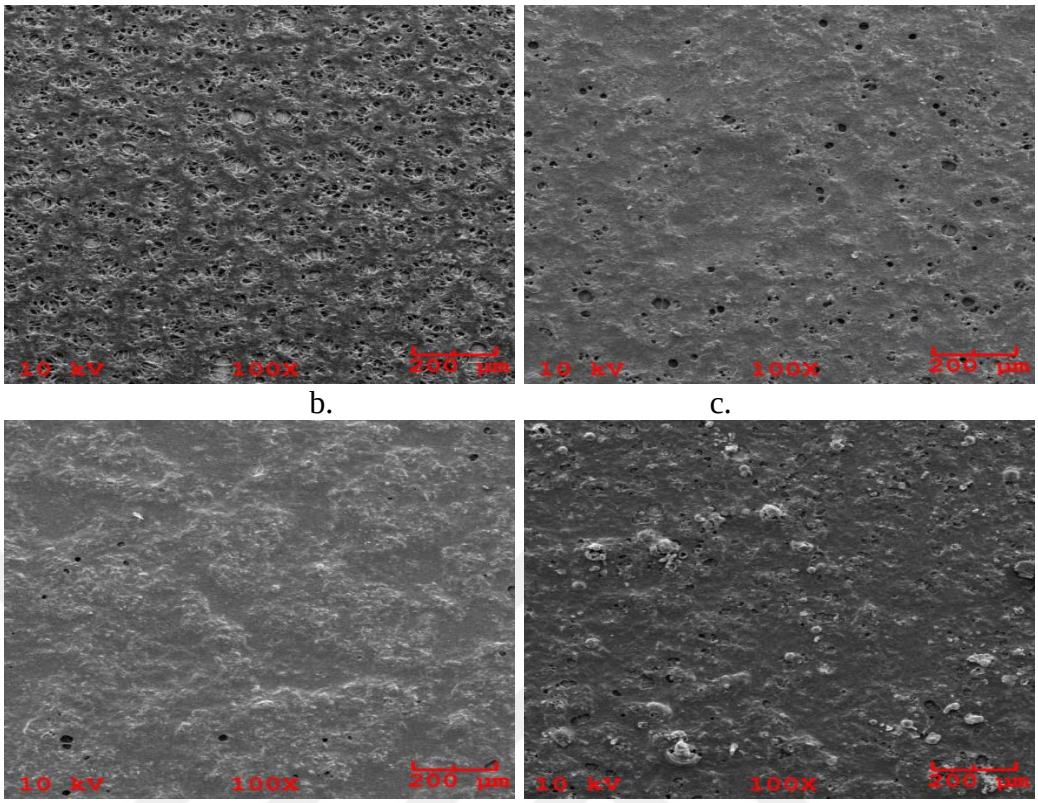
Şekil 3.48.(Devam) Saf PANI ve farklı miktarlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) NiO içeren PANI-NiO nanokompozitlerinin SEM görüntüleri: a) saf PANI; b) PANI-0,1g NiO; c) PANI-0,25g NiO; d) PANI-0,5g NiO ve e) PANI-1,0g NiO

Şekil 3.49, PANI-epoksi ve PANI-epoksi-(0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) NiO polimerlk kompozit ile kaplanmış metal yüzey filmlerin SEM görüntülerini sergilemektedir. PANI-epoksi-nano metal oksit ince filminin yüzey özellikleri PANI-epoksi filmine göre oldukça farklı görünmektedir. Kaplamadaki NiO nano taneciklerin kısmen serbest, kısmen de kümelenmiş olarak homojen olmayan bir şekilde dağıldığı ve yer yer mikro delikler ve çatlakların oluştuğu görülmektedir. Metal alt-tabakasındaki görülen kapiler bölgeler ve mikro çatlakların oluşmasına karşın bu filmin kararlılığının yüksek olduğu görülmüştür.



a.

Şekil 3.49. PANI-epoksi ve PANI-epoksi-NiO nanokompozitleri ile kaplanmış çelik plakaların SEM görüntüleri: a) PANI-epoksi; b) PANI-epoksi-0,1g NiO; c) PANI-epoksi-0,25g NiO; d) PANI-epoksi-0,5g NiO ve e) PANI-epoksi-1,0g NiO



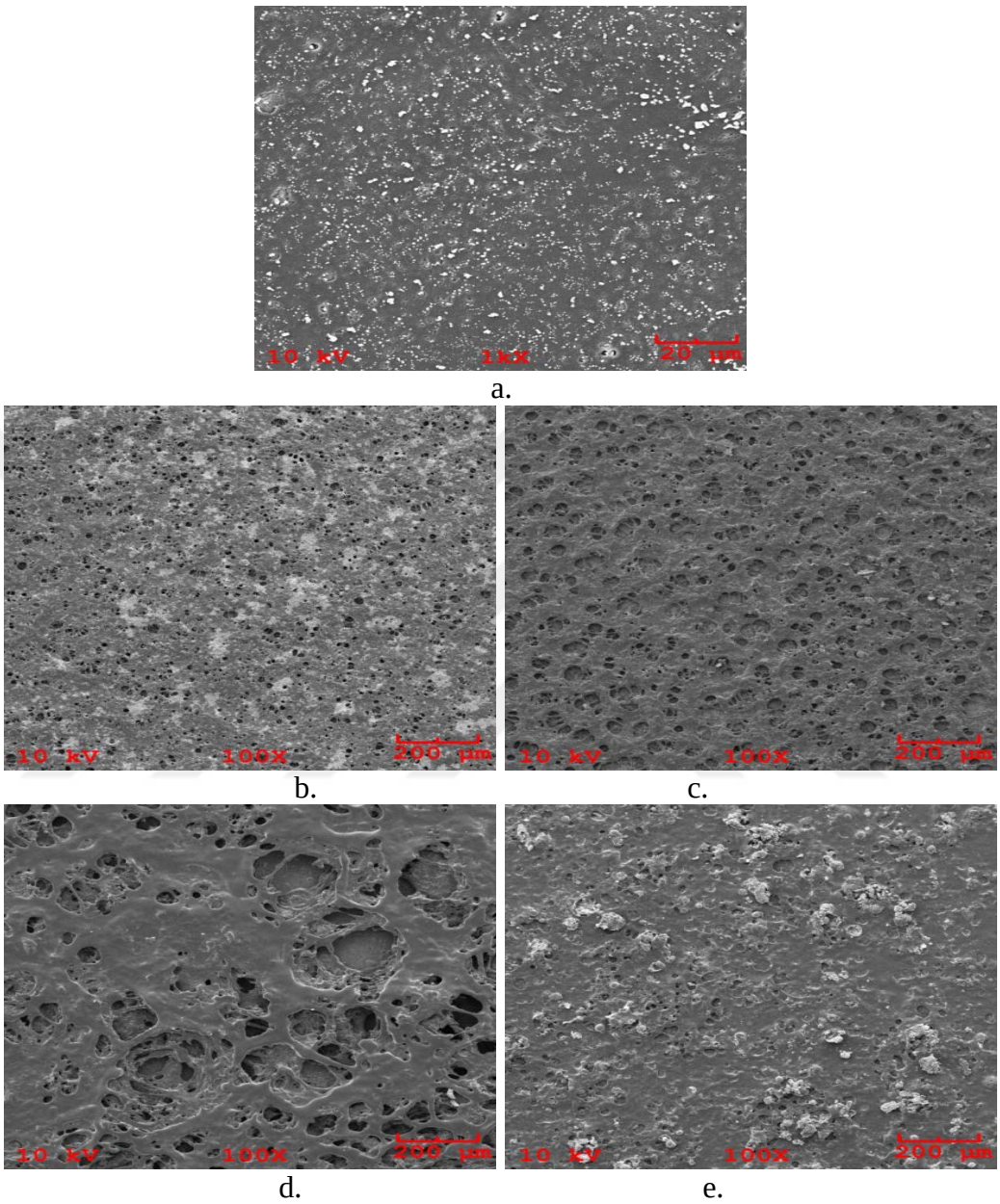
b. c.

d. e.

Şekil 3.49.(Devam) PANI-epoksi ve PANI-epoksi-NiO nanokompozitleri ile kaplanmış çelik plakaların SEM görüntüleri: a) PANI-epoksi; b) PANI-epoksi-0,1g NiO; c) PANI-epoksi-0,25g NiO; d) PANI-epoksi-0,5g NiO ve e) PANI-epoksi-1,0g NiO

PANI-epoksi ve farklı içerikli (sırasıyla, 0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) NiO katkılı PANI-epoksi-NiO ince filmleri ile kaplanmış ve 15 gün boyunca %3,5 NaCl çözeltisine maruz tutulan çelik plakaların SEM analiz görüntüleri Şekil 3.50'de verilmiştir. Agresif ortamda uzun süre bekletilen paslanmaz çelik numunelerin SEM görüntülerinden, PANI-epoksi filmlerinin tüm bölgelerinde klorür iyonları birikerek, oldukça belirgin girinte ve iğne delikleri oluşturduğu anlaşılmaktadır. PANI-epoksi filmleri ile kıyasla, PANI-epoksi-NiO kaplanmış plakaların bu süre içerisinde klorür iyonlarından fazla etkilenmediği, yalnızca yüzeyin epoksi reçinesinin yapısından dolayı makro deliklerin oluştuğu görülmektedir. PANI-epoksi-NiO polimerik kompoziti NaCl içermeyen ortamda oluşan kaplama da da gözenekler olup, bu gözeneklerin NaCl içeren çözeltide biraz daha arttığı görülmektedir. Bu da kompozitin klorür iyonu içeren ortamlarda metal korozyonunun NiO partikülleri üzerinden

gerçekleştiği ve yüzeyde oluşan gözeneklerin artan korozyona bağlı olarak arttığı düşünülmektedir.

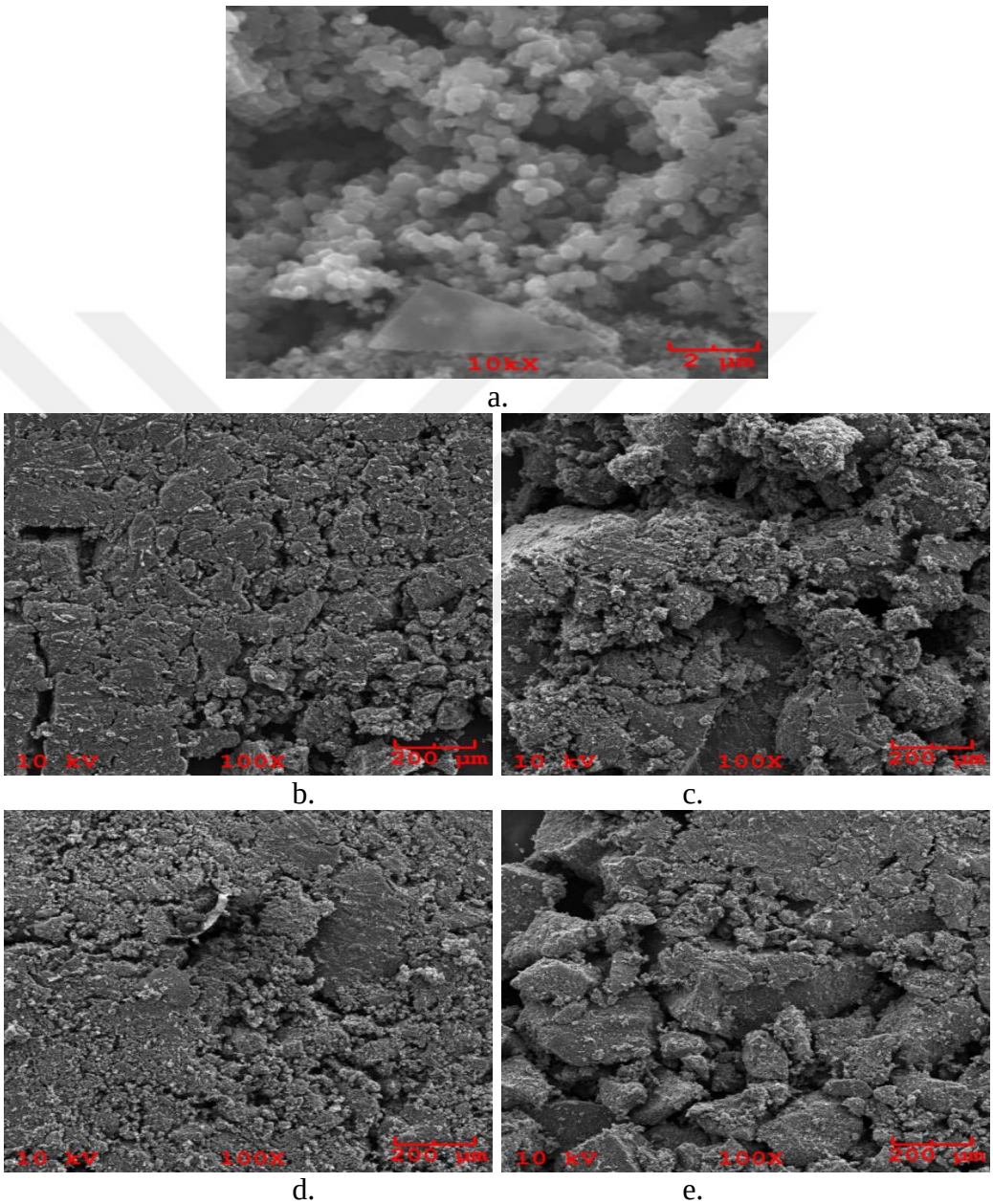


Şekil 3.50. a) PANI-epoksi; b) PANI-epoksi-0,1g NiO; c) PANI-epoksi-0,25g NiO; d) PANI-epoksi-0,5g NiO ve e) PANI-epoksi-1,0g NiO ile kaplanmış AISI 304 paslanmaz çelik plakaların % 3,5 NaCl çözeltisine 15 gün maruz kaldıktan sonraki SEM görüntüleri

3.5.7. Saf PANI ve PANI-Fe_2O_3

Kimyasal olarak sentezlenmiş toz halindeki saf PANI ve nano-Fe_2O_3 partiküllerinin farklı miktarlarını (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) içeren PANI-Fe_2O_3 polimerik

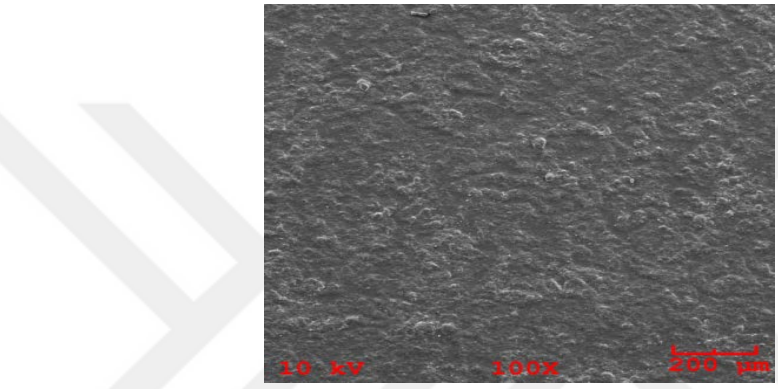
nanokompozitin morfolojileri Şekil 3.51'da verilmiştir. Saf PANI parçacıklarının morfolojisi yoğun küresel olduğu (Şekil 3.51a) ve bununla birlikte, polianilin matrisi içine ilave edilen Fe_2O_3 parçacıklarının matris içinde hafif topaklaşarak, düzgün dağıldığı Şekil 3.51(b-e)'deki SEM görüntüsünden anlaşılmaktadır.



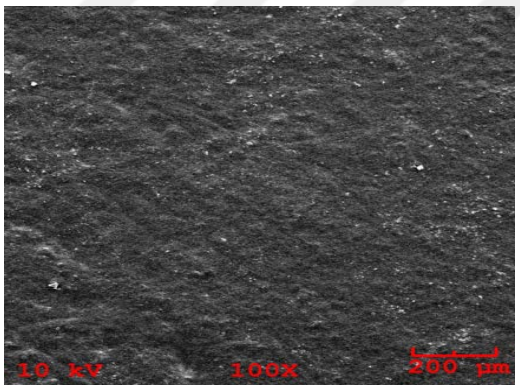
Şekil 3.51. Kimyasal olarak elde edilen saf PANI ve farklı miktarlarda (sırasıyla, 0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) Fe_2O_3 nanopartikülleri içeren PANI-Fe2O3 kompozitlerinin SEM görüntüleri: a) saf PANI; b) PANI-0,1g Fe_2O_3; c) PANI-0,25g Fe_2O_3; d) PANI-0,5g Fe_2O_3 ve e) PANI-1,0g Fe_2O_3

Yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu ile karakterize edilmiş PANI-epoksi ve PANI-epoksi-Fe_2O_3 kaplamaların SEM görüntüleri Şekil 3.52'de gösterilmektedir.

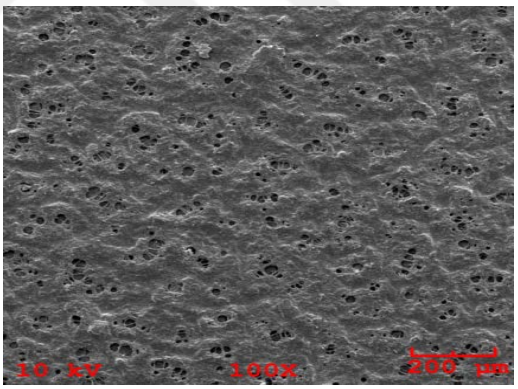
Saf PANI durumunda, hafif pürüzler ve topaklaşmalar mevcuttur. Şekil 3.52(b-d)'deki görüntüler, Fe_2O_3 katkılı kaplamaların yüzeyinin bazı kısımlarında küçük küçük çukurlar ve eşitsizliklerin bulunması nedeniyle, metal yüzeyi üzerinde ciddi hasar olduğunu göstermektedir. Polimer yapısındaki Fe_2O_3 nanoparçacıklarının miktarı arttıkça bu hasarların azaldığı dikkat çekmiştir. Şekil 3.52(e), metal yüzeyindeki oluşturulan özellikle, 1,0g Fe_2O_3 içeren PANI-epoksi-Fe_2O_3 kaplamaların düzgün ve yoğun olduğunu açıkça ortaya koymaktadır. Bu durumda, çok hafif bir pürüzlük dışında, kaplamalarda herhangi bir çatlama veya ayrılma gözlenmemiştir.



a.

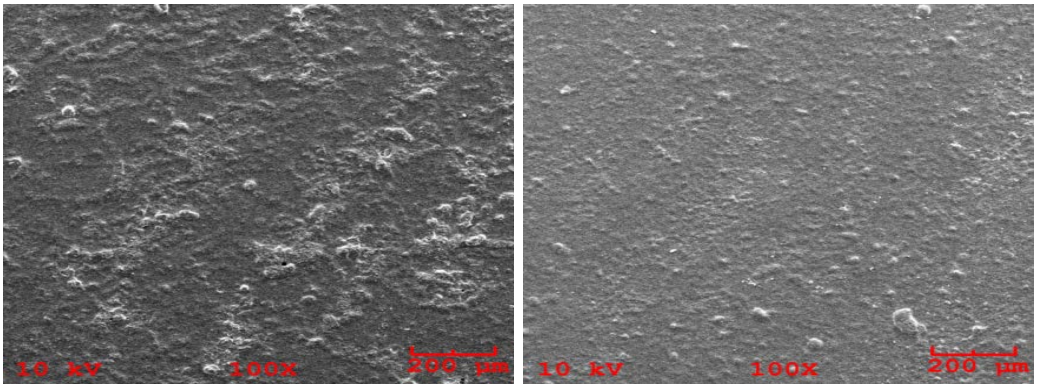


b.



c.

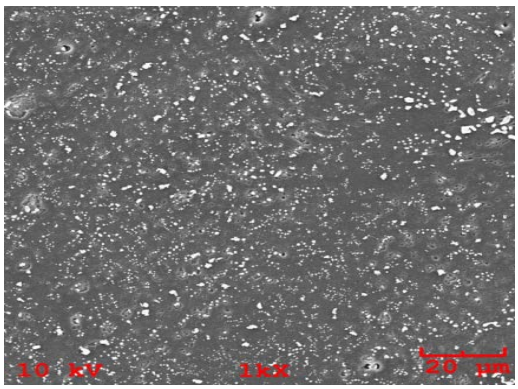
Şekil 3.52. PANI-epoksi ve PANI-epoksi-Fe_2O_3 polimerik nanokompozitleri ile kaplanmış çelik plakaların SEM görüntüleri: a) PANI-epoksi; b) PANI-epoksi-0,1g Fe_2O_3; c) PANI-epoksi-0,25g Fe_2O_3; d) PANI-epoksi-0,5g Fe_2O_3 ve e) PANI-epoksi-1,0g Fe_2O_3



d. e.

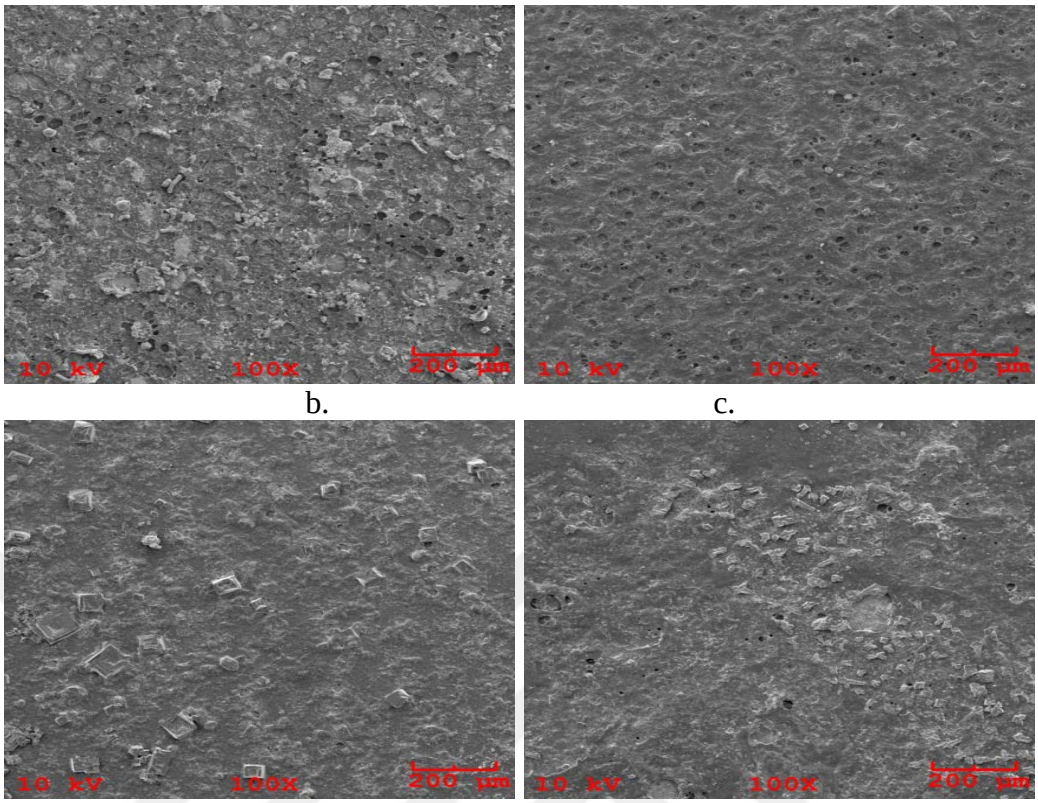
Şekil 3.52.(Devam) PANI-epoksi ve PANI-epoksi-Fe_2O_3 polimerik nanokompozitleri ile kaplanmış çelik plakaların SEM görüntüleri: a) PANI-epoksi; b) PANI-epoksi-0,1g Fe_2O_3; c) PANI-epoksi-0,25g Fe_2O_3; d) PANI-epoksi-0,5g Fe_2O_3 ve e) PANI-epoksi-1,0g Fe_2O_3

Şekil 3.53, %3,5 NaCl'e 15 gün süre boyunca daldırılmış PANI-epoksi ve PANI-epoksi-Fe_2O_3 kaplı L304 paslanmaz çelik numunelerin elde edilmiş SEM mikrograflarını sergiler. %3,5 NaCl çözeltisinde 15 gün maruz bırakıldıktan sonraki SEM görüntülere göre, PANI-epoksi kaplanmış plakaların yüzeyinde tuz birikerek, yüzeyin birçok kısmında küçük küçük iğne delikleri oluşmuştur. Polimerik epoksi kompozit içerisinde yer alan nano Fe_2O_3 parçacıkların bulunduğu bölgelerinde klorür iyonları birikerek, belirgin bir şekilde kümeler, granüller (kristal) ve küçük çukurcukların oluştuğu görülmektedir (Şekil 3.53b-e).



a.

Şekil 3.53. a) PANI-epoksi; b) PANI-epoksi-0,1g Fe_2O_3; c) PANI-epoksi-0,25g Fe_2O_3; d) PANI-epoksi-0,5g Fe_2O_3 ve e) PANI-epoksi-1,0g Fe_2O_3 ile kaplanmış AISI 304 paslanmaz çelik plakaların %3,5 NaCl çözeltisine 15 gün batırıldıktan sonraki SEM görüntüleri



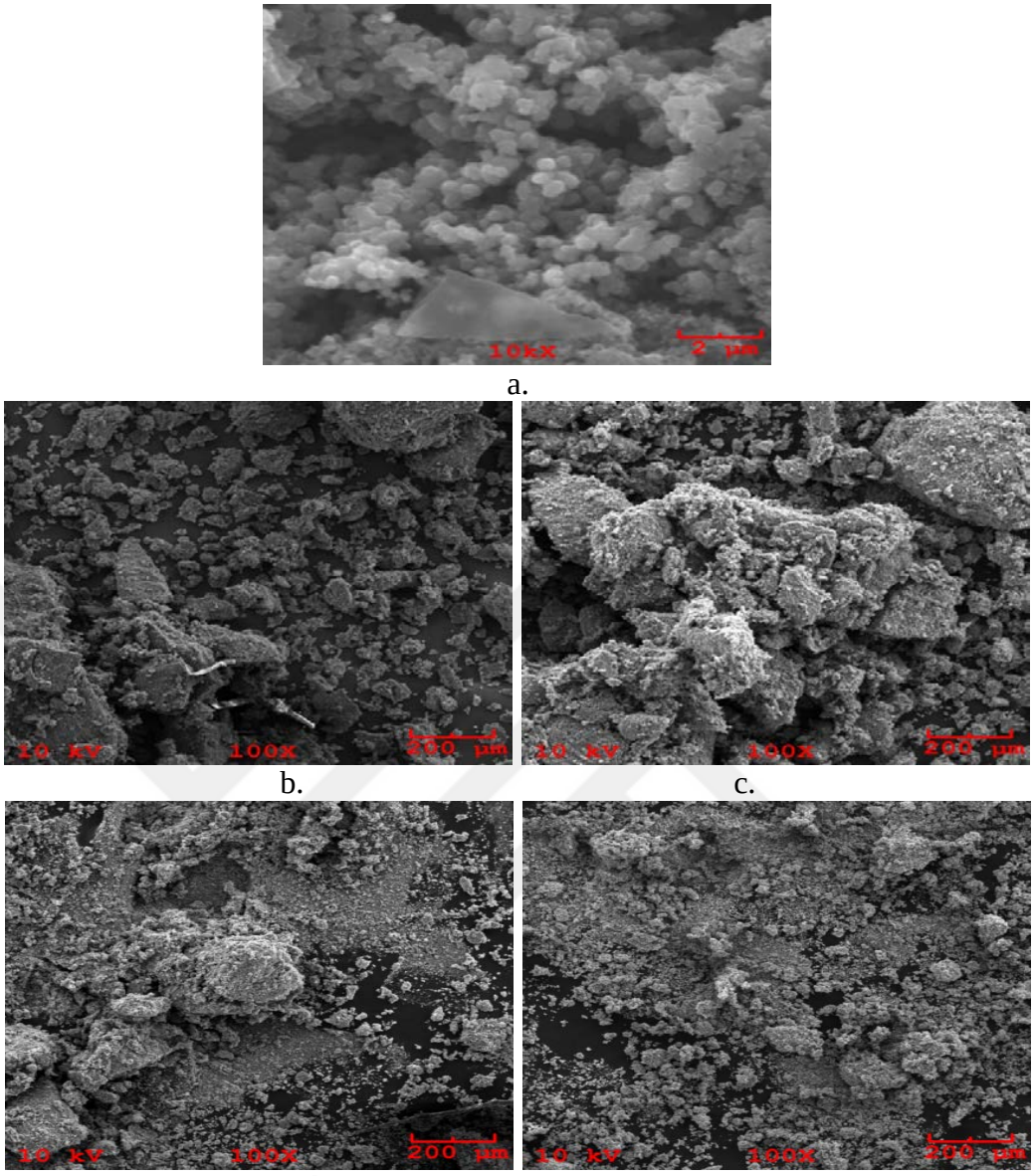
b. c.

d. e.

Şekil 3.53.(Devam) a) PANI-epoksi; b) PANI-epoksi-0,1g Fe_2O_3; c) PANI-epoksi-0,25g Fe_2O_3; d) PANI-epoksi-0,5g Fe_2O_3 ve e) PANI-epoksi-1,0g Fe_2O_3 ile kaplanmış AISI 304 paslanmaz çelik plakaların %3,5 NaCl çözeltisine 15 gün batırıldıktan sonraki SEM görüntüleri

3.5.8. Saf PANI ve PANI-Sb_2O_3

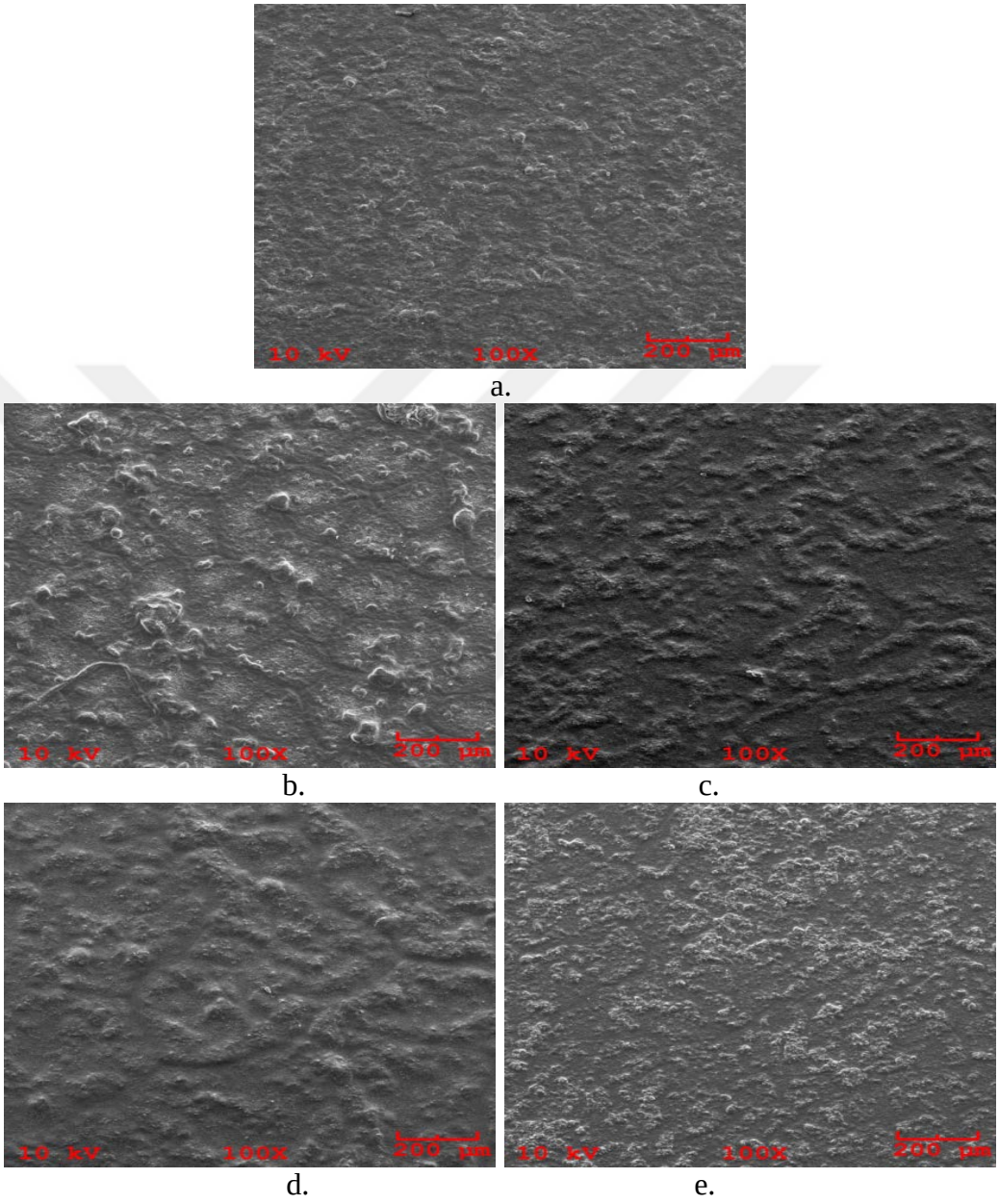
Sentezlenen saf PANI ve farklı miktarlardaki (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) Sb_2O_3 parçacıkları içeren PANI-Sb_2O_3 polimerik kompozitlerin SEM resimleri Şekil 3.54'de verilmiştir. Şekil 3.54a'dan, saf PANI nanopartiküllerinin yoğun küresel parçacıklardan oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu küresel morfoloji, asidik sulu ortamda hazırlanan PANI için en tipik formdur. Kompozitin SEM görüntüsünden, PANI matrisinde Sb_2O_3 inorganik parçacıklarının yığınının olmadığı ve aksine, PANI matrisinde Sb_2O_3 nanoparçacıklarının düzgün bir dağılım gösterdiği belirlenmiştir. Buna göre, Sb_2O_3 partiküllerinin PANI zincirleri tarafından yapılan yapı içine yerleştirildiği kabul edilmiştir.



Şekil 3.54. Kimyasal olarak elde edilen toz haldeki saf PANI ve farklı miktarlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) Sb_2O_3 içeren PANI-Sb_2O_3 nanokompozitlerinin SEM görüntüleri: a) saf PANI; b) PANI-0,1g Sb_2O_3; c) PANI-0,25g Sb_2O_3; d) PANI-0,5g Sb_2O_3 ve e) PANI-1,0g Sb_2O_3

Şekil 3.55, PANI-epoksi ve PANI-epoksi-(sırasıyla, 0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) Sb_2O_3 polimerik nanokompozitleri ile kaplanmış paslanmaz çelik plakaların SEM ile incelenmiş yüzey morfolojisi görüntülerini sergilemektedir. Şekillerden görüldüğü gibi, PANI-epoksi kaplamasındaki PANI partikülleri metal yüzeyine hafif aglomerasyonlarla dağılmıştır. Aynı zamanda, PANI-epoksiyle kıyasla, Sb_2O_3 inorganik nano partiküllerin geliştirilmiş karakteristik özelliklerinden dolayı PANI-epoksi-Sb_2O_3 morfolojisinde de hafif değişimler gözlemlenmiştir. Metal yüzeyinde

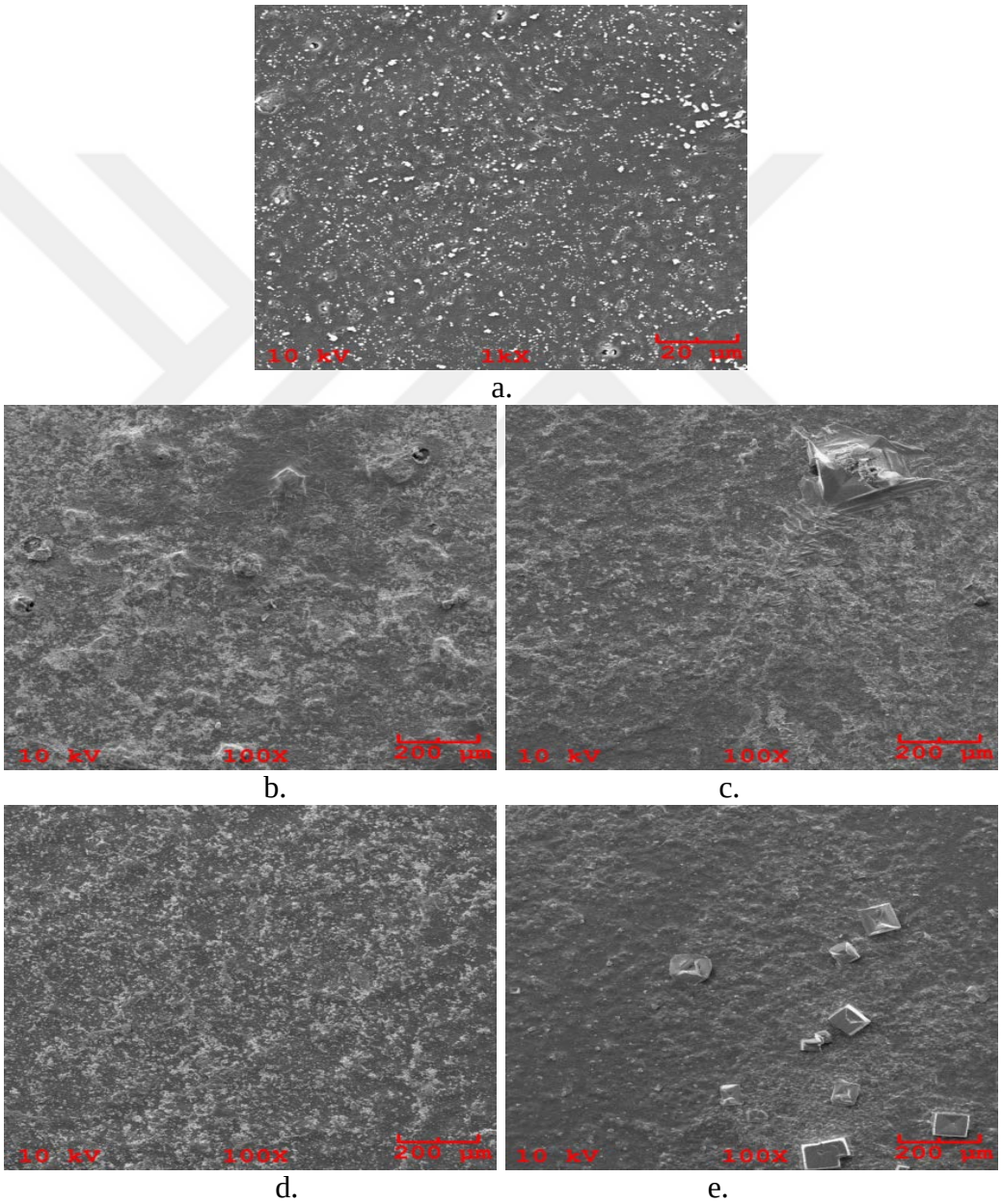
oluşturulan PANI-epoksi-Sb_2O_3 kaplamaları gözeneklerle düzgün şekilde dağılmıştır. Bununla birlikte, polimerik nanokompozitlerin içinde yer alan nano-Sb_2O_3 partikül içeriği arttıkça, filmlerin yüzey yapısında aglomerasyon miktarı da azalmıştır.



Şekil 3.55. PANI-epoksi ve PANI-epoksi- Sb_2O_3 polimerik nanokompozitleri ile kaplanmış çelik plakaların SEM görüntüleri: a) PANI-epoksi; b) PANI-epoksi-0,1g Sb_2O_3; c) PANI-epoksi-0,25g Sb_2O_3; d) PANI-epoksi-0,5g Sb_2O_3 ve e) PANI-epoksi-1,0g Sb_2O_3

PANI-epoksi ve PANI-epoksi-Sb_2O_3 filmleri ile kaplanmış L304 paslanmaz çelik plakaların 15 gün boyunca %3,5 NaCl çözeltisinde bekletildikten sonraki SEM analiz görüntüleri Şekil 3.56'de verilmektedir. SEM mikrograflarına göre, 15 süre boyunca

NaCl'e maruz tutulan PANI-epoksi kaplı paslanmaz çelik yüzeyinde ciddi bir şekilde klorür iyonları birikerek, pütürlü iğne delikleri oluşturup, çukurlaşma korozyonunun meydana geldiği görülmektedir. PANI-epoksi-Sb_2O_3 kaplamalarda, klorür iyonlarından çok fazla etkilenmediği ve PANI-epoksi kaplamalarda görülen yoğun iğne deliklerin olmaması farkedilmiştir. Yüzeyin nano metal oksit olan Sb_2O_3 nanopartiküllerinin metal plakaların bazı bölgelerinde belli büyüklüklerde aglomere olup, polimer matrisinde düzgün dağıldığını söyleyebiliriz.

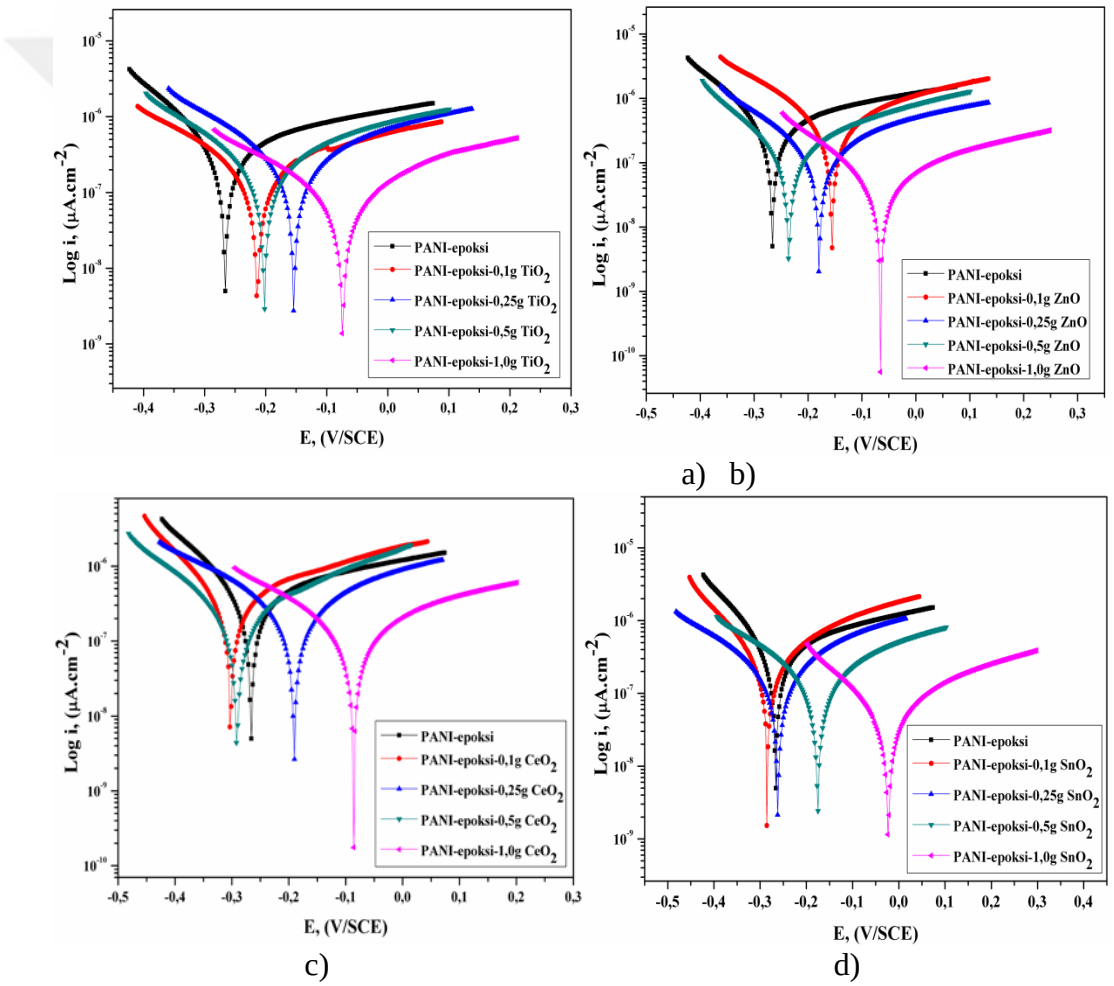


Şekil 3.56. a) PANI-epoksi; b) PANI-epoksi-0,1g Sb_2O_3; c) PANI-epoksi-0,25g Sb_2O_3; d) PANI-epoksi-0,5g Sb_2O_3 ve e) PANI-epoksi-1,0g Sb_2O_3 ile kaplanmış AISI 304 paslanmaz çelik plakaların % 3,5 NaCl çözeltisine 15 gün maruz kaldıktan sonraki SEM görüntüleri

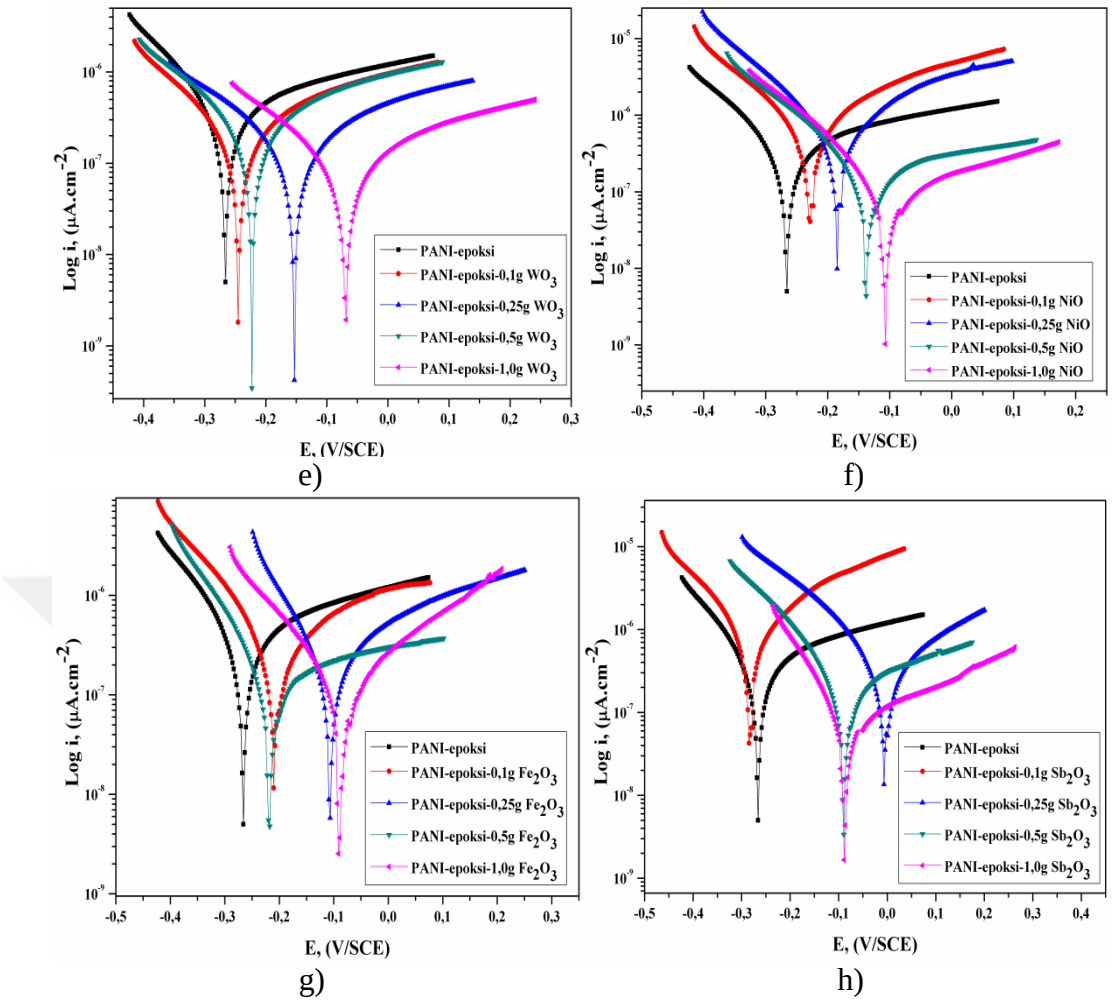
3.6. Korozyon Ölçümleri

3.6.1. Tafel polarizasyon ölçümü

PANI-epoksi ve farklı oranlarda (sırasıyla, 0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) inorganik metal oksit (TiO_2, ZnO, CeO_2, SnO_2, WO_3, NiO, … gibi) nanopartikülleri içeren PANI-epoksi-nano metal oksit polimerik nanokompozit kaplamalarının korozyon direnç özelliklerini test etmek için %3,5 NaCl çözeltisi içinde Tafel polarizasyon ölçümleri gerçekleştirildi. PANI-epoksi ve PANI-epoksi-nano metal oksit kaplı paslanmaz çeliğin Tafel polarizasyon eğrileri Şekil 3.57'de verilmiştir.



Şekil 3.57. PANI-epoksi ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) metal oksit içeren PANI-epoksi-nano metal oksit polimerik kompozit ile kaplanmış L304 paslanmaz çeliğin Tafel eğrisi: a) PANI-epoksi ve PANI-epoksi-TiO_2; b) PANI-epoksi ve PANI-epoksi-ZnO; c) PANI-epoksi ve PANI-epoksi-CeO_2; d) PANI-epoksi ve PANI-epoksi-SnO_2; e) PANI-epoksi ve PANI-epoksi-WO_3; f) PANI-epoksi ve PANI-epoksi-NiO; g) PANI-epoksi ve PANI-epoksi- Fe_2O_3; h) PANI-epoksi ve PANI-epoksi- Sb_2O_3



Şekil 3.57.(Devam) PANI-epoksi ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) metal oksit içeren PANI-epoksi-nano metal oksit polimerik kompozit ile kaplanmış L304 paslanmaz çeliğin Tafel eğrisi: a) PANI-epoksi ve PANI-epoksi-TiO_2; b) PANI-epoksi ve PANI-epoksi-ZnO; c) PANI-epoksi ve PANI-epoksi-CeO_2; d) PANI-epoksi ve PANI-epoksi-SnO_2; e) PANI-epoksi ve PANI-epoksi-WO_3; f) PANI-epoksi ve PANI-epoksi-NiO; g) PANI-epoksi ve PANI-epoksi- Fe_2O_3; h) PANI-epoksi ve PANI-epoksi- Sb_2O_3

Yukardaki Tafel polarizasyon eğrilerinin ekstrapolasyonu ile elde edilen elektrokimyasal parametreler, korozyon potansiyeli (Ecorr), korozyon akım yoğunluğu (Icorr) ve korozyon hızı (CR) Tablo 3.9'de verilmiştir. Kaplama verimi korozyon akım yoğunluğu ve korozyon hızı dikkate alınarak, aşağıdaki denklemlerden hesaplanmıştır:

Korozyon akim yoğunluğu - Icorr:

$$CE\%=\frac{(I^{o}corr-Icorr)}{Icorr}x100 \qquad (3.1)$$

Korozyon hızı – CR (mpy):

$$CE\% = \frac{(CR)_0 - (CR)}{(CR)_0} x100 \quad (3.2)$$

burada: $I^o corr$: PANI-epoksi kaplı alt-tabakanın korozyon akım yoğunluğu, Icorr: PANI-epoksi-nano metal oksit kaplı alt-tabakanın korozyon akım yoğunluğu, CR_0: PANI-epoksi kaplı alt-tabakanın korozyon hızı, CR: PANI-epoksi-nano metal oksit kaplı alt-tabakanın korozyon hızı.

Tablo 3.9. PANI-epoksi ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) nano metal oksit içeren PANI-epoksi-metal oksit polimerik nanokompozit ile kaplı paslanmaz çeliğin elektrokimyasal parametreleri

	Icorr (A cm^{-2})	Ecorr (V)	CR (mpy)	CE % (Icorr)	CR % (mpy)
PANI-epoksi	835,0	-266,0	468,7	-	-
PANI-epoksi-0,1g TiO_2	729,0	-214,0	409,1	12,69	12,71
PANI-epoksi-0,25g TiO_2	549,0	-154,0	308,4	34,25	34,20
PANI-epoksi-0,5g TiO_2	477,0	-202,0	267,6	42,87	42,90
PANI-epoksi-1,0g TiO_2	138,0	-73,70	77,69	83,47	83,42
PANI-epoksi-0,1g ZnO	699,0	-156,0	392,3	16,28	16,30
PANI-epoksi-0,25g ZnO	415,0	-179,0	232,7	50,30	50,35
PANI-epoksi-0,5g ZnO	231,0	-235,0	129,7	72,33	72,33
PANI-epoksi-1,0g ZnO	81,20	-197,0	43,2	90,27	90,78
PANI-epoksi-0,1g CeO_2	603,0	-303,0	338,7	27,78	27,74
PANI-epoksi-0,25g CeO_2	522,0	-191,0	293,0	37,48	37,48
PANI-epoksi-0,5g CeO_2	267,0	-291,0	150,2	68,02	67,95
PANI-epoksi-1,0g CeO_2	169,0	-85,90	94,70	79,76	79,79

Tablo 3.9.(Devam) PANI-epoksi ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) nano metal oksit içeren PANI-epoksi-metal oksit polimerik nanokompozit ile kaplı paslanmaz çeliğin elektrokimyasal parametreleri

	Icorr ($A\ cm^{-2}$)	Ecorr (V)	CR (mpy)	CE % (Icorr)	CR % (mpy)
PANI-epoksi	835,0	-266,0	468,7	-	-
PANI-epoksi-0,1g SnO_2	722,0	-285,0	405,2	13,53	13,54
PANI-epoksi-0,25g SnO_2	558,0	-262,0	313,4	33,17	33,13
PANI-epoksi-0,5g SnO_2	349,0	-175,0	195,8	58,20	58,22
PANI-epoksi-1,0g SnO_2	58,40	-22,90	32,80	93,00	93,00
PANI-epoksi-0,1g WO_3	817,0	-245,0	458,7	2,16	2,13
PANI-epoksi-0,25g WO_3	573,0	-153,0	321,6	31,37	31,38
PANI-epoksi-0,5g WO_3	433,0	-223,0	243,2	48,14	48,11
PANI-epoksi-1,0g WO_3	206,0	-69,10	115,9	75,33	75,27
PANI-epoksi-0,1g NiO	745,0	-299,0	418,6	10,77	10,69
PANI-epoksi-0,25g NiO	638,0	-184,0	358,1	23,59	23,59
PANI-epoksi-0,5g NiO	264,0	-139,0	148,1	68,38	68,40
PANI-epoksi-1,0g NiO	149,0	-107,0	83,43	82,16	82,19
PANI-epoksi-0,1g Fe_2O_3	532,0	-211,0	298,9	36,28	36,23
PANI-epoksi-0,25g Fe_2O_3	362,0	-107,0	203,3	56,65	56,62
PANI-epoksi-0,5g Fe_2O_3	212,0	-219,0	119,2	74,61	74,57
PANI-epoksi-1,0g Fe_2O_3	139,0	-89,80	78,22	83,35	83,31
PANI-epoksi-0,1g Sb_2O_3	623,0	-283,0	349,8	25,39	25,36
PANI-epoksi-0,25g Sb_2O_3	490,0	-73,90	275,3	41,32	41,26
PANI-epoksi-0,5g Sb_2O_3	346,0	-90,00	194,4	58,56	58,52
PANI-epoksi-1,0g Sb_2O_3	120,0	-87,80	67,15	85,63	85,67

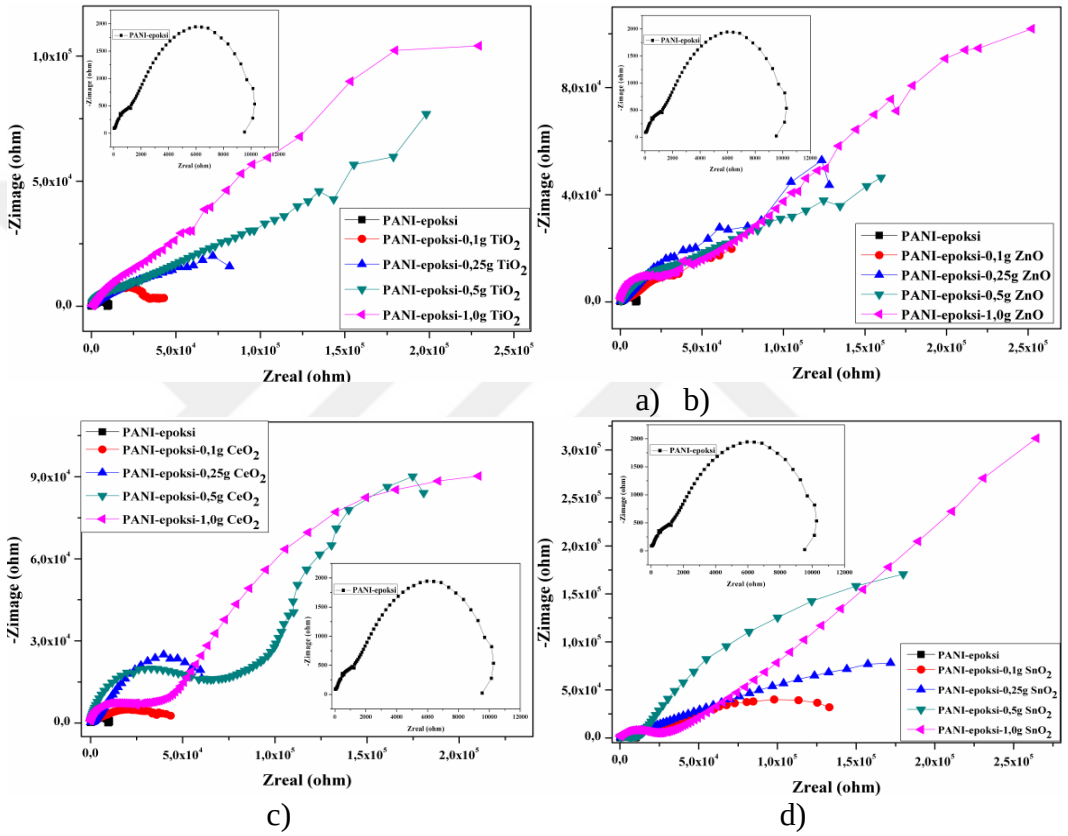
Potensiyodinamik polarizasyon ölçümleri, PANI-epoksi ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) nano metal oksit (TiO_2, ZnO, CeO_2, SnO_2, WO_3, NiO, Fe_2O_3, Sb_2O_3) içeren PANI-epoksi-nano metal oksit kaplamalarının korozyon direnç

özelliklerini test etmek için agressif ortam olarak %3,5 NaCl'de gerçekleştirildi. PANI-epoksi ve PANI-epoksi-nano-metal oksit kaplı paslanmaz çeliklerin Tafel polarizasyon eğrileri Şekil 3.65'de verilmiştir. Tafel polarizasyon eğrilerinin ekstrapolasyonu ile elde edilen korozyon potansiyeli (Ecorr), korozyon akım yoğunluğu (Icorr) ve korozyon hızı (CR) … gibi elektrokimyasal parametreler Tablo 3.9'da verilmiştir. Elde edilen sonuçlardan, PANI-epoksi-nano metal oksit polimerik nanokompozit kaplaması içerisindeki nanopartikül miktarının artmasıyla (1,0 g nano metal oksit), kaplanmış çeliğin korozyon potansiyeli çoğunlukla daha pozitif değerlere kaymıştır. Şekilden ve Tablodaki verilerden de görüldüğü gibi, metal yüzeyini kaplayan PANI-epoksi içine nano metal oksit parçacıklarının ilavesi, kompozit direncini arttırmıştır. PANI-epoksi'ye kıyasla, PANI-epoksi-nano metal oksit (TiO_2, ZnO, CeO_2, … gibi) kaplaması anodik reaksiyon oluşumunu önleyerek, metalin anodik yöndeki akım yoğunluğunun azaldığı, yani metal yüzeyindeki kaplamada nano metal oksit miktarının artışına bağlı olarak anodik korumanın etkin olduğu görülmektedir (Şekil 3.57, Tablo 3.9). Bu durum, yüzeyde oluşturulan PANI-epoksi-nano metal oksit polimerik nanokompozit kaplamanın bariyer etkisi oluşturarak, anodik metal çözünürlüğünü önlemesiyle açıklanabilir. Epoksi kaplamada kullanılan PANI-nano metal oksit polimerik kompozitinde yer alan nano metal oksit miktarının artışı ile koruma etkinliği artmıştır. Sonuçlar, nano metal oksit oranındaki artışın korozyon hızını azalttığını göstermektedir. Tüm kompozitler, PANI-epoksiden daha iyi bir önleyici etki sergilemiştir. Sonuçlara göre, PANI-epoksi-1,0g metal oksit polimerik nanokompozit kaplı paslanmaz çelik numuneler, anodik alanlarda en iyi korozyon koruma performansı sergilemiştir.

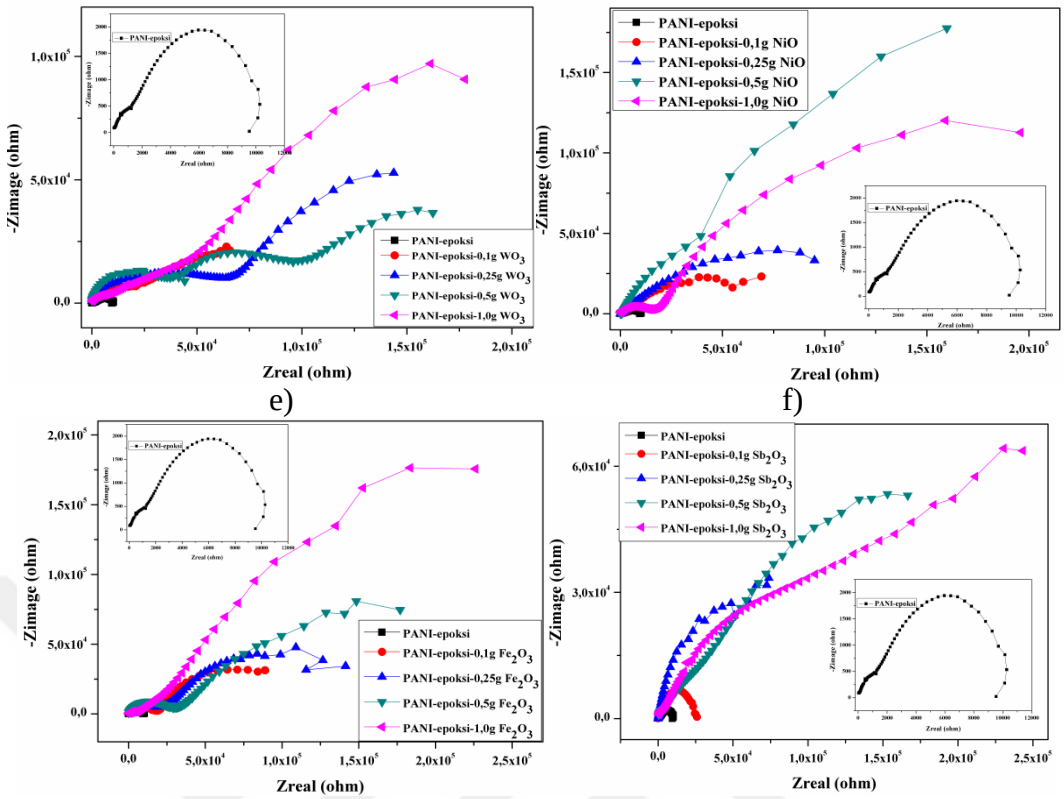
Tablo 3.9'e göre, nanopartikül ilavesiyle PANI kaplamanın inhibisyon etkinliğinin PANI-epoksi kaplamaya göre arttığı ve çelik korozyonunu önlemede PANI-TiO_2 en fazla %83,42, PANI-ZnO en fazla %90,78, PANI-CeO_2 en fazla %79,79, PANI-SnO_2 en fazla %93,00, PANI-WO_3 en fazla %75,27, PANI-NiO en fazla %82,19, PANI-Fe_2O_3 en fazla %83,31, PANI-Sb_2O_3 en fazla %85,67 oranında etkili olduğu belirlenmiştir. Bu durum, nano metal oksit partiküllerinin polimerik PANI ağları arasında polimer yapının direncini arttırdığını göstermektedir.

3.6.2. Empedans ölçümleri

L304 paslanmaz çelik üzerinde PANI-epoksi ve çeşitli oranlarda inorganik metal oksit (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) içeren PANI-epoksi-nano metal oksit polimerik nanokompozit kaplamaların korozyona karşı koruma davranışı elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile %3,5 NaCl çözeltisi içinde araştırılmıştır. Paslanmaz çeliğin %3,5 NaCl çözeltisi içinde Nyquist çizimleri Şekil 3.58'de sunulmuştur.



Şekil 3.58. PANI-epoksi ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) metal oksit içeren PANI-epoksi-nano metal oksit polimerik kompozit ile kaplanmış paslanmaz çeliğin %3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen Nyquist eğrileri: a) PANI-epoksi ve PANI-epoksi-TiO_2; b) PANI-epoksi ve PANI-epoksi-ZnO; c) PANI-epoksi ve PANI-epoksi-CeO_2; d) PANI-epoksi ve PANI-epoksi-SnO_2; e) PANI-epoksi ve PANI-epoksi-WO_3; f) PANI-epoksi ve PANI-epoksi-NiO; g) PANI-epoksi ve PANI-epoksi- Fe_2O_3; h) PANI-epoksi ve PANI-epoksi- Sb_2O_3



Şekil 3.58.(Devam) PANI-epoksi ve farklı oranlarda (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) metal oksit içeren PANI-epoksi-nano metal oksit polimerik kompozit ile kaplanmış paslanmaz çeliğin %3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen Nyquist eğrileri: a) PANI-epoksi ve PANI-epoksi-TiO_2; b) PANI-epoksi ve PANI-epoksi-ZnO; c) PANI-epoksi ve PANI-epoksi-CeO_2; d) PANI-epoksi ve PANI-epoksi-SnO_2; e) PANI-epoksi ve PANI-epoksi-WO_3; f) PANI-epoksi ve PANI-epoksi-NiO; g) PANI-epoksi ve PANI-epoksi- Fe_2O_3; h) PANI-epoksi ve PANI-epoksi- Sb_2O_3

Nyquist eğrilerinden de görüldüğü gibi, PANI yapısındaki nano metal oksit partiküllerinin miktarı arttıkça polarizasyon direncinin de arttığı görülmektedir. Sonuçlar, özellikle PANI-epoksi-1,0g nano metal oksit polimerik nanokompozitlerin paslanmaz çelik üzerindeki diğer kaplamalara göre daha iyi bir korozyona karşı koruma performansı sergilediğini açık bir şekilde göstermektedir. Elde edilen impedans sonuçları ile Tafel polarizasyon sonuçları birbirini desteklemektedir.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, iletken nanoyapılı polimerik kompozitler hidroklorik asit (HCl) ortamında, amonyum peroksodisülfat (APS) ile farklı oranlarda (sırasıyla, 0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) inorganik metal oksit (TiO_2, ZnO, CeO_2, SnO_2, WO_3, NiO, Fe_2O_3 ve Sb_2O_3) nanoparçacıkları ve anilin varlığında kimyasal oksidatif polimerizasyon yöntemiyle hazırlanmıştır. Ayrıca, elde edilen koyu yeşil tozlar epoksi reçine matrisi içine başarıyla dahil edilmiştir. Kimyasal olarak sentezlenen nanokompozitlerin yapısı FTIR, termal analiz teknikleri (TGA-DSC) ve yüzey morfolojileri de SEM ve TEM ölçümleri ile karakterize edilmiştir. FTIR analizi, PANI matriksinde nano metal oksit nanopartiküllerin varlığını doğrulamıştır. Ayrıca, PANI-epoksi ve PANI-epoksi-nano metal oksit polimerik kompozit kaplamalardaki PANI matriksinde inorganik metal oksitlerin homojen dağılımı SEM görüntüleri ile desteklenmiştir. 15 gün süreyle % 3,5 NaCl çözeltisine maruz tutulan PANI-epoksi ve PANI-epoksi-nano metal oksit kompozit ile kaplanmış metalin SEM görüntülerinden, korozyonun metal oksit partikülleri üzerinden gerçekleştiği belirlenmiştir. TGA ve DSC verileri, polimerik kompozite ilave edilen nano metal oksit miktarının arttırılmasıyla, termal kararlılığın arttığını göstermiştir. Hazırlanan PANI-epoksi ve PANI-epoksi-inorganik metal oksit (0,1g, 0,25g, 0,5g ve 1,0g) nanokompozitlerin, %3,5 NaCl çözeltisi içinde L304 paslanmaz çelik üzerindeki korozyon performansı incelenmiştir. Hazırlanan kaplamaların antikorozyon verimi, Tafel polarizasyonu ve Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) çalışmalarıyla değerlendirilmiştir. PANI'nin elektrokimyasal antikorozyon davranışını, mekanik ve bariyer özelliklerini geliştirmek için polianilin kaplamalarda ana matris fazı olarak epoksi reçine kullanılmıştır. Korozyon davranışı %3,5 NaCl çözeltisi içinde incelenen çeliğin elektrokimyasal polarizasyon ölçümleriyle de, PANI-epoksi-nano metal oksit kaplı paslanmaz çeliğin korozyon akım yoğunluğunu azaltmış ve korozyon direncinde dikkate değer iyileşme göstermiştir. Bu iyileşme polimerik kompozitteki nano metal oksit miktarının artmasıyla artmıştır. Böylece metal kaplamada epoksi reçine ve nano metal oksidin kullanılması, sadece polianilinin mekanik ve bariyer özelliklerini geliştirmekle değil, aynı zamanda iletken polianilin kaplamanın antikorozif davranışında da iyileşmeler

göstermiştir. İnorganik metal oksit nanoparçacıklarının PANI matriksine dahil edilmesi ile, kaplanmış çelik numunelerin korozyon hızı, PANI-epoksi ile karşılaştırıldığında önemli ölçüde azalmıştır. EIS çalışması, kaplamalı çelik yüzeylerde iyi bir korozyon direnci özelliği göstermiştir. En yüksek antikorozif etki de PANI-epoksi-1,0g metal oksit polimerik nanokompozit kaplamalarda görülmüştür.

KAYNAKLAR

[1] Erbil M., *Korozyon*, Korozyon Derneği, Ankara, 2012.

[2] Derin E., Ortaöğretim Kimya ve Fizik Öğretmenlerinin Korozyon Hakkındaki Bilgi Düzeylerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Eğitim Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2016, 429385.

[3] MEB, *Metal Meslek Bilgisi*, 2.Basım, Milli Eğitim Basımevi, İstanbul, 2000.

[3] Tansuğ G., Epoksi Boyaların ve Elektrokimyasal Kaplamaların (PANI ve PPy) Karbon Çeliğinin Klorürlü/Sülfatlı Ortamlarda Korozyon Davranışı, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2004.

[5] Erbil M., Tüken T., Yalçınkaya S., Yazıcı B., İletken Polimerler Yardımıyla Korozyonunun Önlenmesi, *XI. Uluslararası Korozyon Sempozyumu,* İzmir, 22-24 Ekim 2008.

[6] Aydın Z., İletken Poli(Etilen Teraftalat)/Polipirol Kompozit Liflerinin Kimyasal Polimerizasyon Yoluyla Hazırlanması ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007, 213818.

[7] Тимонов А. М., Васильева С. В., Полимерные Материалы: Электронная Проводимость Полимерных Соединений, Российский Государственный Педагогический Университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург, *Соросовский образовательный журнал*, 2000, **6**(3), 33-39.

[8] Olad A., Barati M., Behboudi S., Preparation of PANI/Epoxy/Zn Nanocomposite using Zn Nanoparticles and Epoxy Resin as Additives and Investigation of Its Corrosion Protection Behavior on Iron, *Progress in Organic Coatings*, 2012, **74**, 221-227.

[9] Dehghanpour H., Süperkapasitörler için Polipirol ve Farklı Yapılardaki Karbon Tabanlı Nanokompozitlerin Senezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 2015, 380478.

[10] Bagherzadeh M., Haddadi H., Iranpour M., Electrochemical Evaluation and Surface Study of Magnetite/PANI Nanocomposite for Carbon Steel Protection in 3.5% NaCl, *Progress in Organic Coatings*, 2016, **101**, 149-160.

[11] Shabani-Nooshabadi M., Ghoreishi S. M., Eghbali-Bidgoli H., Jafari Y., Direct Electrosynthesis of Polyaniline-Fe_2O_3 Nanocomposite Coating on Aluminum Alloy 5052 and Its Corrosion Protection Performance, *JNS*, 2015, **5**, 423-435.

[12] Sathiyanarayanan S., Azim S. S., Venkatachari G., A New Corrosion Protection Coating with Polyaniline-TiO_2 Composite for Steel, *Electrochimica Acta*, 2007, **52**, 2068-2074.

[13] Özkazanç E., Zor S., Özkazanç H., Structural and Dielectric Properties of $CuCl_2$ and $ZnCl_2$ Doped Polyaniline, *Polymer Composites*, 2010, **31** (11), 1862-1868.

[14] Üneri S., *Korozyon ve Önlenmesi*, Korozyon Derneği, Ankara, 1998.

[15] Badioğlu N., 1010 Çeliğinin Korozyonunun Önlenmesinde İnhibitör Etkinliğinin Ortam Parametrelerine bağlı olarak İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2008, 233899.

[16] Uhlig H. H., Revie R. W., *Corrosion and Corrosion Control*, John Wiley and Sons, USA, 1984.

[17] Elhalawany N., Mossad M. A., Zahran M. K., Novel Water based Coatings containing Some Conducting Polymers Nanoparticles (CPNs) as Corrosion Inhibitors, *Progress in Organic Coatings*, 2014, **77**, 725-732.

[18] Ejenstam L., Tuominen M., Haapanen J., Makela J. M., Pan J., Swerin A., Claesson P. M., Long-Term Corrosion Protection by a thin Nano-Composite Coating, *Applied Surface Science*, 2015, **357**, 2332-2342.

[19] Akdağ A., Polianilin, Poli(N-Metilanilin) ve Kopolimerlerinin Paslanmaz Çelik Yüzeyine Sentezi ve Korozyon Performansları, Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Hatay, 2009, 245954.

[20] Kaftan M. A., Çelik Yapılarda Korozyon Oluşumu ve Korozyondan Korunma Yöntemlerinin Maliyet açısından Karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, 2006, 181708.

[21] Yalçın H., Koç T., *Katodik Koruma*, Palme Yayınları, Ankara, 1999.

[22] Çakır A. F., Türk Ekonomisinde Korozyon Kaybının Boyutları ve İrdelemeler, *VII. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi Bildiri*, Ankara Üniversitesi, Ankara, 4-8 Mayıs 1993.

[23] Yanardağ T., Çinko ve Çinko Alaşımların Korozyonunun İnorganik ve Organik Maddelerle Önlenmesi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2011, 300878.

[24] Tiltil F., Düşük Karbonlu Çeliğin Çevreci ZnFe/Polianilin İletken Polimer ile Kaplanması ve Kaplanan Çeliğin Korozyon Davranişinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Hatay, 2011, 301067.

[25] Arı N., Elektrokimyasal Polarizasyon yoluyla Yumusak Çelik Yüzeyinde Biriktirilen Polianilinin Korozyon Özelliklerinin Farklı Kaplama

Parametrelerine Göre İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2008, 233742.

[26] Altun H., Magnezyum Alaşımlarının Korozyonu ve FBB Kaplamaların Korozyon Davranışlarına Etkisi, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 2004.

[27] Çiçek V., Al-Numan B., *Korozyon Kimyası*, SÜRAT Üniversite Yayınları, İstanbul, 2012.

[28] Paksoy A. K., Çelik Yapıların, Atmosferik Korozyona Karşı Korunmasında Epoksi Bazlı Boya ve Kaplamaların Kullanımı ve Performansı, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2008, 245106.

[29] Taş S. A., Çeşitli Koşullarda İletken Polipirol Kaplanan Çeliklerin Korozyon Özelliklerinin Elektrokimyasal Polarizasyon ve İletkenlik Ölçümleri ile Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007, 2122830.

[30] Aydın H., Corrosion Inhibition by Resin-Conducting Polymer based Copolymer and Composites Coatings/Reçine-İletken Polimer Esaslı Kopolimer ve Kompozit Kaplamalar ile Korozyon Önlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2009, 246819.

[31] Kabadayı E., Yüksek Krom ve Nikelli Dökme Çeliklerin Mekanik ve Korozyon Özelliklerine Yaşlandırma ve Borlama Isıl İşleminin Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Karabük Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Karabük, 2013, 332382.

[32] Varol S., Alüminyum-Bakır Alaşımlarının Korozyon Davranışına Tane Boyutunun Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Karabük Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Karabük, 2012, 316275.

[33] T. C. Milli Eğitim Bakanlığı, *MEGEP (Mesleki Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi)*, Korozyon ve Katodik Koruma, Ankara, 2009.

[34] Baylan O., Endüstride Karşılaşılan Korozyon Türleri, Metal ve Kaynak Teknolojileri, http://www.metaluzmani.com/ (Ziyaret tarihi: 19 Nisan 2015)

[35] Doğan G., Atmosferik Korozyonun Metal Yapı Malzemelerine Etkisi Üzerine Deneysel Bir Çalışma ve Yapay Sinir Ağı ile Korozyon Hızı Tahmini, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2006, 181550.

[36] Uyanık M., SiC Nanopartikül İlaveli Asitli Çinko Kaplama Banyolarında Yapılan Kaplamaların Malzemenin Korozyon Direnci ve Mekanik Özelliklerine Etkisinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2012, 329665.

[37] Wicks Z. W., Jones F. N., Pappas S. P., *Organic Coatings Science and Technology*, 2nd ed., John Wiley and Sons, New York, 1999.

[38] Sinko J., Challenges of Chromate Inhibitor Pigments Replacement in Organic Coatings, *Progress in Organic Coatings*, 2001, **42**, 267-282.

[39] Sitaram S. P., Stoffer J. O., OKeefen T. J., Application of Conducting Polymers in Corrosion Protection, *Journal of Coatings Technology: JCT*, 1997, **866**(69), 65-69.

[40] Chang K. C., Lai M. C., Peng C. W., Yeh J. M., Lin C. L., Yang J. C., Comparative Studies on the Corrosion Protection Effect of DBSA-Doped Polyaniline Prepared from In-Situ Emulsion Polymerization in the Presence of Hydrophilic Na^{+}-MMT and Organophilic Organo-MMT Clay Platelets, *Electrochimica Acta*, 2006, **51**, 5645-5653.

[41] Topaktaş Konuş M., Alüminyum–Bakır-Silisyum Alaşımlarının Sulu Ortamlardaki Korozyonuna Lantanitlerin Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2005.

[42] Asan A., Yumuşak Çelikler Üzerinde Polipirol Kaplama Koşullarının Araştırılması ve Polipirolün Korozyondan Koruma Etkinliğinin Belirlenmesi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2002.

[43] Çetin D., Ham Petrol Sahalarından İzole Edilen Sülfat İndirgeyen Bakterilerin Korozyon Etkisinin Belirlenmesi ve Önlenmesi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007, 213846.

[44] Doğru Mert B., Alüminyum ve Alüminyum/Bakır'ın İletken Polimerler ile Kaplanması, Kaplamanın Karakterizasyonu ve Korozyon Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2012, 318476.

[45] Yakar E., Elektropolimerizasyon Yöntemiyle Polipirol ve Polianilin ile Kaplanmış Alüminyumun Asidik Korozyonunun Önlenmesinde Farklı Anyonların Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2006, 198665.

[46] Sasikumar Y., Madhar Kumar A., Gasem Z. M., Ebenso E. E., Hybrid Nanocomposite from Aniline and CeO_2 Nanoparticles: Surface Protective Performance on Mild Steel in Acidic Environment, *Applied Surface Science*, 2015, **330**, 207-215.

[47] Yılmaz F., Polianilin: Sentezi, Karakterizasyonu, Çözelti Özellikleri, ve Kompozitleri, Doktora Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Polimer Bilimi ve Teknolojisi, Ankara, 2007, 201785.

[48] Olad A., Nosrati R., Preparation and Corrosion Resistance of Nanostructured PVC/ZnO-Polyaniline Hybrid Coating, *Progress in Organic Coatings*, 2013, **76**, 113-118.

[49] Ravindrakumar M., Bavane G., *Synthesis of Polyaniline (PANI). Synthesis and Characterization of Thin Films of Conducting Polymers for Gas Sensing Applications*, SOPS, NMU, Jalgaon, 2014.

[50] Xie W. Q., Chai X. Sh., Determination of Epoxy Groups in Epoxy Resins by Reaction-based Headspace Gas Chromatography, *Polymer Testing*, 2017, **59**, 113-117.

[51] Navarchian A. H., Joulazadeh M., Karimi F., Investigation of Corrosion Protection Performance of Epoxy Coatings Modified by Polyaniline/Clay Nanocomposites on Steel Surfaces, *Progress in Organic Coatings*, 2014, **77**, 347-353.

[52] Mohanty S., Nayak S. K., Kaith B. S., Kalia S., Nanocomposites for Device Applications, Editors: John Wiley & Sons Inc, 2nd ed., *Polymer Nanocomposites based on Inorganic and Organic Nanomaterials*, Scrivener Publishing LLC, Beverly, 445-482, 2015.

[53] Şen F., Palancıoğlu H., Aldaş K., Polimerik Nanokompozitler ve Kullanım Alanları, *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 2010, **7**(1), 111-118.

[54] Twite R. L., Bierwagen G. P., Review of Alternatives to Chromate for Corrosion Protection of Aluminum Aerospace Alloys, *Progress in Organic Coatings*, 1998, **33**, 91–100.

[55] Martyak N. M., McAndrew P., Corrosion Performance of Steel Coated with Co-Polyamides and Polyaniline, *Corrosion Science*, 2007, **49**, 3826–3837.

[56] Yao B., Wang G., Ye J., Li X., Corrosion Inhibition of Carbon Steel by Polyaniline Nanofibers, *Materials Letters*, 2008, **62**, 1775–1778.

[57] Olad A., Rashidzadeh A., Preparation and Anticorrosive Properties of PANI/Na-MMT and PANI/O-MMT Nanocomposites, *Progress in Organic Coatings*, 2008, **62**(3), 293–298.

[58] Alam J., Riaz U., Ashraf S. M., Ahmad Sh., Corrosion-Protective Performance of Nano Polyaniline/Ferrite Dispersed Alkyd Coatings, *J. Coat. Technol. Res.*, 2008, **5**(1), 123-128.

[59] Mahulikar P. P., Jadhav R. S., Hundiewale D. G., Performance of Polyaniline/TiO_2 Nanocomposites in Epoxy for Corrosion Resistant Coatings, *Iranian Polymer Journal*, 2011, **20**, 367-376.

[60] Ramezanzadeh B., Attar M. M., Farzam M., A Study on the Anticorrosion Performance of the Epoxy-Polyamide Nanocomposites containing ZnO Nanoparticles, *Progress in Organic Coatings*, 2011, **72**, 410-422.

[61] Arefinia R., Shojaei A., Shariatpanahi H., Neshati J., Anticorrosion Properties of Smart Coating based on Polyaniline Nanoparticles/Epoxy-Ester System, *Progress in Organic Coatings*, 2012, **75**, 502-508.

[62] Behzadnasab M., Mirabedini S. M., Kabiri K., Jamali S., Corrosion Performance of Epoxy Coatings containing Silane Treated ZrO_2 Nanoparticles on Mild Steel in 3.5% NaCl Solution, *Corrosion Science*, 2011, **53**, 89-98.

[63] Mostafai A., Nasirpouri F., Epoxy/Polyaniline-ZnO Nanorods Hybrid Nanocomposite Coatings: Synthesis, Characterization and Corrosion Protection Performance of Conducting Paints, *Progress in Organic Coatings*, 2014, **77**, 146-159.

[64] Olad A., Nosrati R., Preparation and Corrosion Resistance of Nanostructured PVC/ZnO-Polyaniline Hybrid Coating, *Progress in Organic Coatings*, 2013, **76**, 113-118.

[65] Pour-Ali S., Dehghanian Ch., Kosari A., In situ Synthesis of Polyaniline-Camphorsulfonate Particles in an Epoxy Matrix for Corrosion Protection of Mild Steel in NaCl Solution, *Corrosion Science*, 2014, **85**, 204-214.

[66] Mahmoudian M. R., Alias Y., Basirun W. J., Ebadi M., Effects of Different Polypyrrole/TiO_2 Nanocomposite Morphologies in Polyvinyl Butyral Coatings for Preventing the Corrosion of Mild Steel, *Applied Surfacce Science*, 2013, **268**, 302-311.

[67] Çiftçi A., Diazonyum Tuzu İndirgemesi ile Hazırlanan Yüzeylerin Elipsometrik ve Elektrokimyasal Metotlarla İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2009, 258626.

[68] Dutta K., De S. K., Optical and Nonlinear Electrical Properties of SnO_2-Polyaniline Nanocomposites, *Materials Letters*, 2007, **61**, 4967-4971.

[69] Mostafaei A., Zolriasatein A., Synthesis and Characterization of Conducting Polyaniline Nanocomposites Containing ZnO Nanorods, *Progress in Natural Science: Materials International*, 2012, **22**(4), 273–280.

[70] Kumar E., Selvarajan P., Synthesis and Studies of PANI/Cerium Dioxide Nanocomposites, *Journal of Experimental Sciences*, 2010, **1**(11), 11-14.

[71] Khuspe G. D., Navale S. T., Chougule M. A., Shashwati S., Agawane G. L., Kim J. H., Patil V. B., Facile Method of Polyaniline-SnO_2 Hybrid Nanocomposites: Microstructural, Optical and Electrical Transport Properties, *Synthetic Metals*, 2013, **178**, 1-9.

[72] Sun L., Shi Y., He Z., Li B., Liu J., Synthesis and Characterization of SnO_2/Polyaniline Nanocomposites by Sol–Gel Technique and Microemulsion Polymerization, *Syntheric Metals*, 2012, **162**, 2183-2187.

[73] Geng L., Zhao Y., Huang X., Wang S., Zhang S., Wu S., Characterization and Gas Sensitivity Study of Polyaniline/SnO_2 Hybrid Material Prepared by Hydrothermal Route, *Sensors and Actuators B*, 2007, **120**, 568-572.

[74] Zou B., Gong Sh., Wang Y., Liu X., Tungsten Oxide and Polyaniline Composite Fabricated by Surfactant-Templated Electrodeposition and Its Use in Supercapacitors, *Journal of Nanomaterials*, DOI: 10.1155/2014/813120.

[75] Che Ramli Z. A., Asim N., Emdadi Z., Preparation, Synthesis and Characterization of WO_3/AC from WO_3/Polyaniline (PANI) for Photocatalytic Application under UV and Visible Irradiation, *International Journal of Materials Science and Engineering*, 2014, **2**(1), 23-26.

[76] Goyal S. L., Sharma S., Jain D., Kumar D., Kishore N., In Situ Synthesis and Characterization of Polyaniline/Nickel Oxide Composites, *Advances in Applied Science Research*, 2015, **6**(1), 89-98.

[77] Sathiyanarayanan S., Syed Azim S., Venkatachari G., Preparation of Polyaniline–Fe_2O_3 Composite and its Anticorrosion Performance, *Synthetic Metals*, 2007, **157**, 751–757.

[78] Verma N. K., Effect of Zinc Oxide Nano Particle Concentration in the Polyaniline-Zinc Oxide Nanocomposite on the Dielectric Property, *Material Science Research India*, 2014, **11**(2), 146-152.

[79] Nabid M. R., Golbabaee M., Moghaddam A. B., Dinarvand R., Sedghi R., Polyaniline/TiO_2 Nanocomposite: Enzymatic Synthesis and Electrochemical Properties, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2008, **3**, 1117 - 1126.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

[1] **Ilmieva N.**, Zor S., PANI/epoksi ve PANI/ZnO/epoksi Polimerik Kompozitlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve L304 Çelik Üzerindeki Korozyon Davranışının İncelenmesi, *XVI. Uluslararası Korozyon Sempozyumu*, Bayburt-Türkiye, 5-7 Ekim 2016.

[2] **Ilmieva N.**, Zor S., PANI/epoksi ve PANI/ZnO/epoksi Polimerik Kompozitlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve L304 Çelik Üzerindeki Korozyon Davranışının İncelenmesi, *NWSA Academic Journals–Technological Applied Sciences*, (Kabul edildi).

ÖZGEÇMİŞ

Nargiz Ilmieva 15 Mart 1990 tarihinde Kuvasay'da (Özbekistan) doğdu. İlk ve ortaöğretim eğitimini Kuvasay şehri 2-Orta Okulu'nda tamamlayıp, lise öğrenimini de Kuvasay şehri 1-Numaralı Yetenekli Çocuklar Uzman Okulu'nda tamamladı. Lisans eğitimini 2008 yılında başladığı Fergana Politeknik Enstitüsü Kimya Teknolojisi Bölümü'nden 2012 yılında onurlu mezun oldu. Aynı yıl içinde Tashkent Kimya Teknolojisi Enstitüsü'nde Yüksek lisans eğitimine başladı ve 2013 yılında eğitim sürecini dondurup, "Yurtdışı Türkler ve Akraba Topluluklar Başkanlığı" tarafından kazandığı burslu eğitim ile Kocaeli Üniversitesi Yabancı Diller Yüksekokulu'nda Türkçe eğitim almaya başladı. Türkçe eğitim sürecini tamamlayıp, yüksek lisans eğitimine 2014 yılında aynı Üniversitenin Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda başladı. Yüksek lisans eğitiminde polimerik nanokompozitlerin kimyasal olarak sentezi, karakterizasyonu ve çelik korozyonuna etkisinin araştırılması konusunda çalışmaları bulunmaktadır.