



Sibel Zor, Nargız İlmieva
Kocaeli University, Kocaeli-Turkey
merve@kocaeli.edu.tr; kahriz@mail.ru

<http://dx.doi.org/10.12739/NWSA.2017.12.3.2A0116>

**PANI/EPOKSİ VE PANI/ZnO/EPOKSİ POLİMERİK KOMPOZİTLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE L304 ÇELİK ÜZERİNDEKİ KOROZYON DAVRANIŞININ
İNCELENMESİ**

ÖZ

Bu çalışmada, kimyasal olarak polianilin (PANI) ve farklı oranlarda (0.1g, 0.25g, 0.5g, 1.0g) nano ZnO içeren PANI/ZnO kompozitleri hazırlanmıştır. Hazırlanan granül halindeki polimerik nanokompozitlerin yapıları TGA, FTIR ve SEM ile karakterize edilmiştir. L304 çeliğinin korozyondan korunması amacıyla, metal yüzeyleri Polivinil bütiral (PVB) içerisinde çözünen PANI, PANI/nano metal oksit polimerik kompozitleri ile kaplanarak, metal yüzeylerinde oluşan PANI/Epoksi filmleri ile PANI/ZnO/Epoksi polimerik kompozit filmlerinin antikorozyon özellikleri %3.5 NaCl çözeltisinde, potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlardan nano ZnO içeren epoksi reçine ilavesiyle yüzeye kaplanan polimerik kompozitin PANI/Epoksi kaplamaya göre, çelik korozyonunu önlemede daha etkili olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Korozyon, Polimerik Nanokompozit,
Çelik, Epoksi, I304 Çeliği

**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION OF PANI/EPOXY AND PANI/ZnO/EPOXY POLYMERIC
COMPOSITES AND INVESTIGATION OF THEIR CORROSION BEHAVIOR ON STEEL L304**

ABSTRACT

In this study, we have prepared polyaniline (PANI) and PANI/ZnO composites containing different ratios (0.1g, 0.25g, 0.5g, 1.0g) nano ZnO by chemically. The structure of polymeric nanocomposites which prepared in the form of granules was characterized by TGA, FTIR, and SEM. In order to protect steel L304 from corrosion, metal surfaces were covered with PANI, PANI/nano metal oxide polymeric composites that dissolved in the polyvinyl butyral (PVB), anti-corrosion properties of PANI/Epoxy films and PANI/ZnO/Epoksi polymeric composite films consisting on metal surfaces was determined by potentiodynamic polarization measurements in 3.5% NaCl solution. From the obtained results, by the addition of epoxy resin containing nano ZnO the polymeric composite that coated to surface has been determined to be more effective at protecting steel from corrosion than PANI/Epoxy coating.

Keywords: Polymeric nanocomposite, Corrosion,
Steel, Epoksi, I304 Steel

How to Cite:

Zor, S. ve İlmieva, N., (2017). PANI/Epoksi ve PANI/ZnO/Epoksi Polimerik Kompozitlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve L304 Çelik Üzerindeki Korozyon Davranışının İncelenmesi, **Technological Applied Sciences (NWSATAS)**, 12(3):95-104,
DOI: 10.12739/NWSA.2017.12.3.2A0116.



1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Korozyon metalik malzemelerin çevresiyle kimyasal ve elektrokimyasal tepkimeler vererek aşınması, yani metalik karakterini yitirmesi olayıdır. Korozyonun önlenmesi için uygulanabilecek birçok yöntem vardır. Korozyonu tamamen önlemek olanaklı değilse de, bazı yöntemlerle yavaşlatmak mümkündür. Bu yöntemlerden biri de organik kaplamalardır [1]. Organik kaplamalar, agresif ortamlarda metalik malzemelerin korozyona karşı korunmasında uzun yıllar boyunca yaygın olarak kullanılmıştır. Hassas metallerin korunmasında uygun kaplama seçimi önemlidir. Korozyon korunmasında kullanılan organik boya kaplamaların üç tipi mevcuttur: Elektrokimyasal aktif kaplamalar, kurban anot kaplamalar ve bariyer kaplamalar. Elektrokimyasal aktif kaplamalar, metal parçaların yüzeyi üzerinde gözenekli olmayan güçlü oksit film oluşturan ve oksijensiz ortamlarda bile pasifliği sağlayan, kromat bileşikler gibi önleyici pigmentler içerirler [2]. 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 [3]. İletken polimerler arasında, polianilin (PANI) çevresel kararlılığı, iyi işlem yeteneği ve düşük fiyatından dolayı, çelikleri, diğer metalleri ve alaşımları korumak için kullanılan en yaygın polimerlerden biridir. Yapılan birçok çalışma, polianilin ve polianilin kompozitlerinin demir ve demir olmayan alaşımların korozyon korunmasında etkili olduğunu göstermektedir. 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 [4].

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, optik ve fizikokimyasal özellikler sergilemektedir. Buna göre, oluşturulan PANI/nano metal oksit polimerik nanokompozitleri, PANI'nin metal yüzeyinde oluşturduğu bariyer filmin yüzey üzerindeki kapatıcı ve koruyucu etkisini arttırmış olacaktır [5].

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

A. Madhan Kumar ve ark. %3.5 NaCl çözeltisi içinde korozyon korunması için yumuşak çelik üzerinde polianilin/f-MWCNT (çok duvarlı karbon nanotüp) nanokompozit kaplamaların laboratuvar ortamındaki elektrokimyasal sentezini incelediler. Polianilin kaplamanın içine fonksiyonlandırılmış CNT'lerin eklenmesinin, tuzlu su ortamında yumuşak çeliğin korozyon direncini arttırdığını belirlemişlerdir [6].

Reza Arefinia ve arkadaşları polianilin nanoparçacıkları/epoksi-ester sistemine dayalı akıllı kaplamanın antikorozyon özellikleri üzerinde çalışmış ve EPE (Epoksi/Polianilin/Ester) kaplamasına kıyasla n-PANI(Dodesilbenzen sülfonik asit)/EPE kaplamasının korozyonu önlemede daha etkili olduğu belirlenmiştir [7].

S. Sathiyarayanan ve çalışma arkadaşları çelik üzerine polianilin-TiO₂ kompozitini uygulayarak, korozyon önlemede yeni bir kaplamayı araştırdılar. PTC içeren kaplamanın redoks özelliğinden dolayı çeliği korozyondan koruduğunu gösterdiler [8].



Farah Alvi ve çalışma arkadaşları alüminyum ve çelik için ZnO-PANI nanokompozitinin korozyon inhibisyonu üzerinde çalıştılar. Çelik ve alüminyum üzerinde ZnO-PANI nanokompozit kaplamaların ZnO-PANI ve metal arayüzünde bariyer etkisinden dolayı korozyonu önlediğini bulmuşlardır [9].

Ali Olad ve diğerleri PANI/Epoksi/Zn nanokompozitini hazırlayarak, demir üzerindeki korozyon önleme davranışını incelediler. Epoksi reçinesinin eklenmesiyle, metal yüzeyine kaplanan PANI/Epoksi/Zn üçlü hibrit nanokompozitin metalin korozyon hızını azalttığını belirlediler [10].

B.N. Grgur ve çalışma arkadaşları yumuşak çelik üzerinde elektrokimyasal olarak çöktürülmüş PANI/Epoksi kaplama sisteminin NaCl çözeltisi içinde korozyon davranışını ve termal kararlılığını incelediler. %3.0 NaCl çözeltisine uzun süre maruz kalan çelik elektrodun, katodik ve anodik tepkime üzerinde çözülmüş moleküler oksijenin etkisi, yanı sıra, PANI filmin bariyer etkisi ile korozyonun önlediğini göstermişlerdir [11].

Bu çalışmada, kimyasal olarak polianilin (PANI) ve farklı oranlarda (0.1g, 0.25g, 0.5g, 1.0g) nano ZnO içeren PANI/ZnO kompozitleri hazırlanmıştır. Hazırlanan granül halindeki polimerik nanokompozitlerin yapıları TGA, FTIR ve SEM ile karakterize edilmiştir. L304 çeliğinin korozyondan korunması amacıyla, metal yüzeyleri polivinil bütiral (PVB) içerisinde çözünen PANI, PANI/nano metal oksit polimerik kompozitleri ile kaplanarak, metal yüzeylerinde oluşan PANI/Epoksi filmleri ile PANI/ZnO/Epoksi polimerik kompozit filmlerinin antikorozyon özellikleri %3.5 NaCl çözeltisinde, potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri ile belirlenmiştir.

2. ÇALIŞMANIN ÖNEMİ (RESEARCH SIGNIFICANCE)

Demir ve onun türevlerinin pratik ve uzun vadeli korozyon direncini arttırmak için organik kaplama ve iletken polimer avantajlarını birleştirmek önemli olacaktır. Bu nedenle, epoksi reçine esaslı kaplama sistemlerine PANI/nano metal oksit gibi partiküllerin ilave edilmesi ile birlikte PANI kaplamalar, metal alt-tabaka yüzeyi üzerinde düzgün pasif tabaka oluşturarak daha iyi korozyon koruma özelliği gösterecektir. Bu çalışmada, PANI/ZnO/epoksi hibrit nano metal kompozitlerinin çelik korozyonunu önlemedeki etkisi ortaya konulmuştur.

3. DENEYSEL ÇALIŞMA (EXPERIMENTAL STUDY)

3.1. Kimyasallar (Chemicals)

Anilin (ANI, C₆H₇N) (Merck) monomeri, %37 hidroklorik asit (HCl), ZnO nano parçacıkları, amonyum peroksodisülfat (APS), sodyum klorür (NaCl), etanol (C₂H₆O) ve metanol (CH₃OH) Merck firmasından temin edildi. Polivinil bütiral (PVB) Arkem Sales Chief/Performance Chemicals'dansatın alındı.

3.2. PANI-ZnO Polimerik Kompozitlerinin Hazırlanması (Preparation of PANI-ZnO Polymeric Composites)

Farklı oranlarda (0.1g, 0.25g, 0.5g ve 1.0g) ZnO içeren PANI-ZnO nanokompozitleri hazırlamak için aşağıdaki yöntem takip edilmiştir. 1mL anilin ve 90mL 1M HCl karışımı içine farklı miktarlarda (0.1g, 0.25g, 0.5g ve 1.0g) ZnO nanopartikülleri ilave edildi. Karışımlar ZnO in homojen süspansiyonunu elde etmek amacıyla, 2 saat boyunca buzlu su banyosunda manyetik karıştırıcı ile sürekli karıştırıldı. Bu karışımlara 2.5g APS içeren 100mL önceden soğutulmuş, 1N HCl çözeltisi damla damla ilave edildi. Elde edilen karışımlar yaklaşık 5 saat süre ile buz banyosu içinde reaksiyona sokuldu. Hazırlanmış ürünler birkaç



kez damıtılmış su ile yıkandı ve son olarak diğer yabancı maddeler ile birlikte düşük molekül ağırlıklı oligomerleri ortadan kaldırmak için etanol ile yıkandı. Daha sonra tüm örnekler 12 saat boyunca 50°C de fırın içinde kurutuldu. Daha sonra nemden uzaklaştırmak için desikatörde 2 saat tutuldu. Bu örnekler FTIR, SEM ve TGA ile karakterize edildi.

3.3. Kaplama için PANI/ZnO/EpoksiDispersiyon Formülasyonlarının Hazırlanması (Preparation of PANI/ZnO/Epoxy Dispersion Formulations for Coating)

2g PVB (ince beyaz toz) 20mL metanol içine ilave edilerek, 4 saat boyunca manyetik karıştırıcıda sürekli karıştırıldı. Aynı bir 10mL'lik beherde 2mL metanol içerisine 0.2g saf PANI ve PANI/ZnO 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 20kHz ile 200kHz frekans aralığında ultrasonik titreşim ile üniform homojen hale gelene dek dağıtılarak çözüldü. Yalnızca taban alanlarından biri açıkta kalacak şekilde kalın bir polimer bloklu ile kaplanan L304 paslanmaz çelik yüzey kısmını parlatmak için, Metkon GRİPO®2V GRINDER-POLISHER cihazı kullanıldı. Çelik elektrodu 180, 400, 800, 1200mesh'lik zımpara kağıdı ile zımparalandı ve elmas suyu ile parlatıldı. Parlatılmış olan elektrot, aseton ve saf su yardımıyla durulandıktan sonra, oda sıcaklığında kurutuldu. Paslanmaz çelik L304'un alt-tabakası 1 dakika süre ile PANI/ZnO/Epoksi polimerik kompoziti içerisine daldırılıp kaplandı ve yaklaşık 15µm kalınlıkta film oluştu. Oluşan ince filmin pişirme aşaması 5 saat boyunca 50°C de Nüve FN 500 Kuru Hava Sterilizatör fırınında gerçekleştirildi. Ardından 30 dakika boyunca oda sıcaklığında kurutuldu. Numune soğutulduktan sonra korozyon ölçümü yapıldı.

3.4. Potansiyodinamik Polarizasyon Ölçümleri (Potentiodynamic Polarization Measurements)

PANI/Epoksi ve PANI/ZnO/Epoksi polimerik kompozit kaplanmış L304 paslanmaz çelik elektrotların antikorozyf özelliklerini belirlemek için potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri üç elektrot sistemi kullanarak yapılmıştır. Karşı elektrot ve referans elektrodu olarak, sırasıyla, platin tel ve SCE (Doymun kalomel elektrot) elektrodu, çalışma elektrodu olarak ise PANI/Epoksi ve PANI/ZnO/Epoksi kaplanmış L304 paslanmaz çelik elektrodu kullanılmıştır. Tafel eğrisi -250mV-+250mV potansiyel aralığında 10mV/s tarama hızında, %3.5 NaCl çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. Tüm elektrokimyasal ölçümlerde bilgisayarla desteklenmiş Gamry Potentiostat/Galvanostat/ZRA Reference 600 kullanılmıştır. Buna göre, kaplanmış paslanmaz çelik elektrotların %3.5 NaCl çözeltisinde polarizasyon eğrileri elde edilerek, elektrokimyasal parametreleri (i_{CORR} , E_{CORR} , mpy) belirlenmiştir.

3.5. FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi) ve SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu) Ölçümleri (FTIR (Fourier Transform Infrared) and SEM (Scanning Electron Microscopy) Measurements)

Saf PANI ve PANI/ZnO (0.1g, 0.25g, 0.5g ve 1.0g) nanokompozitleri Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR, Perkin Elmer) tekniği kullanılarak 4000-600cm⁻¹ dalga boyu aralığında karakterize edilmiştir. %3.5 NaCl çözeltisi içinde korozyon çalışması için çelik alt-tabakaları üzerine kaplanmış olan sadece PANI/Epoksi ve

PANI/ZnO(1.0g)/Epoksininyüzey morfolojisi SEM cihazı kullanarak incelenmiştir.

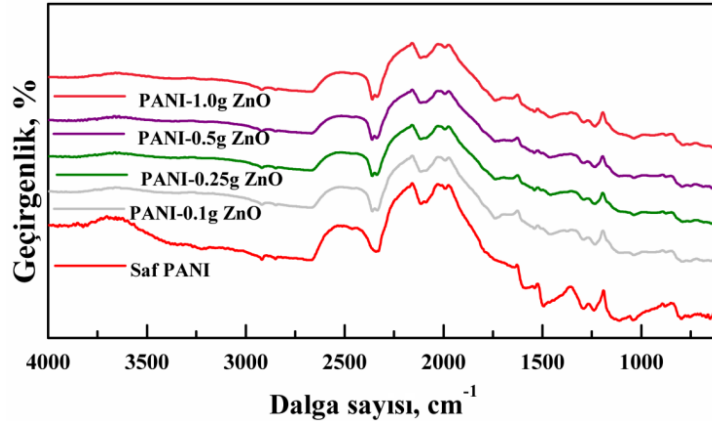
3.6. TGA (Termogravimetrik Analiz) Ölçümleri (TGA (Thermogravimetric Analysis) Measurements)

Paslanmaz çelik L304 üzerinde saf PANI ve PANI/ZnO (0.1g, 0.25g, 0.5g ve 1.0g) kaplamaların korozyon davranışı termogravimetrik analizi (TGA, METTLER TOLEDO) kullanılarak %3.5 NaCl çözeltisi içinde değerlendirilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR (FINDINGS AND DISCUSSIONS)

4.1. FTIR Analizi (FTIR Analysis)

Kimyasal olarak elde edilen saf PANI ve PANI/ZnO (0.1g, 0.25g, 0.5g ve 1.0g) nanokompozitlerinin FTIR spektrum eğrileri Şekil 1'de ve karakteristik absorpsiyon pikleri Tablo 1'de verilmiştir. Saf PANI spektrumunun ana karakteristik absorpsiyon bantları N-H gerilimi 3417.85cm^{-1} ; benzenoid halkasının C=C gerilimi 1539.16cm^{-1} ; benzenoid halkasının C-N gerilimi 1494.59cm^{-1} ; kinoid halkasının C-N gerilimi 1640.29cm^{-1} . PANI/ZnO (0.1g, 0.25g, 0.5g ve 1.0g) nanokompozit spektrum bantları saf PANI spektrumuna göre Tablo 1'de de görüldüğü gibi sapmalar göstermektedir. Örneğin N-N gerilimi saf PANI de 3417.85cm^{-1} iken, bu oran PANI/0.1g ZnO içeren polimerik kompozitte 3410.82cm^{-1} , PANI/0.25g ZnO'de 3408.87cm^{-1} , PANI/0.5g ZnO'de 3408.02cm^{-1} , PANI/1.0g ZnO'de 3400.27cm^{-1} olmuştur. Diğer karakteristik piklerde de benzer şekilde sapmalar görülmektedir (Tablo 1). Bu da ZnO nano partiküllerinin polimerik nanokompozit matrisi içerisinde ZnO'nin uniform dağılımını göstermektedir.



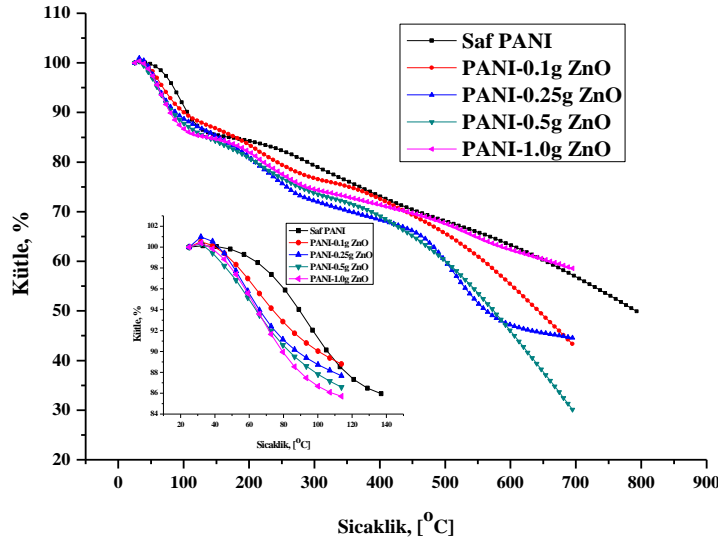
Şekil 1. Saf PANI ve PANI/ZnO polimerik nanokompozitin FTIR görüntüsü
(Figure 1. FTIR image of pure PANI and PANI/ZnO polymeric nanocomposite)

Tablo 1. Saf PANI ve PANI/ZnO polimerik nanokompozitin FTIR spektrumu değerleri
(Table 1. FTIR spectrum values of pure PANI and PANI/ZnO polymeric nanocomposite)

	N-H gerilimi cm^{-1}	Benzenoid halkasının C=C gerilimi cm^{-1}	Kinoid halkasının C=C gerilimi cm^{-1}	Benzenoid halkasının C-N gerilimi cm^{-1}	Kinoid halkasının C-N gerilimi cm^{-1}
Saf PANI	3417.85	1539.16	1291.69	1494.59	1640.29
PANI/0.1g ZnO	3410.82	1539.12	1291.60	1483.93	1639.55
PANI/0.25g ZnO	3408.87	1539.07	1291.37	1469.15	1639.03
PANI/0.5g ZnO	3408.02	1539.01	1291.24	1462.18	1638.91
PANI/1.0g ZnO	3400.27	1538.09	1291.05	1457.40	1638.09

4.2. TGA Analizi (TGA Analysis)

Kimyasal oksidasyon yöntemiyle elde edilen saf PANI ve PANI/ZnO (0.1g, 0.25g, 0.5g ve 1.0g) nanokompozitin termal kararlılığını belirlemek için yapılan termogravimetrik analizi sonuçları Şekil 2'de verilmiştir. Termogravimetrik analiz 25-700°C sıcaklık aralığı üzerinde 10°C/min⁻¹ ısıtma aralığında METTLER TOLEDO cihazında mikro ve ultra mikro terazilerini kullanarak dinamik azot atmosferinde (30cm³/dak⁻¹) gerçekleştirildi.

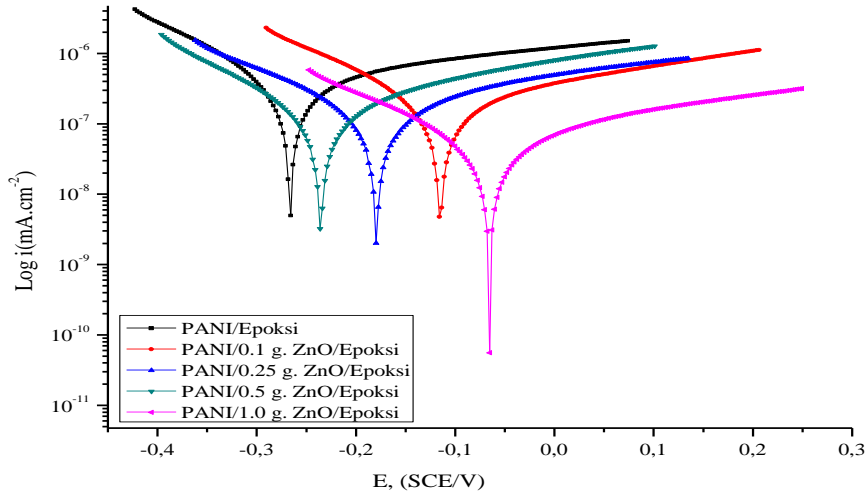


Şekil 2. Saf PANI ve PANI/ZnO nanokompozitin TGA eğrileri (ısıtma hızı 10°C/dak⁻¹)
(Figure 2. TGA curves of pure PANI and PANI/ZnO nanocomposite (heating rate 10°C/min⁻¹))

Polimerik nanokompozitin ayrışmasının iki 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 250-450°C arasında polimerlerin bozunmaya başlamasından dolayı gerçekleşmiştir. 700°C sonunda 1.0g ZnO içeren polimerik kompozitte %40 lık bir kütle kaybı görülürken, PANI'de bu oranın %55-60 arasında olduğu görülmektedir. Buna göre, inorganik yapıları ZnO miktarının artmasıyla kompozitin termal kararlılığı artmıştır.

4.3. Tafel Sonuçları (Tafel Results)

PANI/Epoksi ve PANI/ZnO (0.1g, 0.25g, 0.5g ve 1.0g)/Epoksikaplanmış çeliğin %3.5 NaCl çözeltisinde elde edilen Tafel Polarizasyon eğrileri Şekil 3'de sunulmuştur. Her bir ölçüm için, üç numune sonuçlarının tekrarlanabilirliğini baz alınmıştır. Tafel eğrileri 10mV/s tarama hızında (-0.25)-(+0.25)V potansiyel aralığında kaydedilmiştir. Korozyon potansiyelinden başlayarak anodik veya katodik yönde çizilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri Tafel eğrileri olarak bilinir ve Tafel eğrilerinin çizgisel kısımları geriye doğru ekstrapole edildiğinde korozyon potansiyelinde kesişirler ve kesişen noktadaki potansiyel korozyon potansiyeli (E_{corr}), buna karşılık gelen akım ise korozyon akım yoğunluğudur (I_{corr}). Tafel eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler Tablo 2'de verilmiştir.



Şekil 3. PANI ve farklı oranlarda (0.1g, 0.25g, 0.5g ve 1.0g) ZnO içeren PANI/ZnO/Epoksi polimerik kompozit ile kaplanmış L304 paslanmaz çeliğin Tafel eğrisi

(Figure 3. Tafel curves of L304 stainless steel coated with PANI and PANI/ZnO/Epoxy polymeric composite containing ZnO at different ratios (0.1g, 0.25g, 0.5g and 1.0g))

Tablo 2. PANI ve farklı oranlarda (0.1g, 0.25g, 0.5g ve 1.0g) ZnO içeren PANI/ZnO/Epoksi polimerik kompozit ile kaplanmış L304 paslanmaz çeliğin elektrokimyasal parametreleri

(Table 2. Electrochemical parameters of L304 stainless steel coated with PANI and PANI/ZnO/Epoxy polymeric composite containing ZnO at different ratios (0.1g, 0.25g, 0.5g and 1.0g))

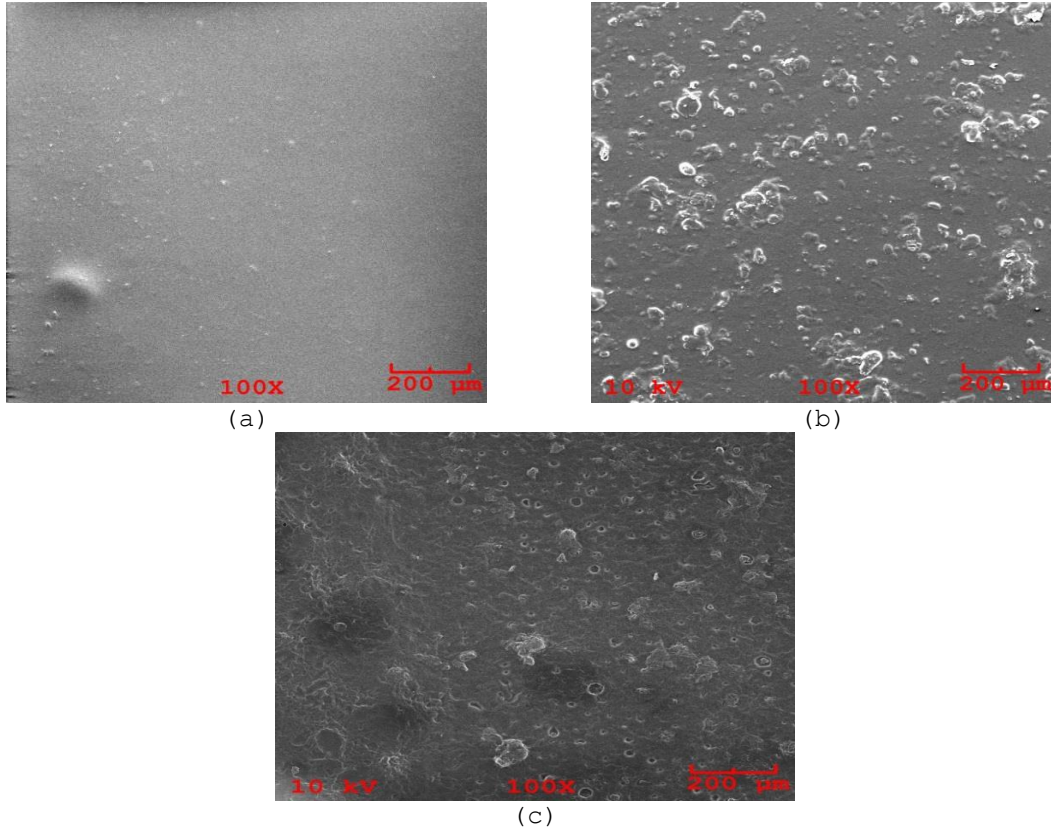
Açıklama	I _{corr} (µA.cm ⁻²)	E _{corr} (mV)	Korozyon Hızı (mpy)
Sade PANI/Epoksi	0.747	-238.0	419.2
PANI/0.1g ZnO/Epoksi	0.429	-115.0	240.7
PANI/0.25gZnO/Epoksi	0.415	-179.0	232.7
PANI/0.5gZnO/Epoksi	0.231	-235.0	129.7
PANI/1.0gZnO/Epoksi	0.0812	-197.0	110.2

Şekilden ve Tablo 2'deki verilerden de görüldüğü gibi, epoksi içerisindeki nano ZnO miktarı arttıkça korozyon potansiyeli daha pozitif değere kaymıştır. Korozyon akımyoğunluğu artan nano partikül miktarına bağlı olarak azalmıştır. PANI/Epoksi'e göre PANI/ZnO/Epoksikaplama daartan nano ZnO miktarı ile metalin anodik yöndeki akım yoğunluğunun azaldığı yani metal yüzeyindeki kaplamada nano ZnO miktarının artışına bağlı olarak anodik korumanın etkin olduğu görülmektedir (Şekil 3, Tablo 2). Bu durum, yüzeyde oluşturulan PANI/ZnO /Epoksi kaplamanın barrier etkisi oluşturarak anodik metal çözünürlüğünü önlemesiyle açıklanabilir. Epoksi kaplamada kullanılan PANI/ZnO polimerik kompozitinde yer alan ZnO nano metal miktarının artışı ile koruma etkinliği artmıştır.

4.4. SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu) Analizi (SEM (Scanning Electron Microscopy) Analysis)

Metal yüzeyinde oluşturulan polimerik nanokompozit filmlerin yapısı veya morfolojisi SEM ile incelenmiştir. Polimerik nanokompozit örnekleri (10mmx10mm) ebatlarında kesilmiş L304 paslanmaz çelik elektrot yüzeyine PANI/Epoksi ve PANI/1.0g ZnO/Epoksi kaplanarak, SEM

görüntüleri alınmıştır. Ayrıca agresif ortamlardaki korozyon davranışını incelemek için, 1cm^2 alana sahip polimerik nano kompozit ile kaplanmış (SEM analizinde en etkili olan PANI/1.0g ZnO nano kompozit kaplama dikkate alınmıştır), metal plakalarda 360 saat %3,5 NaCl çözeltilerine maruz bırakılarak yüzey analizleri SEM ile karakterize edilmiştir.



Şekil 4. %3.5 NaCl çözeltisi içinde a) PANI/Epoksi kaplanmış, b) PANI/1.0g ZnO/Epoksi kaplanmış, c) PANI/1.0g ZnO/Epoksi kaplanmış ve %3.5 NaCl çözeltisinde 15 gün bekletilmiş L304 paslanmaz çeliğin SEM görüntüleri
(Figure 4. SEM images of L304 stainless steel coated with a) PANI/Epoxy, b) PANI/1.0g ZnO/Epoxy, and c) PANI/1.0g ZnO/Epoxy after 15 days immersion in 3.5% NaCl solution)

Şekil 4a'da PANI/Epoksi kaplamanın daha pürüzsüz ve homojen bir dağılımın olduğu görülmektedir. Polimerik kompozite 1.0g nano ZnO ilavesiyle metal oksit partiküllerin polimerik matris yapısına girerek, bazı bölgelerde kümeleşmeler, oluşturmuştur (Şekil 4b), PANI/ZnO/Epoksi kaplamayı 15 gün %3.5 NaCl çözeltisinde bekletilmesi sonucunda, polimerik epoksi kompozit içerisinde yer alan ZnO nano partiküllerinin bulunduğu bölgelerde, küçük çukurcuklar oluşarak korozyonun özellikle bu bölgelerde olduğu görülmektedir (Şekil 4c).

5. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

İletken nanoyapılı polimerik kompozitler hidroklorik asit (HCl) ortamında amonyum peroksodisülfat (APS) ile ZnO nanoparçacıkları ve anilin varlığında kimyasal oksidatif yöntemiyle hazırlanmıştır. Nanokompozitlerin yapısı FTIR, TGA ve SEM ile karakterize edilmiştir. FTIR analizi, PANI matrisinde ZnO'nin varlığını doğrulamıştır. Ayrıca, PANI/Epoksi ve PANI/ZnO/Epoksi nanokompozit kaplamalardaki PANI



matriksinde ZnO'nin homojen dağılımı SEM görüntüleri ile deteklenmiştir. 15 gün süreyle %3.5 NaCl çözeltisinde bekletilen PANI/ZnO(1.0g)/Epoksi kaplanmış metalin SEM görüntülerinden, Korozyonun ZnO partikülleri üzerinden gerçekleştiği belirlenmiştir. TGA ölçümleri, polimerik kompozite ilave edilen ZnO miktarının arttırılmasıyla, termal kararlılığın arttığını göstermiştir. Elektrokimyasal polarizasyon ölçümleriyle de PANI/ZnO (0.1g, 0.25g, 0.5g ve 1.0g) ZnO/Epoksi paslanmaz çeliğin korozyon akım yoğunluğunu azaltmış ve korozyon direncinde dikkate değer iyileşme göstermiştir. Bu iyileşme polimerik kompozitteki ZnO nano metal oksit miktarının artmasıyla artmıştır. Böylece metal kaplamada epoksi reçine ve nano ZnO kullanılması, sadece polianilin mekanik ve bariyer özelliklerini geliştirmekle değil, aynı zamanda iletken polianilin kaplamanın antikorozyf davranışında da iyileşmeler göstermiştir. En yüksek antikorozyf etkinin de PANI/1.0g ZnO/Epoksi kaplamada görülmüştür.

NOT (NOTICE)

Bu çalışma, 5-7 Ekim 2016 tarihleri arasında Bayburt'ta düzenlenen 14. Uluslararası Korozyon Sempozyumunda sözlü bildiri olarak sunulduktan sonra genişletilmiş ve yeniden yapılandırılmıştır.

TEŞEKKÜRLER (ACKNOWLEDGEMENTS)

Bu çalışma Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Proje Birimi (BAP) tarafından KOU-BAP-2016/065 nolu proje ile desteklenmiştir. KOU BAP birimine desteğinden dolayı teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Erbil, M., (2012). Korozyon. Ankara:Korozyon Derneği Yayın.
2. Abaci, S. and Nessark, B., (2015). Characterization and Corrosion Protection Properties of Composite Material (PANI+TiO₂) Coatings on A304 Stainless Steel. Journal of Coatings Technology and Research: J Coat. Technol. Res, Volume:12, pp:107-120.
3. Aydın, Z., (2007). İletken Poli(Etilen Teraftalat)/Polipirol Kompozit Liflerinin Kimyasal Polimerizasyonla Hazırlanması ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Ankara:Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
4. Karpakam, V., Kamaraj, K., and Sathiyarayanan, S., (2011). Electrosynthesis of PANI-Nano TiO₂ Composite Coating on Steel and Its Anti-Corrosion Performance. Journal of The Electrochemical Society: J. Electrochem. Soc., Volume:158, pp:416-423.
5. Mustafaei, A. and Nasirpouri, F., (2014). Epoxy/Polyaniline-ZnO Nanorods Hybrid Nanocomposite Coatings: Synthesis, Characterization and Corrosion Protection Performance of Conducting Paints. Progress in Organic Coatings, Volume:77, pp:146-159.
6. Kumar, A.M. and Gasem, Z.A., (2015). In Situ Electrochemical Synthesis of Polyaniline/f-MWCNT Nanocomposite Coatings on Mild Steel for Corrosion Protection in 3.5% NaCl Solution. Progress in Organic Coatings, Volume:78, pp:387-394.
7. Arefinia, R., Shojaei, A., Shariatpanahi, H., and Neshati, J., (2012). Anticorrosion Properties of Smart Coating based on Polyaniline Nanoparticles/Epoxy-Ester System. Progress in Organic Coatings, Volume:75, pp:502-508.
8. Sathiyarayanan, S., Syed Azim, S., and Venkatachari, G., (2007). A New Corrosion Protection Coating with Polyaniline-TiO₂ Composite for Steel. Electrochimica Acta, Volume:52, pp:2068-2074.



-
9. Farah, A., Naveed, A., and Saleem, F.S., (2015). Corrosion Inhibition Study of Zinc Oxide-Polyaniline Nanocomposite for Aluminum and Steel. *American Journal of Applied Chemistry*, Volume:3, pp:57-64.
 10. Olad, A., Barati, M., and Behboudi, S., (2012). 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*, Volume:74, pp:221-227.
 11. Grgur, B.N., Gvozdenovic, M.M., Miskovic-Stankovic, V.B., and Kacarevic-Popovic, Z., (2006). Corrosion Behavior and Thermal Stability of Electrodeposited PANI/Epoxy Coating System on Mild Steel in Sodium Chloride Solution. *Progress in Organic Coatings*, Volume:56, Issues:2-3, pp:214-219.