GAZİ ÜNİVERSİTESİ
Gazi
1926

# GRAFEN OKSİT/POLİETERSÜLFON NANOKOMPOZİT KAPLAMANIN KOROZYON DİRENCİ ÜZERİNE ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI

**Esma Yeliz KAYA**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**
**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ**
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TEMMUZ 2023**

## ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Esma Yeliz KAYA
12/07/2023

# GRAFEN OKSİT/POLİETERSÜLFON NANOKOMPOZİT KAPLAMANIN KOROZYON DİRENCİ ÜZERİNE ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI

(Yüksek Lisans Tezi)

Esma Yeliz KAYA

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Temmuz 2023

## ÖZET

Tez çalışmasının amacı, grafen oksit (GO) ve APTES ile işlevselleştirilmiş grafen oksit (fGO) takviyeli polietersülfon (PES) nanokompozit kaplamaların alüminyum 2024T3 alaşımı üzerine daldırma kaplama yöntemi ile kaplanması, GO ve fGO nanopartiküllerinin PES kaplamanın korozyona karşı koruma performansı üzerindeki etkisinin incelenmesidir. Bu amaçla öncelikle Modifiye Hummer's yöntemi ile GO sentezi gerçekleştirilmiş ve APTES kullanılarak GO işlevselleştirilmiştir. İkinci aşamada farklı fraksiyonlarda (kütlece %0,2 %0,6 ve %0,8 ) GO ve fGO içeren GO/PES ve fGO/PES nanokompozit filmler çözelti döküm yöntemi ile hazırlanmıştır. Son aşamada ise %20 (m/v) konsantrasyonlu farklı miktarlarda (kütlece %0,2 %0,6 ve %0,8) GO ve fGO içeren GO/PES ve fGO/PES kaplama çözeltileri hazırlanmıştır. Sentezlenen GO ve fGO nanapartiküllerin kimyasal, yapısal ve termal özellikleri Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), X-ışını kırınımı (XRD) ve Termogravimetrik analiz (TGA) ile tespit edilmiştir. Hazırlanan nanokompozit filmler ise FTIR, Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal analiz (TGA-DTA) ve yüzey temas açısı analizleri ile karakterize edilmiştir. FTIR, XRD ve TGA sonuçları ile GO'in APTES ile modifikasyonu doğrulanmıştır. Nanokompozit filmlerin termal analizinden elde edilen sonuçlar farklı fraksiyonlarda hazırlanan GO/PES ve fGO/PES filmlerin termal kararlılığını koruduğunu göstermiştir. Daldırma kaplama yöntemi ile kaplanmış alüminyum 2024T3 plakaların korozyona karşı koruma performansları 0,5M NaCl çözeltisinde elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve Tafel polarizasyon yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Tafel analizi ile kaplamasız alüminyum 2024T3 alaşımın korozyon hızının saf PES kaplama ile $2{,}851 \times 10^{-2}$ mm/yıl'dan $1{,}757 \times 10^{-6}$ mm/yıl'a düştüğü saptanmıştır. EIS ve Tafel sonuçları PES kaplamanın korozyon önleyici özelliğinin artan GO ve fGO içeriğinden önemli ölçüde etkilendiğini göstermiştir. Artan GO içeriği ile birlikte saf PES kaplamanın korozyon koruma performansı olumsuz etkilenmiştir. Tüm nanokompozit kaplamalar arasında %0,8 fGO içeren nanokompozit kaplamanın alüminyum alaşımın korozyonunu önlemede daha etkili olduğu belirlenmiştir. GO'e kıyasla fGO'in PES bazlı kaplamaların korozyon direncinin geliştirilmesinde daha uygun bir aday olduğu sonucuna varılmıştır.

Bilim Kodu : 91213
Anahtar Kelimeler : Grafen oksit, polietersülfon, kaplama, korozyon direnci
Sayfa Adedi : 103
Danışman : Prof. Dr. Nursel DİLSİZ

# INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF GRAPHENE OXIDE/POLYETHERSULFONE NANOCOMPOSITE COATING ON CORROSION RESISTANCE

(M. Sc. Thesis)

Esma Yeliz KAYA

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

July 2023

## ABSTRACT

The aim of the thesis study is to coat the polyethersulfone (PES) nanocomposite coatings reinforced with graphene oxide (GO) and APTES functionalized graphene oxide (fGO) on aluminum 2024T3 alloy by dip coating method, and to examine the effect of GO and fGO nanoparticles on the corrosion protection performance of the PES coating. For this purpose, firstly, GO was synthesized by Modified Hummer's method, and GO was functionalized using APTES. In the second stage, GO/PES and fGO/PES nanocomposite films containing GO and fGO in different fractions (0,2%, 0,6%, and 0,8% by mass) were prepared by solution casting method. In the last step, GO/PES and fGO/PES coating solutions containing GO and fGO in different amounts (0,2%, 0,6%, and 0,8% by mass) with a concentration of 20% (m/v) were prepared. Chemical, structural and thermal properties of synthesized GO and fGO nanoparticles were determined by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and Thermogravimetric analysis (TGA). The prepared nanocomposite films were characterized by FTIR, Thermogravimetric and Differential Thermal analysis (TGA/DTA) and surface contact angle analysis. The results of FTIR, XRD and TGA confirmed the modification of GO with APTES. The results obtained from the thermal analysis of nanocomposite films showed that GO/PES and fGO/PES films prepared in different fractions maintained their thermal stability. The corrosion protection performances of aluminum 2024T3 plates coated with dip coating method were investigated in 0,5M NaCl solution using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and Tafel polarization methods. With tafel analysis, it was determined that the corrosion rate of uncoated aluminum 2024T3 alloy decreased from $2{,}851 \times 10^{-2}$ mm/year to $1{,}757 \times 10^{-6}$ mm/year with a pure PES coating. The EIS and Tafel results showed that the anti-corrosion property of the PES coating was significantly affected by the increased GO and fGO content. The corrosion protection performance of the pure PES coating was adversely affected with the increased GO content. Among all nanocomposite coatings, nanocomposite coating containing 0,8% fGO was determined to be more effective in preventing corrosion of aluminum alloy. It was concluded that compared to GO, fGO is a more suitable candidate for improving the corrosion resistance of PES-based coatings.

Science Code : 91213
Key Words : Graphene oxide, polyethersulfone, coating, corrosion resistance
Page Number : 103
Supervisor : Prof. Dr. Nursel DİLSİZ

# TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca her türlü destek, yardım ve rehberliğini esirgemeyen saygıdeğer hocam Prof. Dr. Nursel DİLSİZ'e en içten teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmamın her aşamasında yanımda olan, değerli tavsiyeleri ile desteğini her zaman hissettiğim, tez yazım aşamasında bana güç veren, bu süreci daha rahat atlatmamı sağlayan en büyük destekcim sevgili arkadaşım Araş. Gör. Yunus Emre BÜLBÜL'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu süreçte yanımda olan çalışmaktan keyif aldığım arkadaşlarım Araş. Gör. Handan AKÜLKER, Araş. Gör. Gülce ÇAKMAN, Araş. Gör. Esra BAKKALOĞLU ve Araş. Gör. Buğçe ÖZOĞUL'a, tez çalışmamı "Yurt İçi Sanayiye Yönelik Yüksek Lisans Burs Programı" kapsamında destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK-BİDEB 2210D), "FYL-2021-7436" No'lu Proje ile destekleyen Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne, tezimin sanayiye yönelik şekillenmesine imkan tanıyan sanayi kuruluşum TUSAŞ-Türk Havacılık ve UZAY Sanayii Aş.'ye, sanayi danışmanım Kimya Yüksek Mühendisi Anıl KUBAN'a, TUSAŞ çalışanı Kimya Yüksek Mühendisi Burhan GÜVEN'e katkıları ve desteklerinden ötürü teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Son olarak desteği ve sevgisiyle her zaman yanımda olan canım abim Mehmet Tarık KAYA'ya, sevgili annem ve babama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

# İÇİNDEKİLER

**Sayfa**

ÖZET ..... iv

ABSTRACT ..... v

TEŞEKKÜR ..... vi

İÇİNDEKİLER ..... vii

ÇİZELGELERİN LİSTESİ ..... x

ŞEKİLLERİN LİSTESİ ..... xi

RESİMLERİN LİSTESİ ..... xiv

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... xv

1. GİRİŞ ..... 1

2. GENEL BİLGİLER/TEORİK BİLGİ ..... 5

2.1. Korozyon Tanımı ..... 5

2.2. Korozyon Maliyeti ..... 5

2.3. Korozyon Türleri ..... 6

2.4. Korozyon Prosesi ..... 8

2.5. Alüminyum 2024T3 Alaşımı ..... 11

2.6. Alüminyum Alaşımlarda Görülen Korozyon Çeşitleri ..... 13

2.7. Korozyon Hızı ..... 18

2.8. Korozyon Hızını Belirleme Yöntemleri ..... 18

2.8.1. Tafel ekstrapolasyon yöntemi ..... 19

2.8.2. Lineer polarizasyon yöntemi ..... 20

2.8.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ..... 21

2.9. Korozyonun Kontrolü ve Korozyondan Korunma Yöntemleri ..... 24

2.9.1. Organik kaplamalar ..... 24

2.9.2. Polietersülfon (PES) ..... 27

**Sayfa**

2.10. Grafen Türevli Polimer Nanokompozit Kaplamalar ..... 29

2.10.1. Grafen ..... 30

2.10.2. Grafen oksit (GO) ..... 33

2.11. Grafen Türevli Polimer Nanokompozit Kaplamaların Korozyon Önleyici Özelliklerine Etki Eden Faktörler ..... 35

2.12. Polimer Nanokompozitler için Grafen ve Türevlerinin Sentezi ..... 42

2.12.1. Grafen oksit sentezi ..... 42

2.13. Nanokompozit Kaplamaların Hazırlanma Yöntemleri ..... 44

2.13.1. Daldırma kaplama yöntemi ..... 44

2.14. Grafen Türevli Polimer Nanokompozitlerin Üretim Yöntemleri ..... 46

2.14.1. Çözelti karıştırma yöntemi ..... 46

2.14.2. Eriyik karıştırma yöntemi ..... 47

2.14.3. Yerinde polimerizasyon yöntemi ..... 47

2.15. Literatür Araştırması ..... 48

2.15.1. Polietersülfon bazlı grafen ve türevleri ile hazırlanan nanokompozitler üzerine yapılan çalışmalar ..... 48

3. DENEYSEL YÖNTEM ..... 55

3.1. Deneyde Kullanılan Sarf Malzemeler ..... 55

3.2. Deneyde Kullanılan Cihazlar ..... 55

3.3. Grafen Oksit Sentezi ..... 56

3.4. Silan Modifiyeli Grafen Oksit Sentezi ..... 57

3.5. Grafen Oksit/Polietersülfon Nanokompozit Kaplamaların Hazırlanması ..... 58

3.6. Grafen Oksit/Polietersülfon Nanokompozit Filmlerin Hazırlanması ..... 62

3.7. Karakterizasyon Çalışmaları ..... 64

3.7.1. FTIR analizi ..... 64

3.7.2. XRD analizi ..... 64

3.7.3. TGA analizi ..... 64

**Sayfa**

3.7.4. Temas açı ölçümleri ..... 64
3.7.5. Korozyon ölçümleri ..... 65
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA ..... 66
4.1. Grafen Oksit ve İşlevselleştirilmiş Grafen Oksit ..... 66
4.1.1. FTIR ile kimyasal yapı analizi ..... 66
4.1.2. XRD ile kimyasal yapı analizi ..... 67
4.1.3. TGA ile termal analiz ..... 69
4.2. Polietersülfon (PES) Filmi ve Nanokompozit Filmler ..... 70
4.2.1. FTIR ile kimyasal yapı analizi ..... 70
4.2.2. TGA ile termal analiz ..... 72
4.2.3. Yüzey ıslanabilirilik analizi ..... 75
4.3. Kaplamaların Korozyon Ölçüm Sonuçları ..... 76
4.3.1. Tafel polarizasyon analiz sonuçları ..... 76
4.3.2. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) analiz sonuçları ..... 80
5. SONUÇ VE ÖNERİLER ..... 91
KAYNAKLAR ..... 93
ÖZGEÇMİŞ ..... 103

# ÇİZELGELERİN LİSTESİ

**Çizelge** **Sayfa**

Çizelge 2.1. Tipik alüminyum alaşımların kütlece kimyasal bileşimi ..... 12

Çizelge 2.2. 2024 alüminyum alaşımının çeşitli ısıl işlem koşullarındaki akma ve çekme dayanımları ..... 13

Çizelge 2.3. Grafit oksit sentez yöntemleri ..... 43

Çizelge 3.1. Deneysel çalışma kapsamında kullanılan sarf malzemeler ..... 55

Çizelge 3.2. Testlerde kullanılan alüminyum 2024T3 alaşımının kimyasal bileşimi (% kütlece) ..... 58

Çizelge 3.3. Döküm çözeltilerinin bileşimi ..... 64

Çizelge 4.1. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan GO/PES ve fGO/PES nanokompozit filmlerin termal analiz verileri ..... 73

Çizelge 4.2. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan GO/PES ve fGO/PES nanokompozit filmlerin temas açı sonuçları ..... 75

Çizelge 4.3. Kaplamaların 0,5 M NaCl çözeltisine 1 saatlik daldırılmasından sonra potansiyodinamik polarizasyon ölçümlerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler ..... 79

Çizelge 4.4. Eşdeğer devre elemanları kullanılarak elde edilen elektrokimyasal parametreler, (0,5 M NaCl çözeltisi içerisinde 1 saat, 1 gün ve 2 gün daldırma sonrası) ..... 86

# ŞEKİLLERİN LİSTESİ

**Şekil** **Sayfa**

Şekil 2.1. Islak korozyon türlerinin temsili görselleri ..... 7

Şekil 2.2. Lokalize korozyonun makroskobik ve mikroskobik formlarının sınıflandırılması ..... 8

Şekil 2.3. Korozyon hücresinin temsili gösterimi ..... 9

Şekil 2.4. Oksijen ve su ortamında çelik yüzey üzerinde pas oluşumu ..... 10

Şekil 2.5. Alüminyum 2024T3 matrisinde ikinci faz parçacıkların dağılımı ..... 15

Şekil 2.6. 2024 alüminyum alaşımının klorür içeren bir ortamda korozyon sürecinin temsili gösterimi ..... 16

Şekil 2.7. Varsayımsal anodik ve katodik polarizasyon diyagramı ..... 19

Şekil 2.8. Metal bir substrat üzerinde organik bir kaplama için kullanılan eşdeğer devre modeli ..... 22

Şekil 2.9. Örnek Nyquist grafiği ve modellenen eşdeğer devre modeli ..... 23

Şekil 2.10. İki çeşit tipik Bode grafiği, a) bode, b) faz açısı ..... 24

Şekil 2.11. Havacılık endüstrisinde kullanılan alüminyum alaşımları için koruyucu kaplama sistemi ..... 25

Şekil 2.12. Polietersülfonun kimyasal yapısı ..... 28

Şekil 2.13. Karbon allotropları: a) grafit (3D), b) grafen (2D), c) karbon nanotüp (1D), d) fulleren (0D) (Othman ve diğerleri, 2019) ..... 31

Şekil 2.14. Grafen yapısındaki petek örgüsünde bağlanmış karbon(C) atomları (C-C) bağları arası uzunluk ..... 32

Şekil 2.15. Grafen oksit yapısı ..... 34

Şekil 2.16. Grafen türevli nanopartiküllerin polimer matris içerisine dağılımını gösteren üç morfolojik durumunun şematik gösterimi: (a) faz ayrılmış (b) interkalasyonlu (c) pul pul dökülmüş ..... 36

Şekil 2.17. Nano malzemelerin polimer matris içindeki dağılım kalitesinin koruyucu korozyon performansı üzerine önemini temsil eden şematik gösterim ..... 36

Şekil 2.18. Grafen türevli polimer nanokompozit kaplama sisteminin korozyon önleme mekanizmasının şematik gösterimi ..... 38

**Şekil** **Sayfa**

Şekil 2.19. Grafen ve türevlerinin polimer matriste üç çeşit yöneliminin temsili gösterimi, a) yatay yönelim, b) dikey yönelim, c) rastgele yönelim ..... 39

Şekil 2.20. Hidrofilik, hidrofobik ve süperhidrofobik yüzeylerin şematik gösterimi..... 40

Şekil 2.21. Ham grafitten grafen ve türevlerinin "yukarıdan aşağıya" yaklaşım ile elde edilme biçimleri ..... 42

Şekil 2.22. Daldırma kaplama yöntemi işlem basamakları, (a) alt tabakanın nanokompozit çözeltiye daldırılması, (b) nanokompozit ile kaplanmış alt tabakanın sabit hızda geri çekilmesi, (c) çözücülerin buharlaştırılması..... 45

Şekil 2.23. Çözelti karıştırma yöntem basamaklarının şematik gösterimi..... 46

Şekil 3.1. APTES ile işlevselleştirilmiş grafen oksitin reaksiyon şeması..... 58

Şekil 3.2. Alüminyum 2024T3 panelleri için uygulanan yüzey temizleme işleminin basamakları..... 59

Şekil 3.3. GO/PES çözeltisinin daldırma kaplama tekniği ile metal yüzeye kaplanmasının temsili gösterimi..... 61

Şekil 4.1. Grafit, GO ve APTES ile işlevselleştirlmiş GO'e ait FTIR spektrumları, a) Grafit, b) GO ve c) fGO ..... 66

Şekil 4.2. Grafit, GO ve fGO'e ait XRD kırınım desenleri ..... 68

Şekil 4.3. Grafit, GO ve fGO' in TGA eğrileri ..... 69

Şekil 4.4. Saf PES, GO/PES ve fGO/PES nanokompozit filmlere ait FTIR spektrumları..... 71

Şekil 4.5. Farklı oranlarda GO ve fGO içeren GO/PES ve fGO/PES nanokompozit filmlerin TGA ve DTA eğrileri ..... 72

Şekil 4.6. Kaplamasız Al-2024T3, kütlece %0,2, %0,6 ve %0,8 GO içeriğine sahip GO/PES ve aynı içerikli fGO/PES örneklerinin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri (0,5 M NaCl çözeltisinde, 1 saatlik daldırma) ..... 78

Şekil 4.7. Saf PES, GO/PES ve f-GO/PES nanokompozit kaplamaların 0,5 M NaCl çözeltisinde 1 saatlik maruziyet sonrası elde edilen Bode grafikleri a) frekans, b) faz açısı ..... 81

Şekil 4.8. Saf PES, GO/PES ve fGO/PES nanokompozit kaplamaların 0,5M NaCl çözeltisinde 1 saatlik maruziyet sonrası elde edilen a) Nyquist çizimi, b) kısmen büyütülmüş görüntüsü..... 81

Şekil 4.9. Saf PES, GO/PES ve f-GO/PES nanokompozit kaplamaların 0,5M NaCl çözeltisinde 1 günlük maruziyet sonrası elde edilen Bode grafikleri a) frekans, b) faz açısı ..... 82

**Şekil** **Sayfa**

Şekil 4.10. Saf PES, GO/PES ve fGO/PES nanokompozit kaplamaların 0,5M NaCl çözeltisinde 1 günlük maruziyet sonrası elde edilen a) Nyquist çizimi, b) kısmen büyütülmüş görüntüsü..... 82

Şekil 4.11. Saf PES, GO/PES ve f-GO/PES nanokompozit kaplamaların 0,5M NaCl çözetisinde 2 günlük maruziyet sonrası elde edilen Bode grafikleri a) frekans, b) faz açısı..... 83

Şekil 4.12. Saf PES, GO/PES ve fGO/PES nanokompozit kaplamaların 0,5M NaCl çözeltisinde 2 günlük maruziyet sonrası elde edilen a) Nyquist çizimi, b) kısmen büyütülmüş görüntüsü..... 83

Şekil 4.13. EIS verilerini modellemek için kullanılan eşdeğer elektrik devresi..... 85

# RESİMLERİN LİSTESİ

**Resim** **Sayfa**

Resim 3.1. Grafen oksit sentez basamaklarının görseli ..... 57

Resim 3.2. Alüminyum 2024T3 panellerine uygulanan yüzey işlemi öncesi ve sonrası görseller, a) işlem öncesi, b) işlem sonrası..... 59

Resim 3.3. Alüminyum 2024T3 panellerinin kaplama çözeltisine daldırılması ve sabit bir hızla geri çekilmesi a) daldırma, b) geri çekme..... 61

Resim 3.4. Daldırma kaplama yöntemi kullanılarak GO/PES ve fGO/PES nanokompozitler ile kaplanmış alüminyum 2024T3 panelleri ..... 62

Resim 3.5. Hazırlanan GO/PES ve fGO/PES nanokompozit filmlere uygulanan sonikasyon işlemi..... 63

# SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

| **Simgeler** | **Açıklamalar** |
|---|---|
| **M** | Molar |
| **Hz** | Hertz |
| **MHz** | Megahertz |
| **m²** | Metrekare |
| **g** | Gram |
| **˚C** | Santigrat derece |
| **µL** | Mikrolitre |
| **µA** | Mikroamper |
| **mm** | Milimetre |
| **cm** | Santimetre |
| **Ω** | Ohm |
| **V** | Volt |
| **mV** | Milivolt |
| $\mathbf{C_R}$ | Korozyon hızı |
| $\mathbf{I_{corr}}$ | Korozyon akım yoğunluğu |
| $\mathbf{E_{corr}}$ | Korozyon potansiyeli |
| $\mathbf{R_p}$ | Polarizasyon direnci |
| $\boldsymbol{\beta_c}$ | Katodik Tafel eğimi |
| $\boldsymbol{\beta_a}$ | Anadik Tafel eğimi |

| **Kısaltmalar** | **Açıklamalar** |
|---|---|
| **Al** | Alüminyum |
| **APTES** | 3-aminopropiltrietoksisilan |
| **DI** | Deiyonize su |
| **EIS** | Elektrokimyasal empedans spektrometresi |
| **FTIR** | Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi |

| **Kısaltmalar** | **Açıklamalar** |
|---|---|
| **fGO** | APTES ile işlevselleştirilmiş grafen oksit |
| **GO** | Grafen oksit |
| **NaCl** | Sodyum klorür |
| **N,N-Dimetilasetamid** | DMAC |
| **$OH^-$** | Hidroksil iyonu |
| **PES** | Polietersülfon |
| **TGA** | Termogravimetrik Analiz |
| **TGA-DTA** | Termogravimetrik ve diferansiyel termal analiz |
| **XRD** | X-ışını difraktometresi |

# 1. GİRİŞ

Çevre ile etkileşimleri sonucu kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonlar ile metal yüzeylerin aşınıp bütünlüğünün bozulması korozyon olarak tanımlanır. Korozyon değerli kaynakların israfına, malzemelerin bütünlüğünün bozulmasına, sanayide bakım/onarım maliyetlerinin artışına neden olan aynı zamanda güvenlik sorunları ile beraber çevre ve insan sağlığına zarar veren küresel bir sorundur. Sanayileşmiş bir ülkenin Gayri Safi Milli Hasılasının (GSMH) %7 ile 8'inin korozyon sonucu kaybedildiği tahmin edilmektedir. Küresel korozyon maliyetinin 2,5 trilyon ABD doları başka bir ifade ile ise küresel ürünün %3,4'ü olduğu belirtilmektedir (Othman ve diğerleri, 2019; Umoren ve Solomon, 2019). Bu veriler ışığında hem küresel ölçekte hem de yerelde ülkemiz için korozyon ile mücadele etmek ve korozyonun önlenmesine yönelik atılacak adımlar büyük öneme sahiptir.

Korozyon; boru hatları, inşaat endüstrisi, otomobil, enerji ve biyomedikal gibi çok çeşitli uygulama alanlarında önemli olan bir sorun olmak ile beraber şüphesiz korozyonun en çok etkilediği sektörlerin başında havacılık, uzay ve savunma sanayisi gelmektedir. Havacılık ve savunma sanayii sektöründe çalışılması gereken operasyonel ortam gereği metal ve alaşımları içeren yapısal parçalar yüksek derecede korozif ortamlara maruz kalmakta, yapı/parçaların bütünlüğü bozulmakta beraberinde ise ekonomik kayıplar ile birlikte ciddi güvenlik sorunları doğmaktadır (Smith, 2010; Asmatulu, 2012).

Modern uçak yapılarında çoğunlukla kullanılan malzemeler alüminyum alaşımlar, magnezyum alaşımları, yüksek mukavemetli çelikler ve titanyum alaşımlarıdır. Hafif yapısı, yüksek mukavemet ve direnç özelliklerinden dolayı havacılık endüstrisinde alüminyum (Al) alaşımların yaygın kullanımı mevcuttur (Smith, 2010). Spesifik olarak 2024T3 tipi alüminyum alaşımı ise gelişmiş mekanik özellikleri, yüksek mukavemet ve iyi yorulma direnci gibi özellikleri ile özellikle uçak kanat ve gövde yapılarında tercih edilen oldukça önemli bir malzemedir. Bununla birlikte uçak endüstrisinin talepleri doğrultusunda belirli mekanik özelliklerini iyileştirmek için 2024T3 yapısında bulunan intermetalik parçacıklar ve alaşıma uygulanan ısıl işlemler malzemeyi lokalize korozyon saldırısına karşı duyarlı hale getirmektedir (Mills, Prost-Domasky, Honeycutt, Brooks 2009).

Sanayide korozyonun yol açtığı olumsuzlukların üstesinden gelmek için metalik yüzeylerde kullanılan en yaygın yöntemlerden biri yüzey kaplamalarının kullanılmasıdır Bu amaçla

çeşitli konjuge polimerler, epoksiler ve termoset/termoplastik reçineler kullanılabilmektedir (Kausar, 2019). Alüminyum alaşımlarının korozyona karşı korunmasında da benzer stratejiler uygulanmaktadır. Ek olarak kromat bakımından zengin yüzey işlemleri ve kromatlı pigmentler kaplama sistemine dahil edilmektedir. Ancak altı değerlikli kromun kanserojen etkisi ve kromatların yüksek toksisitesi nedeniyle kullanımı çeşitli otoriteler tarafından kısıtlamalara tabidir. Bu nedenle alternatif kaplama sistemlerine olan ihtiyacının ekonomik ve çevresel etmenler göz önünde bulundurularak karşılanması gerekmektedir (Montemor, 2014).

Son yıllarda nanobilim alanındaki gelişmeler grafen ve türevlerinin polimer matris yapısına eklenmesine ve antikorozif kaplama sistemlerinin tasarlanmasına olanak sağlamıştır (Radhamani, Lau ve Ramakrishna, 2020). Böylece üretilen nanokompozit yapı metal yüzeylerde kaplama malzemesi olarak kullanılabilmiştir. Korozyona dirençli grafen türevli nanokompozit kaplamaların üretilebilmesi için, uygun yapısal ve arayüz etkileşimleri ile bir araya getirilmesi oldukça önemlidir. Bu kapsamda grafen oksit (GO), polimer matrislerde dolgu malzemesi olarak en yaygın kullanılan grafen türevlerinden biri olmuştur. GO yüksek yüzey alanı, mükemmel mekanik dayanım ve iyon difüzyonuna karşı geçirimsiz olma gibi özelliklere sahiptir. Bunun yanı sıra içerdiği fonksiyonel gruplar sayesinde hem polimer matriste iyi dağılım özelliği sergilemesi hem de yüzey modifikasyonuna elverişli yapısından dolayı GO/polimer nanokompozit kaplamaların antikorozif özelliklerinin araştırılması araştırmacılar için teşvik edici olmuştur (Chauhan, Quraishi, Ansari ve Saleh, 2020).

Polietersülfon (PES) özel bir mühendislik termoplastiğidir. İyi yapışma, mükemmel yalıtım, yüksek alev geciktiriciliği, güçlü kimyasal ve boyutsal kararlılık gibi özelliklere sahip olan PES bu özelliklerine istinaden çeşitli uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Ek olarak, literatürde PES'in büyük temas açısına sahip süperhidrofobik kompozit kaplamalarda matris olarak kullanılabileceği belirtilmektedir. Ancak kaplama malzemesi olarak PES polimerinin kullanıldığı çalışmalar görece kısıtlıdır. Bu nedenle korozyonun önlenmesine yönelik GO/PES nanokompozit kaplamaların üretim aşamasında dikkat edilmesi gereken parametrelerin aydınlatılması ve yüzey kimyası hakkında daha çok bilgi toplanılmasına ihtiyaç vardır.

Edinilen bilgiler doğrultusunda, tez çalışması kapsamında alüminyum 2024T3 alaşımı üzerinde GO/PES ve APTES ile işlevselleştirilmiş GO (fGO)/PES nanokompozit kaplama

malzemesinin kullanılması ve metal yüzeyin korozyon direncinin arttırılması amaç olarak alınmış, GO ve fGO içeriğinin nanokompozit kaplama malzemesinin korozyon önleyici özellikleri üzerine etkilerinin araştırılması hedeflenmiştir. Bu hedef doğrultusunda çalışmanın gelişim basamakları şu şekildedir:

- Modifiye Hummer's yöntemi ile grafitten GO sentezlenmesi ve takiben FTIR, XRD ve TGA analizleri ile karakterizasyonunun gerçekleştirilmesi,

- Farklı fraksiyonlarda GO ve fGO içeriğine sahip (kütlece %0,2, %0,6 ve %0,8) GO/PES ve fGO/PES nanokompozit filmlerin çözelti döküm yöntemi ile üretilmesi ve üretilen kompozit filmlerin FTIR, TGA ve ıslanabilirlik analizlerinin gerçekleştirilmesi,

- Farklı fraksiyonlarda GO ve fGO içeriğine sahip (kütlece %0,2, %0,6 ve %0,8) GO/PES ve fGO/PES nanokompozit kaplamaların alüminyum 2024T3 alaşımı üzerine daldırma kaplama yöntemi ile kaplanması,

- Kaplanmış yüzeylerin 0,5 M NaCl çözeltisi içerisinde korozyon önleyici özelliklerinin EIS ve Tafel polarizasyon yöntemleri ile araştırılmasıdır.

# 2. GENEL BİLGİLER/TEORİK BİLGİ

## 2.1. Korozyon Tanımı

Korozyon bir malzemenin genellikle de bir metalin içinde bulunduğu ortamın etkisiyle bütünlüğünün bozulması veya bozunmasıdır. Korozyon olayı doğal olarak ilerleyen bir süreci ifade eder. Korozyonun doğal bir süreç olmasının nedeni şu şekilde açıklamak mümkündür. Metaller genellikle doğada bileşik halinde (oksit ve sülfür bileşikleri) var olma eğilimdedirler. Metallerin doğada bulundukları bu bileşik hali hem en kararlı hem de en düşük enerji durumunda oldukları haldir. Mineraller dışardan enerji harcanarak oksitli ve sülfürlü yapılarından ayrılır ve metale dönüştürülür. Ancak, metaller bulundukları ortam ile etkileşime girerek dışarıdan aldıkları enerjiyi geri verme ve doğada bulunma durumlarına yani başka bir ifade ile en düşük enerji konumuna geçme eğilimindedir. Doğal işleyen bu süreç korozyon olgusunun gerçekleşmesinin arkasındaki ana etkendir. Bu doğal süreç göz önünde bulundurulduğunda, korozyon metal ve alaşımların en kararlı kimyasal formuna dönmesine neden olan elektrokimyasal ve/veya kimyasal bir olgu olarak tanımlanmıştır (Hihara, 2015).

## 2.2. Korozyon Maliyeti

Korozyon birçok endüstriyel uygulama alanında ciddi sorunlara yol açabilmektedir. Petrol, inşaat, otomotiv, havacılık ve savunma sanayi korozyonun olumsuz etkilerinin görüldüğü sektörler arasındadır. Korozyonu yalnızca bir metalin kaybı olarak değil aynı zamanda metalin üretilmesi için harcanan enerji, zaman, bilgi ve emek israfı olarak değerlendirmek doğru bir yaklaşım olacaktır. Ancak ekonomik faktörler, korozyon ile ilgili yürütülen araştırma ve çalışmalar için önemli motivasyon kaynağı olmuştur. Korozyonun ekonomik etkilerinin araştırıldığı çalışmalarda toplam korozyon maliyeti doğrudan ve dolaylı maliyetler olmak üzere iki ana başlıkta kategorize edilmiştir. Bir tesis için harcanan bakım onarım maliyetleri, işçilik maliyetleri, korozyona dayanıklı alaşımların kullanılması, korozyon koruma teknikleri, muayene ve test maliyetleri doğrudan maliyetlerin parçasıdır. Dolaylı maliyet kapsamında ise bir tesisin plansız kapanması, ürün kaybı, verimlilik kaybı, yedek ekipman kullanımı ve aşırı tasarım yer alır. Literatürde birçok sanayileşmiş ülkenin tahmini ortalama küresel korozyon maliyetinin Gayri Safi Yurtiçi Milli Hasıla'nın %3,5-4,5'una karşılık geldiği belirtilmektedir. Mevcut korozyon koruma yöntemleri kullanılarak

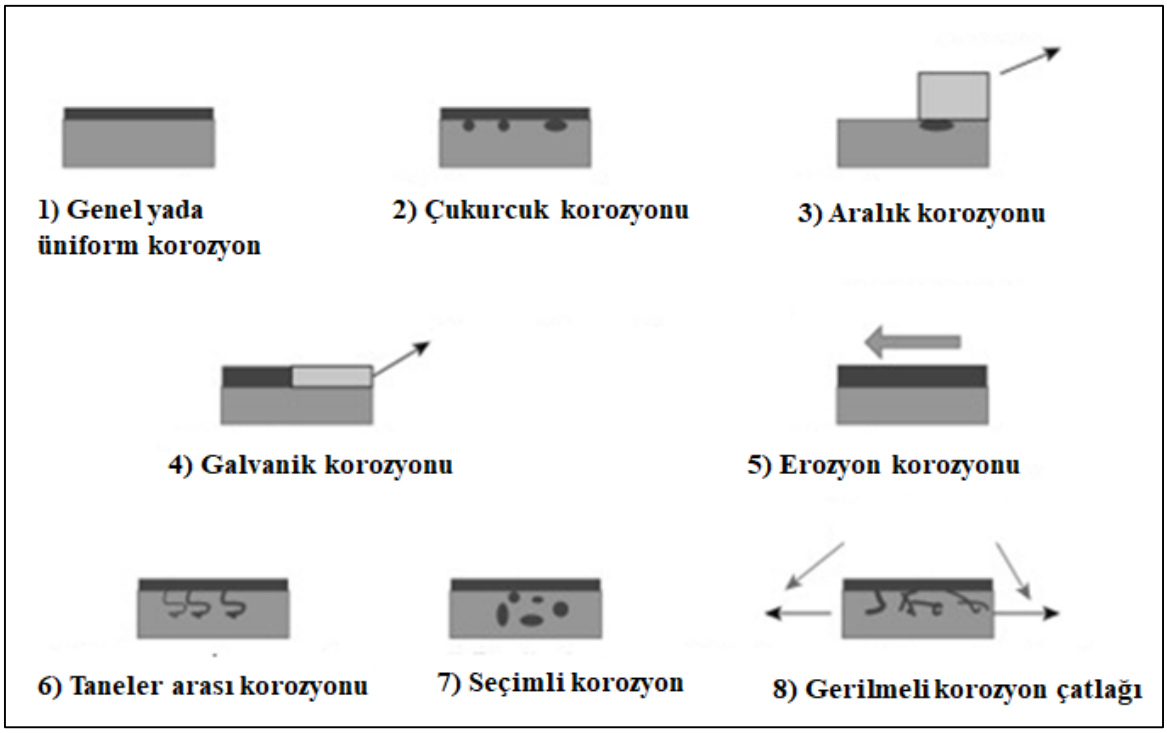
korozyon maliyetinin %15-35'i arasında tasarruf sağlanabileceği tahmin edilmektedir (Umoren ve Solomon, 2019; Koch, 2017). Teknolojik ilerlemeler ve malzeme kullanımındaki çeşitlilik göz önüne bulundurulduğunda toplam korozyon maliyetlerinin artması kaçınılmaz bir durum olarak değerlendirilmektedir. Korozyonun ekonomik olumsuzlarının yanı sıra insan hayatına ve çevreye verdiği zararlar da ayrıca önem teşkil etmektedir. Korozyonun, ani arızalara, patlamalara, yangınlara, zehirli ürünlerin çevreye salınmasına, gaz ve petrol hatlarında sızıntıya neden olduğu raporlanmıştır. Ayrıca, sivil ve askeri uçakların karıştığı kazaların nedeni olarak da korozyonun önemli etkenlerden biri olduğu bildirilmiştir.

Ekonomik, güvenlik, çevre ve insan sağlığı temelinde korozyonun neden olduğu yıkıcı etkiler birlikte değerlendirildiğinde korozyondan korunma yöntemleri korozyonun yol açtığı olumsuzlukları engellemek noktasında oldukça önemli yer tutmaktadır.

### 2.3. Korozyon Türleri

Farklı ortamlarda değişik etki ve mekanizmalarla meydana gelen çeşitli korozyon türleri bulunmaktadır. Korozyon türlerindeki çeşitlilik korozyondan koruma yöntemlerinin de farklılaşmasına yol açar. Bu nedenle bir malzemede meydana gelen korozyonun hangi türde olduğunu belirlemek korozyona karşı mücadele edilmesinde önemli yer tutmaktadır.

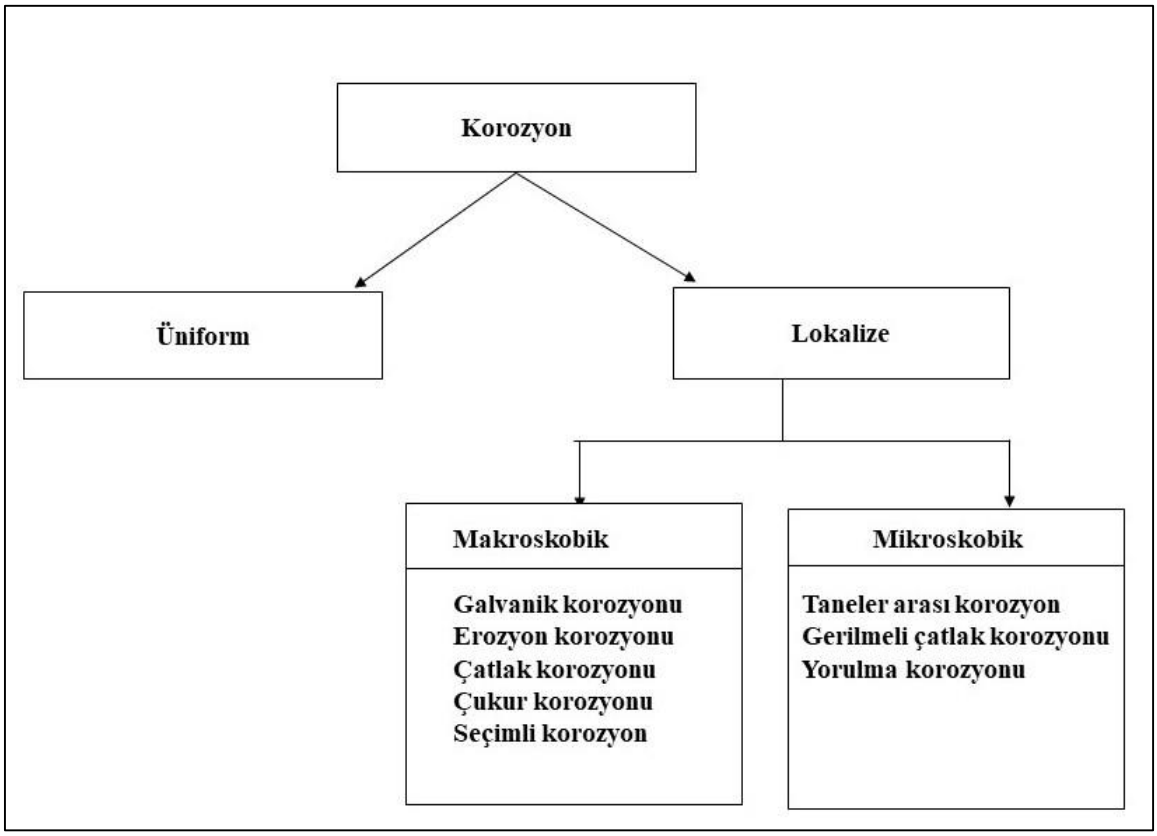
Literatürde korozyon üç çeşit sınıflandırma ile kategorize edilmiştir. Birinci sınıflandırma aşındırıcı ortamın doğası dikkate alınarak ıslak ve kuru korozyon şeklinde, ikinci sınıflandırma korozyon mekanizması dikkate alınarak elektrokimyasal ve kimyasal korozyon şeklinde, üçüncü sınıflandırma ise aşınmış metalin görünümü dikkate alınarak üniform ve lokolize korozyon şeklindedir. Pratikte birden fazla kategoriye giren korozyon çeşitleri olmasına rağmen korozyon ile ilgili problemlerin araştırılması ve incelenmesinde kolaylık sağlanması için ıslak korozyon çeşitleri sekize ayrılmıştır (Zarras ve Stenger-Smith, 2014). Bunlar üniform/genel korozyon, çukur (pitting) korozyonu, galvanik korozyon, aralık korozyonu, taneler arası korozyon, erozyon korozyonu, seçimli korozyon ve gerilmeli çatlak korozyonudur. Sekiz farklı korozyon türüne ait temsili görseller Şekil 2.1'de gösterilmektedir.




Şekil 2.1. Islak korozyon türlerinin temsili görselleri (Zarras ve Stenger-Smith, 2014)

Ek olarak, taneler arası korozyona dahil pul pul dökülme (exfoliation) korozyonu, erozyon korozyonuna dahil kavitasyon/sürtünme korozyonu ve gerilmeli çatlak korozyonuna dahil yorulma korozyonu ve hidrojen kırılganlığı gibi korozyon çeşitleri de bulunmaktadır.

Korozyon çeşitlerinin korozyona uğrayan metalin dış görünümü dikkate alınarak üniform ve lokalize olarak sınıflandırıldığından daha önce bahsedilmişti. Bu bağlamda literatürde yer alan korozyon türlerinin üniform ve lokalize olarak sınıflandırılması Şekil 2.2'de gösterilmektedir.

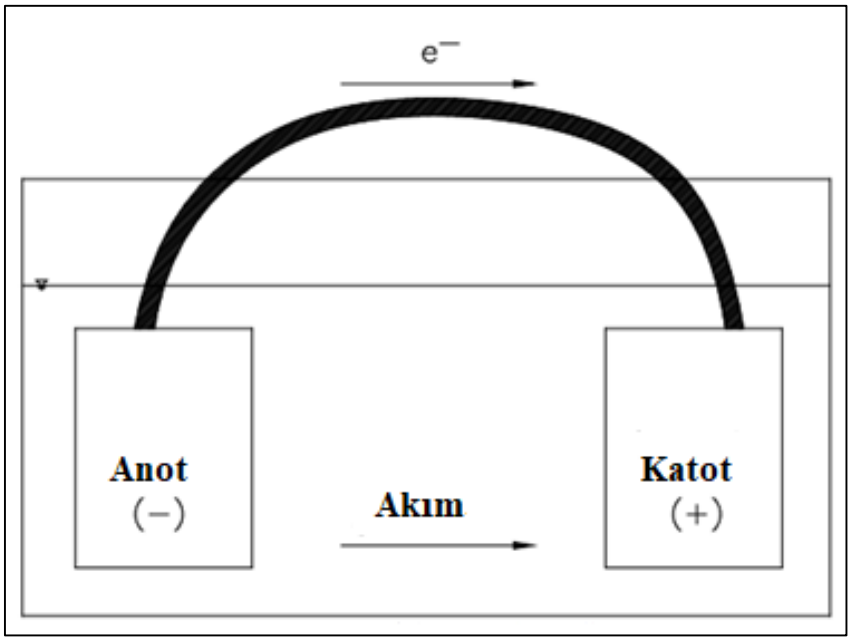



Şekil 2.2. Lokalize korozyonun makroskobik ve mikroskobik formlarının sınıflandırılması (Davis, 2000:6)

Şekil 2.2'de belirtilen korozyonun makroskobik türleri (galvanik, erozyon, çatlak, çukur ve seçimli korozyon) aşınmış metalin daha büyük alanını etkiler ve meydana gelen hasar gözle gözlemlenebilir. Mikroskobik korozyon türlerinde (taneler arası, gerilmeli çatlak ve yorulma korozyonu) ise metalin aşınma miktarı daha azdır. Mikroskobik korozyon türlerinde korozyon kaynaklı ortaya çıkabilecek problemler gözle görünür hale gelmeden önce metal hasarı başlamış olduğundan metalin korunmasına yönelik alınacak önlemlerde aksaklık yaşanabilir ve önemli korozyon problemleri ile karşılaşılabilir (Davis, 2000:6,8)

## 2.4. Korozyon Prosesi

Korozyon, biri anotta diğeri katotta eş zamanlı yürüyen iki elektrokimyasal reaksiyondan oluşmaktadır. Bu açıdan bakıldığında korozyon olayına elektrokimyasal hücrelerin oluşumu neden olmaktadır. Dolayısıyla korozyon olayının gerçekleşmesi için korozyon hücresi oluşmalıdır. Korozyon hücresinin temsili gösterimi Şekil 2.3'te gösterilmektedir.




Şekil 2.3. Korozyon hücresinin temsili gösterimi

Bir korozyon hücresi temelde dört bileşenden oluşmaktadır. Bunlar anot, katot, elektrolit ve metalik iletim yoludur. Anot, metal veya metal yüzeyinde elektron kaybı ile oksidasyonun meydana geldiği yerdir ve katoda göre daha negatif potansiyele sahiptir. Katot, metal veya metal yüzeyinde elektron kazanımı ile indirgemenin gerçekleştiği ve anoda göre daha pozitif potansiyele sahip bölgedir. Elektrolit, korozyonun gerçekleşmesi için gereken iletken ortamdır. Anot reaksiyonu ile açığa çıkan elektronların aynı zamanda katotta kullanılabilmesi için ise metalik iletken bir bağın olması gerekmektedir. Elektrokimyasal hücre anot ve katot arasındaki potansiyel fark ile tetiklenir ve böylece büyüklüğü elektrokimyasal devrenin direnci tarafından belirlenecek olan bir akımın akmasına yol açar (Yalçın ve Koç, 1998:1,20; Doruk, 1982:7,17). Şekil 2.3'te görüldüğü üzere metal oksidasyonundan oluşan katyonlar (metal iyonları) elektrolit aracılığı ile anottan katoda geçer.

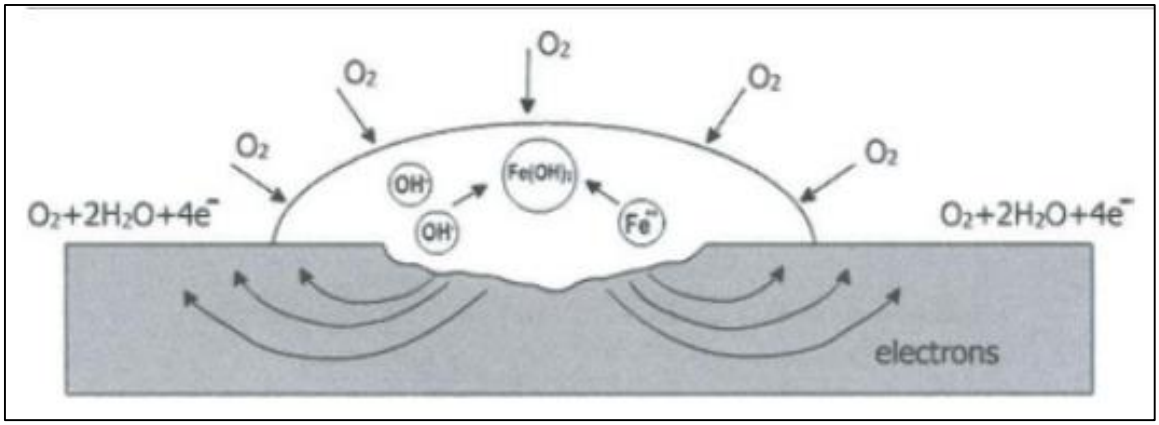
Korozyonun gerçekleşmesi için her zaman iki farklı metalin bulunması gerekli değildir. Elektrolit bir ortamda, bir metal tek başınayken de korozyon olayı gerçekleşebilir. Böyle bir durumda, metaldeki farklılıklar (yapısında veya yüzeyinde) nedeniyle iki bölge arasında potansiyel fark oluşur. Böylece metalin bazı bölgeleri anot bazı bölgeleri katot davranışı sergiler. Takiben, metal yüzey üzerinde çeşitli korozyon hücreleri (mikro veya makro ölçüde) oluşur. Anotta, metalin oksidasyonu ile gerçekleşen reaksiyon sonucu metal elektron vererek iyon halinde çözeltiye geçer. Anotta oksidasyonun gerçekleştiğinden bahsedilmişti

burası aynı zamanda metal kaybının gerçekleştiği yerdir. Dolayısıyla korozyon olayı metalin anot davranışı sergilediği anot/katot reaksiyonları ile oluşur. Anodik reaksiyonlar ile salınan elektronlar katot yüzeyinde kullanılır. Katodik reaksiyonlar ise katotta meydana gelen indirgeme reaksiyonlarıdır. Örneğin, nemli havaya maruz kalan demir bazlı bir malzeme düşünelim. Burada nemli hava elektrolit görevi görecektir. Demir bazlı malzemelerin korozyona uğraması sırasında gerçekleşen reaksiyonlar Eşitlik 2.1 ve Eşitlik 2.2'de gösterilmektedir.

$$Fe \rightarrow Fe^{+2} + 2e^{-} \quad \text{.....(2.1)}$$

$$O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-} \quad \text{.....(2.2)}$$

Eşitlik 2.1 oksidasyonun gerçekleştiği anot reaksiyonudur. Eşitlik 2.2 ise indirgenmenin gerçekleştiği katot reaksiyonudur. Demirin su ve oksijen ortamında korozyona uğrama süreci Şekil 2.4'te gösterilmektedir.




Şekil 2.4. Oksijen ve su ortamında çelik yüzey üzerinde pas oluşumu (Ahmad, 2006:9-56)

Eşitlik 2.2'de belirtildiği üzere su ile birlikte oksijen katodik davranır ve hidroksil iyonlarını üretir. Eşitlik 2.1 incelendiğinde ise metal yüzey anodik davranır ve $Fe^{+2}$ katyonu ile birlikte elektron üretir. Açığa çıkan katyonlar pas olarak bilinen ve aynı zamanda oksidatif bir ürün olan demir hidroksit oluşturmak için elektrolit yoluyla katoda taşınır (Ahmad, 2006:1,8). Böylece metal yüzey bozularak korozyona uğramış olur (Bkz. Şekil 2.4).

Yürütülen tez çalışmasında havacılık ve savunma sanayi ihtiyaçlarına yönelik korozyona dirençli kaplama tasarımı hedeflenmektedir. Bu nedenle kaplama tasarımında kullanılacak

olan metal alüminyum 2024T3 alaşımı olarak belirlenmiştir. Bu kapsamda öncelikle Bölüm 2.5'te alüminyum 2024T3 alaşımı tanıtılmış ardından Bölüm 2.6'da ise alüminyum alaşımlarda yaygın görülen korozyon türleri detaylandırılmıştır.

## 2.5. Alüminyum 2024T3 Alaşımı

Motorlu uçuşun ilk günlerinden bugüne kadar ana hedef mevcut en iyi malzemeleri kullanarak uçağın toplam ağırlığını azaltmaya yönelik olmuştur. Bir hava aracında hafifliğin temini önemli bir olgudur. Çünkü, minimum ağırlığa sahip bir uçak daha az yakıt tüketir ve böylece daha uzun mesafeleri daha az yakıt ile kat eder. Bu amaçla uçakta ağırlık azaltmaya yönelik atılan ilk adımlardan biri uçağın motor bloğunda dökme alüminyum alaşımının kullanılması olmuştur (Zhang, Chen ve Hu, 2018). Böylece, geçmişte dökme alüminyum kullanılması ile başlayan süreç sonrasında alüminyum ve alaşımlarını havacılık uygulamaları için kullanılan ana malzemelerden biri haline getirmiştir. Günümüzde de havacılık ve savunma sanayi gibi stratejik öneme sahip endüstriyel uygulama alanlarında alüminyum ve alaşımlarının kullanımı devam etmektedir (Aydın ve Bayram, 2010).

Malzeme alanındaki gelişmeler sayesinde son dönemlerde yeni tanıtılan uçaklarda kompozit malzeme kullanımı artmış olsa da modern yolcu uçaklarında uçak ağırlığının büyük bir bölümünü alüminyum alaşımları oluşturmaktadır. Örneğin, Boeing 777 tipi yolcu uçağında kullanılan malzeme yüzdeleri %70 alüminyum, %11 kompozitler, %7 titanyum, %11 çelik ve %1 diğer çeşitli malzemeler şeklindedir. Uçak kanatları, flaplar, iniş takımları, ana gövde kirişleri, hidrolik sistemler ve motor çıkış bölümleri gibi uçağın çeşitli bölümlerinde alüminyum ve alaşımları kullanılmaktadır (Mansor, Nurfaizey, Tamaldin ve Nordin, 2019). Alüminyum ve alaşımlarını havacılık ve savunma sanayisi başta olmak üzere diğer pek çok uygulama alanları için uygun bir malzeme yapan özelliklerin başında hafifliği, işlenebilirliği, görünümü, fiziksel ve mekanik özellikleri gelmektedir. Örneğin, alüminyum ve çelik malzemelerinin yoğunlukları karşılaştırılır ise alüminyum ve alaşımlarının yoğunluğu 2,7 $g/cm^3$ iken, çeliğin yoğunluğu 7,7-8,0 $g/cm^3$ civarındadır (Mansor ve diğerleri, 2019). Çelikle karşılaştırıldığında alüminyum ve alaşımlarının daha düşük yoğunluğa sahip olması havacılık sektöründe alüminyumu tercih edilen malzeme konumuna getirmektedir. Düşük sıcaklıklarda mekanik özelliklerini koruması, 300˚C'ye kadar olan sıcaklıklarda rahatlıkla kullanılması, yüksek özgül mukavemete sahip olması ve pek çok ortamda iyi korozyon dayanımlarının olması alüminyum ve alaşımlarının tercih edilmesinde etken olan diğer

önemli özelliklerdir. Alüminyum esaslı alaşımlarının baskın alaşım bileşenleri arasında bakır (Cu), manganez (Mn), silisyum (Si), magnezyum (Mg) ve çinko (Zn) yer almaktadır (Dilmeç, Tinkir ve Arıkan, 2015).

Havacılık endüstrisinde hafif ve yüksek mukavemetli malzeme tasarımı önemli bir olgudur. Bu nedenle alüminyum alaşımlarda fiziksel özelliklerinin iyileştirilmesi ve mukavemetinin arttırılması amaçlanmaktadır. Bu amaçla alüminyum alaşımlarına çeşitli ısıl işlemler uygulanır (Zhu, Lv ve Chen, 2020). Bu ısıl işlemler çözeltiye alma, su verme ve yaşlandırma basamaklarından oluşur. Çözeltiye alma aşaması katı çözeltinin oluşturulmasını (fazların çözülmesi), su verme aşaması aşırı doymuş yapının oluşturulmasını, yaşlandırma basamağı ise çözünen atomların yüksek sıcaklıklarda veya oda sıcaklığında (doğal) çökelmesini ifade eder (Yudakul, Özbay ve Yusuf, 2002). Yani özetle alüminyum esaslı alaşımlara eklenen metal bileşenler (Cu, Mg, Mn, Zn ve Si gibi) ve uygulanan ısıl işlemler malzemenin mukavemetinin artmasına yardımcı olmaktadır.

Tipik alüminyum alaşımlı seriler ‘xxxx-xx’ şeklinde gösterilmektedir. Bu gösterimde ‘xxxx’ ana alaşım elementini, ‘xx’ ifadesi ise temper gösterimini temsil eder. Uçak ve diğer havacılık uygulamalarında 2xxx, 6xxx ve 7xxx serili alüminyum alaşımlar yaygın olarak kullanılmaktadır (Yurdakul ve diğerleri; Dilmeç ve diğerleri, 2015). Çizelge 2.1’de sanayide kullanılan bazı tipik alüminyum alaşımların bileşimi gösterilmektedir.

Çizelge 2.1. Tipik alüminyum alaşımların kütlece kimyasal bileşimi (Zarras ve Stenger-Smith, 2014)

| Alaşımlar | Nominal bileşim |
|---|---|
| AA 2219 | %6,3 Cu, %0,3 Mn |
| AA 2024 | %4,4 Cu, %1,5 Mg, %0,6 Mn |
| AA 6061 | %1,0 Mg, %0,6 Si |
| AA 7005 | %4,6 Zn, %1,4 Mg |
| AA 7075 | %5,6 Zn, %2,4 Mg, %1,6 Cu |

Spesifik olarak 2000 serisi alaşımların tipik örneklerinden biri olan 2024 alaşımı havacılık uygulamaları için en önemli malzemelerden biridir. Çizelge 2.1’de belirtildiği üzere %4,4 Cu, %1,5 Mg ve %0,6 Mn içeren 2024 alüminyum alaşımı uçak gövde ve kanat yapımında

yaygın kullanılan bir alaşım türüdür. Alüminyum 2024'ün birincil alaşım elementi bakırdır (Bkz. Çizelge 2.1). 2024 alaşımının sırasıyla akma dayanımı, kırılma tokluğu ve uzama oranı 324 MPa, 37 MPa.m$^{0.5}$ ve %21'dir. Orta akma dayanımı, iyi kırılma tokluğu ve yüksek uzama oranına sahip olması 2024 alaşımını yüksek dayanım gerektiren uygulamalar için uygun bir aday yapmaktadır (Zhang ve diğerleri, 2018).

2024 alaşımı ısıl işlem uygulanarak sertleşebilen alaşım grubuna girmektedir. Mekanik özellikleri yaşlandırma işlemi ile iyileştirilebilmektedir. Örneğin, çözeltiye alma ve su verme işleminden sonra malzeme doğal yaşlandırılır ise T4 temper işaretini, su verme prosesinden sonra malzeme soğuk şekillendirilir ve doğal yaşlanmaya bırakılırsa T3 temper işaretini alır (Dilmeç ve diğerleri, 2015). Spesifik olarak alüminyum 2024T3 alaşımı ısıl işlem uygulanarak akma dayanımı ve çekme dayanımı gibi mekanik özelliklerde önemli ölçüde iyileşme sağlanabilen alaşım türü olarak karşımıza çıkmaktadır. Çizelge 2.2'de 2024T3 ve 2024T4 alaşımlarına ait çekme ve akma dayanımları verilmiştir.

Çizelge 2.2. 2024 alüminyum alaşımının çeşitli ısıl işlem koşullarındaki akma ve çekme dayanımları (Aydın ve Bayram, 2010)

| Isıl işlem kodu | Akma dayanımı (N/mm$^2$) | Çekme Dayanımı (N/mm$^2$) |
|---|---|---|
| T3 | 340 | 475 |
| T4 | 330 | 460 |

Alüminyum 2024 alaşımının T3 ve T4 temperleri karşılaştırıldığında Çizelge 2.2'de belirtildiği üzere T3 temperi T4 temperine kıyasla daha yüksek akma ve çekme dayanımına sahiptir. Bu sebeple spesifik olarak 2024T3 alaşımının sahip olduğu mekanik özellikler uçak endüstrisi gibi yüksek dayanım gerektiren uygulama alanlarında tercih edilmesini sağlamaktadır.

## 2.6. Alüminyum Alaşımlarda Görülen Korozyon Çeşitleri

Alüminyumun hava veya su gibi korozif ortamlardaki korozyon direnci, birkaç nanometre kalınlığa sahip olduğu tahmin edilen alüminyum oksit tabakasına atfedilir. Yüzeyde oluşan bu pasif film alüminyum için koruyucu bir rol oynamaktadır (Vazirinasab, Jafari ve Momen, 2018). Ancak yüksek nem ve sıcaklıklarda özellikle klorür iyonlarının varlığında alüminyum

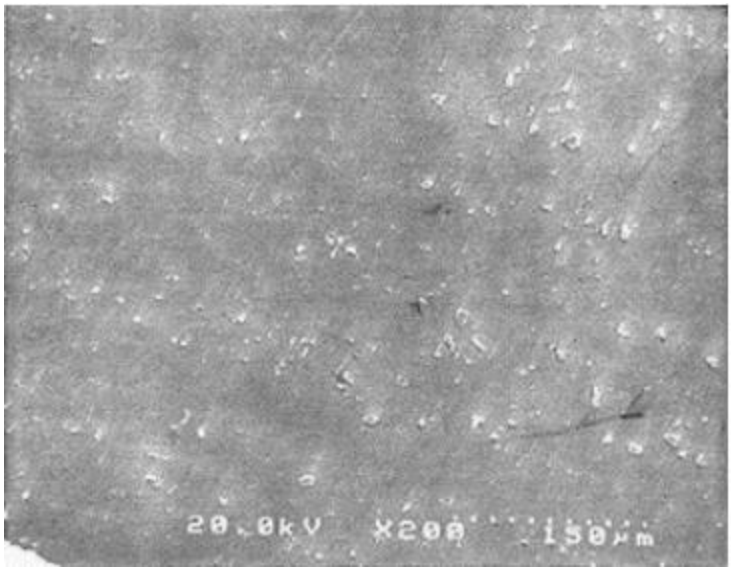
yüzeyindeki pasif film aşınır ve çeşitli korozyon türlerine karşı metal yüzey savunmasız kalır. Bu bağlamda, bu bölümde alüminyum alaşımlarda en sık karşılan korozyon çeşitlerinden çukur korozyonu, taneler arası korozyon ve hidrojen kırılganlığı (gevrekliği) korozyonu incelenmektedir.

Çukur korozyonu

Çukur korozyonu, korozyonun metal yüzeyin çok dar ve bazı bölgelerinde yoğunlaşarak oluşturduğu çukur sonucu meydana gelen lokalize bir saldırı türüdür. Çukur tipi korozyon, tespit edilmesi zor bir türdür. Metal yüzeyde oluşan çukur zaman ilerledikçe büyür ve metalin o noktadan kısa sürede delinmesine yol açar. Bu nedenle tehlikeli bir korozyon türü olarak nitelendirilir. Literatürde alüminyum alaşımlarının çukur tipi korozyona karşı savunmasızlığı vurgulanmaktadır. Özelliklede 2024 tipi alüminyum alaşımının lokalize korozyon saldırısına en yatkın alaşımlardan biri olduğu belirtilmektedir (Yasakau, Zheludkevich, Lamaka ve Ferreira, 2006).

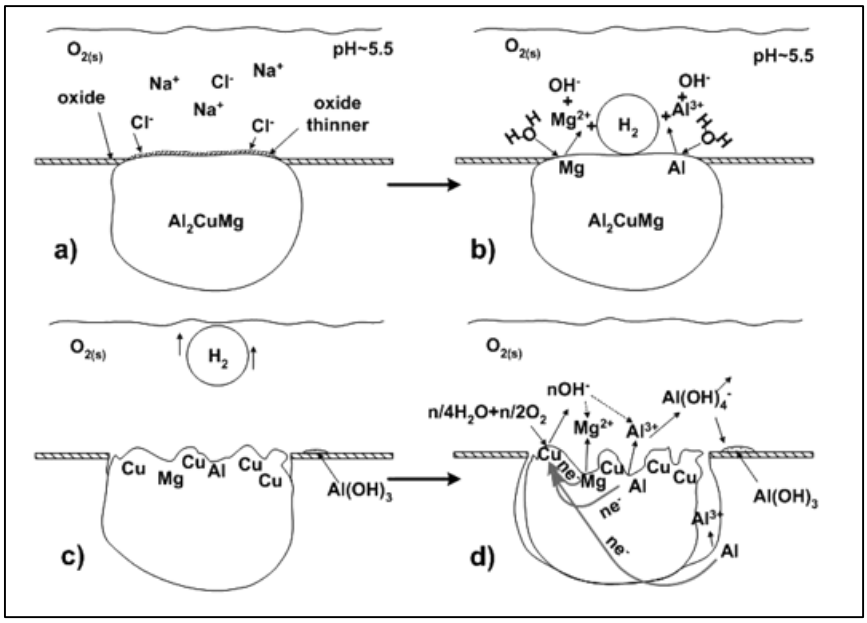
Metal yüzeyi korozyona karşı koruyacak etkili bir koruyucu kaplama sistemi ancak ilgili metalde gerçekleşen korozyon türü ve mekanizmasını anlayarak tasarlanabilir. Dolayısıyla metal yüzeylerde oluşan korozyon mekanizmasının anlaşılması önemli bir konudur. Bu nedenle birçok çalışma grubu klorür varlığında 2024 alüminyum alaşımında meydana gelen çukur tipi korozyonun mekanizmasını anlamaya ve netleştirme çalışmıştır. Ancak, literatürde 2024 alüminyum alaşımlarında lokalize korozyonu yöneten mekanizmaların karmaşık olduğu vurgulanmaktadır. Bu nedenle lokalize korozyon oluşum mekanizmaları tam olarak netleştirilememiştir.

Alüminyum alaşımlarının lokalize korozyona karşı savunmasız hale gelmesinin nedeni mekanik özelliklerini iyileştirmek için matris yapıya eklenen elementlerdir. Yapıya eklenen elementler intermetalik fazların oluşmasına neden olur. Örneğin, 2024T3 alaşımında mekanik özellikleri iyileştirmeyi amaçlayan bakır ve diğer alaşım elementlerin varlığı intermetalik fazların oluşumuna yol açar (Boag, Hughes, Glenn, Muster ve McCulloch, 2011). Literatürde alüminyumun saflık derecesi azalıkça korozyona karşı direncinin düştüğü yani başka bir ifade ile intermetalik fazların korozyon direncini azalttığı raporlanmıştır (Zhu ve Van Ooij, 2003). 2024T3 alüminyum alaşımının matris yapısındaki ikinci faz parçacıklarının dağılımı Şekil 2.5'te gösterilmektedir.




Şekil 2.5. Alüminyum 2024T3 matrisinde ikinci faz parçacıkların dağılımı (Zhu ve Van Ooij, 2003)

Gelişmiş mekanik özellikler sağlayan ve alaşım matrisini güçlendirmeye hizmet eden intermetalik parçacıklar zayıf korozyon koruma performansına yol açar. Böylece 2024T3 alüminyum alaşımı lokalize korozyon saldırısına karşı duyarlı hale gelir. 2024 tipi alüminyum alaşım yapısında farklı türde intermetalik parçacıklar bulunmasına rağmen en baskın tip anodik S fazı parçacıkları olarak adlandırılan $Al_2CuMg$'dir (Zhu ve Van Ooij, 2003; Radmilovic, Kilaas, Dahmen ve Shiflet, 1999). Klorür içeren bir ortamda, 2024 tipi alüminyum alaşımlarında meydana gelen korozyon süreci Şekil 2.6'da gösterilmektedir.



Şekil 2.6. 2024 alüminyum alaşımının klorür içeren bir ortamda korozyon sürecinin temsili gösterimi (Yasakau ve diğerleri, 2006)

2024 alüminyum alaşımı klorür içeren bir ortam ile temas ettiğinde klorür iyonları metal yüzeyinde bulunan doğal oksit filmi ile etkileşime girer (Bkz. Şekil 2.6 (a)). Ortamda bulunan alüminyum ve magnezyumun su ile reaksiyonu sonucu metal yüzeyindeki bariyer oksit tabakası bozulur ve böylece intermetalik faz ile etkileşim başlamış olur (Şekil 2.6 (b)). Alüminyum ve magnezyumun su ile gerçekleştirdiği kimyasal tepkimeler Eşitlik 2.3 ve Eşitlik 2.4'te verilmiştir.

$$2Al + 6H_2O \rightarrow 2Al^{+3} + 6OH^- + 3H_2 \quad \text{.....(2.3)}$$

$$Mg + 2H_2O \rightarrow Mg^{+2} + 2OH^- + H_2 \quad \text{.....(2.4)}$$

İntermetalik faz ile etkileşimin başlaması neticesinde S fazının ($Al_2CuMg$) alaşımsızlaşması (dealloying) süreci başlar ve yüzey bakır açısından zengin hale gelir. Şekil 2.6 (c)'de temsil edildiği üzere hidrojen, metal alaşım üzerinden uzaklaştırılır ve elektrokimyasal çözünme başlamış olur. Bakır açısından zengin katman katot gibi davranır ve Eşitlik 2.5 ile oksijenin indirgenme tepkimesi gerçekleşir.

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \quad \text{.....(2.5)}$$

S fazının anodik kısımlarında ise eş zamanlı olarak magnezyum ve alüminyumun oksidasyon reaksiyonları gerçekleşir. Magnezyum ve alüminyumun oksidasyon reaksiyonu Eşitlik 2.6 ve Eşitlik 2.7'de verilmiştir.

$$Al \rightarrow Al^{+3} + 3e^- \quad \text{.....(2.6)}$$

$$Mg \rightarrow Mg^{+2} + 2e^- \quad \text{.....(2.7)}$$

Eşitlik 2.5 ile oksijenin indirgenme reaksiyonu neticesinde intermetalik yüzeyde yeterli miktarda hidroksil iyonları ($OH^-$) oluşur ve ortamın pH'ında artış meydana alır. Böylelikle katodik parçacıklarının çevresinde yerel alkalileşme meydana gelir. Alüminyum ve magnezyum katyonları ortamın pH değerlerine bağlı olarak alüminyum ve magnezyum hidroksitlerini oluşturur (Bkz. Şekil 2.6 (d)). Örneğin, nötr pH aralığında alüminyum

hidroksit ($Al(OH)_3$) oluşumu gerçekleşirken, pH'ın bazik olduğu aralıkta alüminat anyonu ($[Al(OH)_4]^{-1}$) oluşur. Böyle bir ortamda genellikle alüminyum hidroksit tabakaları kararsız olduğu için yüzeyde alkali çukur oluştururlar. Ayrıca, ortamda bulunan magnezyum katyonları hidroksit tortuları oluşturabilmekte ve klorür bazlı komplekslerin oluşumu da gözlemlenebilmektedir (Yasakau ve diğerleri, 2006).

Taneler arası korozyon

Taneler arası korozyon metallerin tane sınırlarının seçici olarak çözündüğü ve gözle görünür sınır çizgilerinin oluştuğu lokalize bir korozyon türüdür. Bu tip korozyona tane sınırındaki safsızlıklar yol açar. Tane sınırındaki alaşım elementlerinden birinin alanda bulunmaması veya diğer elemente göre daha yüksek konsantrasyonda bulunması korozyonun gerçekleşmesine neden olur. Sonuç olarak, metal alaşımının mukavemeti ve sünekliğinde kayıp yaşanır. Taneler arası korozyon özellikle yüksek mukavemetli alüminyum alaşımlarda karşılaşılan bir korozyon türü olduğu için uçak yapılarında arızalara yol açtığı raporlanmıştır (Mills ve diğerleri, 2009). Bu tip korozyon genellikle hızlıdır ve metal alaşımın derinliklerine nüfus eder.

*Hidrojen kırılganlığı*

Hidrojen kırılganlığı, metal ve alaşımlara hidrojen atomlarının dahil olmasıyla meydana gelen korozyon türüdür. Hidrojen, korozyon reaksiyonlarının yan ürünlerinden veya başka katodik reaksiyonlar sonucunda ortamda oluşabilmektedir. Oluşan hidrojen atomları metal alaşım bünyesine girerek dislokasyon, tane sınırı ve boşluk gibi kafes kusurlarına neden olur. Bu durumda metal alaşım yapısı bozulur ve alaşım ciddi derecede kırılgan hale gelir (Halçın ve Koç,1998:2-24).

Yukarıda bahsedilen korozyon türlerine ek olarak alüminyum alaşımlarında pul pul dökülme korozyonu, gerilmeli korozyon çatlağı ve yorulmalı korozyon gibi korozyon türleride yaygın olarak gözlemlenebilmektedir (Mills ve diğerleri, 2009).

Bölüm 2.5 kapsamında alüminyum 2024T3 alaşımının sahip olduğu fiziksel ve mekanik özellikleri sayesinde havacılık endüstrisindeki öneminden ve yaygın kullanımından bahsedilmiştir. Bölüm 2.6 kapsamında ise 2024T3 tipi alüminyum alaşımların lokalize

korozyona karşı oldukça savunmasız olduğu gerekçeleri ile detaylandırılmıştır. Elde edinilen bilgiler ışığında 2024 tipi alüminyum alaşımlarının korozyona karşı korunmasında alınacak tedbirler başta havacılık endüstrisi olmak üzere sanayiye yönelik pek çok uygulama alanı için oldukça önemli bir yer tutmaktadır. Bu doğrultuda tez çalışmasında 2024T3 tipi alüminyum alaşımı ile çalışılmasına karar verilmiştir.

## 2.7. Korozyon Hızı

Korozyon hızı, bir metalin birim zamandaki çözünme miktarıdır. Başka bir tanımlamaya göre ise birim yüzey alanından birim zamanda ayrılan metalin kütlesidir. Korozyon hızı belirtilirken çeşitli birimler kullanılabilmektedir. Örneğin, bir $m^2$ yüzeyden bir gün içinde kaybolan metalin kütlesi 'gram/$m^2$.gün' olarak ifade edilir. Ancak, korozyon hızının metal kalınlığının bir yıl içerisindeki azalışı olarak ifade edilmesi daha pratik bir yaklaşım sağlamaktadır. Bu nedenle korozyon hız biriminin mm/yıl olarak ifade edilmesi daha yaygın bir kullanımdır. Bu formdaki korozyon hızı ifadesi "metal kalınlığındaki azalma" olarak tanımlanan "penetrasyon" ismi ile bilinmektedir. Korozyonun doğası gereği elektrokimyasal bir olay olduğu dikkate alındığında ise korozyon hızını akım yoğunluğu şeklinde ifade etmek mümkündür. Bu bağlamda, korozyon hızının belirlenmesine yönelik yapılan bilimsel araştırmalarda sıklıkla kullanılan korozyon hız birimi mA/$m^2$ veya μA/$cm^2$'dir (McCafferty, 2010:24)

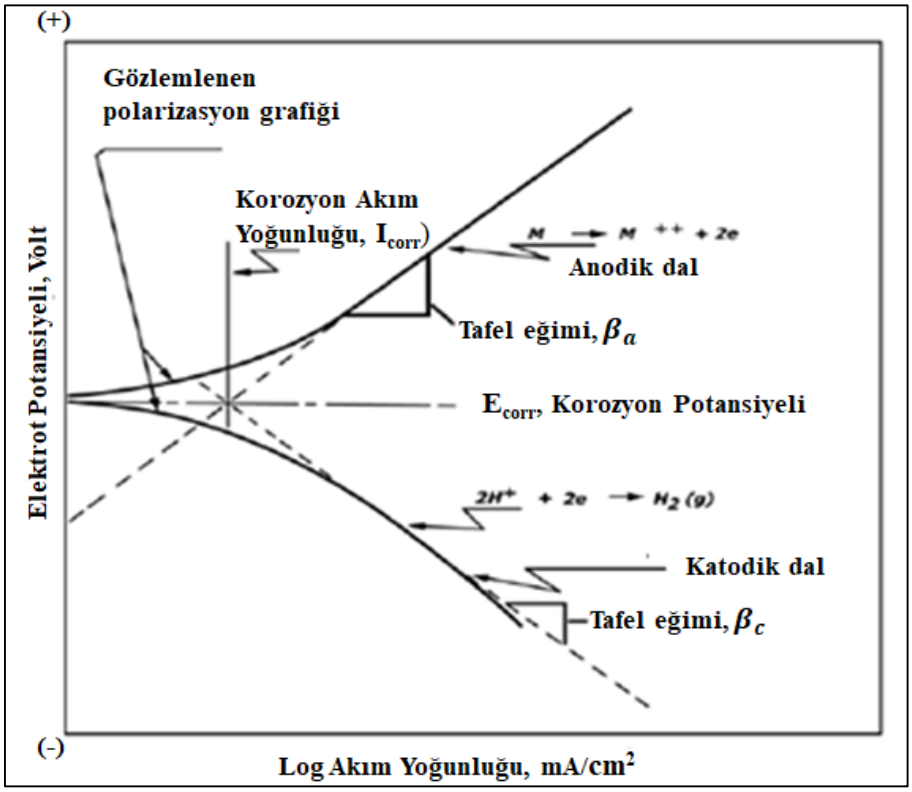
## 2.8. Korozyon Hızını Belirleme Yöntemleri

Bir sistemde korozyon mekanizmasının etkin bir şekilde araştırılması için ele alınan yöntem büyük önem taşımaktadır. Elektrokimyasal teknikler korozyon hızının kısa sürede tahmin edilmesini sağlar, ek olarak korozyon mekanizmasının anlaşılmasına yardımcı olabilmektedir (Xia ve diğerleri, 2022). Bu nedenle korozyon hızının belirlenmesine yönelik çalışmalarda elektrokimyasal yöntemler yaygın olarak kullanılmaktadır. Elektrokimyasal korozyon ölçme teknikleri yaygın olarak doğrusal akım (DC) ve alternatif akım (AC) şeklinde sınıflandırılmaktadır. Doğrusal akım teknikleri arasında Tafel ekstrapolasyon (TP) ve Lineer polarizasyon (LP) yöntemi yer alırken; alternatif akım yöntemi arasında elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yer almaktadır (Gerengi ve Kurtay, 2014).

Tafel ekstrapolasyon, lineer polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemlerinin detaylarına Bölüm 2.8.1, Bölüm 2.8.2 ve Bölüm 2.8.3'te yer verilmiştir.

### 2.8.1. Tafel ekstrapolasyon yöntemi

Tafel ekstrapolasyonu, belirli ve kontrollü koşullar altında elektrokimyasal bir hücrede korozyon akımı ve korozyon potansiyelini tahmin etmek için kullanılan matematiksel bir tekniktir. Tamamlanması uzun zaman alan geleneksel korozyon çalışmaları ile karşılaştırıldığında Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile daha kısa sürelerde sonuç elde etmek mümkündür. Bu yöntemde elektrokimyasal bir hücrede üretilen akım ile belirli bir metal veya alaşımının elektrot potansiyeli arasındaki ilişki Tafel grafikleri ile temsil edilir. Şekil 2.7'de anodik ve katodik polarizasyon eğrilerin yer aldığı örnek bir Tafel grafiği gösterilmektedir.




Şekil 2.7. Varsayımsal anodik ve katodik polarizasyon diyagramı (ASTM G3-14, 2019)

Tafel grafikleri genellikle yarı logaritmik grafiklerdir, yatay eksen mutlak akımın logaritması iken; dikey eksen elektrot potansiyelini gösterir. Bu yöntemde, korozyona uğrayan bir metal için anodik ve katodik eğrilerin elde edilmesi amaçlanır. Bu amaçla metal

yüzey anodik ve katodik olarak polarize edilir. Anodik polarizasyon elektrot potansiyelinin pozitif yönde yer değiştirmesi iken, katodik polarizasyon negatif yönde yer değiştirmesidir. Polarizasyon diyagramı oluşturulurken ilk ölçüm genellikle uygulanan akımın sıfır olduğu anda ölçülen korozyon potansiyeli ($E_{corr}$) değeridir (ASTM G3-14, 2019)

Şekil 2.7'de bir 'M' metali için katodik eğri üzerinde gerçekleşen indirgenme reaksiyonu ve anodik eğri üzerinde gerçekleşen metalin oksidasyon reaksiyonu sembolize edilmiştir. Bu iki reaksiyon dengede olduğu zaman net elektron akışı (elektrik akımı) oluşmaz. Bu sistemde, potansiyeli anodik bir bölgeye zorlamak için dış akım uygulanır ise anodik reaksiyon hızı artar. Böylece anodik ve katodik reaksiyon arasındaki denge bozulur ve elektronik devreden metal numuneye net bir akım akar. Uygulanan dış akım belirli bir değere ulaştıktan sonra polarizasyon eğrisinde belirgin bir kırılma görülür ve bu kırılma noktasından sonra lineer bir bölge başlar. Bu bölge, "Tafel bölgesi"; bu doğrunun eğimi ise "Tafel eğimi" olarak adlandırılır. Tafel bölgesindeki doğru, korozyon potansiyeline ekstrapole edilir ise, kesim noktası korozyon akım yoğunluğunu ($I_{corr}$) verir. Şekil 2.7'de anodik Tafel eğimi ($\beta_a$), katodik Tafel eğimi ($\beta_c$) ve korozyon akım yoğunluğu ($I_{corr}$) gösterilmiştir. Teorik olarak, anodik polarizasyon eğrileri Şekil 2.7'de gösterildiği gibi her zaman ideal bir biçim göstermez. Dolayısı ile katodik polarizasyon eğrisinde olduğu gibi lineer bir Tafel bölgesi oluşmaz. Çünkü, anadik reaksiyonlar çözünme reaksiyonudur ve bu nedenle anot yakınındaki çözelti özellikleri değişebilmektedir. Böyle bir durumda katodik eğrinin korozyon potansiyeline ekstrapole edilmesi ile $I_{corr}$ belirlenebilir (Uhlig ve Revie, 1985: 66,75).

### 2.8.2. Lineer polarizasyon yöntemi

Polarizasyon eğrileri, korozyon potansiyeli dolayında (genellikle ±10 mV civarında) uygulanan dış akım yoğunluğu ve aşırı gerilim arasında lineer değişim gösterir. Korozyon potansiyeli yakınında bir potansiyel-akım yoğunluğu grafiğinin eğimi olarak ifade edilen polarizasyon direnci ($R_p$), lineer polarizasyon yöntemi ile belirlenebilir. Polarizasyon direnci ($R_p$) Eşitlik 2.8 ile tanımlanır.

$$R_p = \left(\frac{\Delta E}{\Delta I}\right)_{\Delta E \to 0} \quad \text{.....(2.8)}$$

Burada,

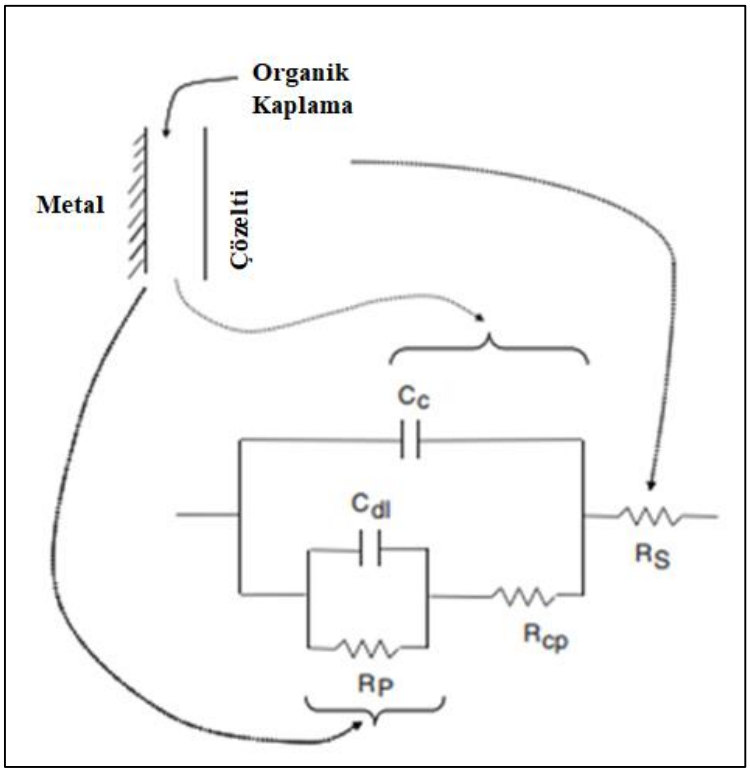
ΔE uygulanan potansiyelin korozyon potansiyeli etrafındaki değişimini, ΔI ise ortaya çıkan polarizasyon akımını ifade eder. Lineer polarizasyon yöntemi ile deneysel olarak belirlenen polarizasyon direnci korozyon hızının belirlenmesinde kullanılır. Bu amaçla Stern-Geary tarafından geliştirilen Eşitlik 2.9'da verilen denklemden yararlanılır.

$$R_P = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c) I_{corr}} \quad \text{.....(2.9)}$$

Eşitlik 2.9'da $I_{corr}$ korozyon akım yoğunluğunu, $\beta_a$ ve $\beta_c$ ise sırasıyla anodik ve katodik Tafel eğimini ifade eder (Roberge, 2019:528).

### 2.8.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

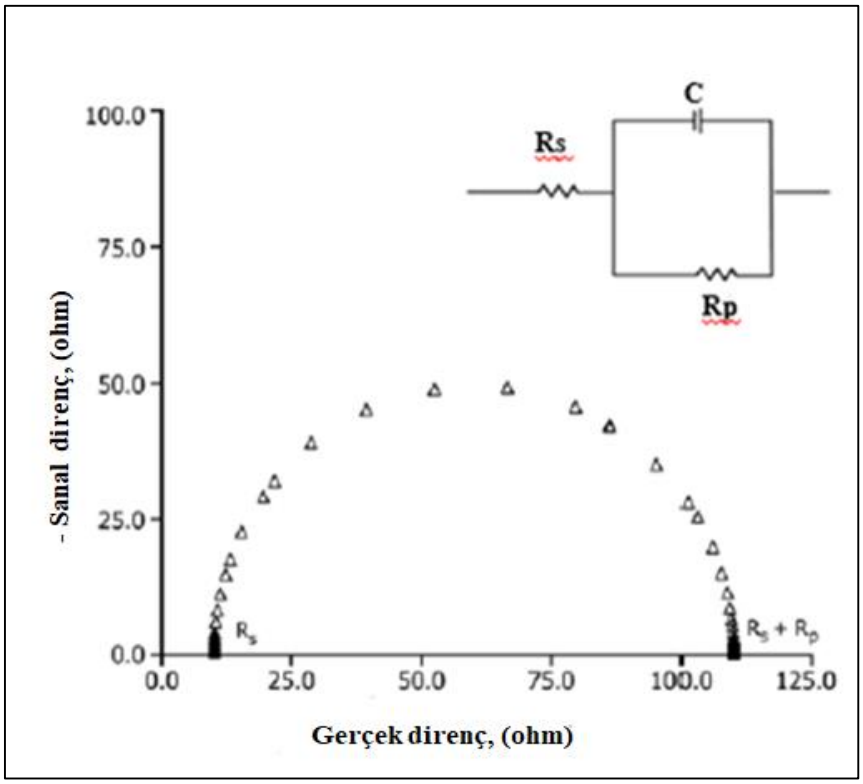
Alternatif akım empedans olarak da adlandırılan elektrokimyasal empedans spektroskopisi **(**EIS), koruyucu kaplama sistemlerinin korozyon önleyici performansının hızlandırılmış değerlendirmesine ve anlık korozyon hızı ölçümleri ile korozyon ilerlemesinin sürekli izlenmesine olanak sağlayan tahribatsız bir yöntemdir (Barranco, Feliu ve Feliu, 2004). EIS tekniği, polimer kaplı metal yüzeylerin korozif ortama maruz kalma sırasındaki değişimlerin değerlendirilmesinde ve metallerin korozyon davranışlarının analiz edilmesinde yaygın kullanılan bir yöntemdir (Mansfeld, 1995). Organik kaplamaların sulu ortamdaki dayanıklılığını değerlendirmek alternatif akım empedans yöntemlerinin en güçlü uygulama alanlarından biri olarak değerlendirilmektedir (Xia ve diğerleri, 2022). Alternatif akım yöntemlerinin bu bağlamdaki uygulamaları iki şekilde kullanılmıştır. Bunlardan ilki, organik kaplamaya su (veya iyon) girişini gözlemlemek şeklinde, ikincisi ise kaplama/substrat sistemi için eşdeğer devre modeli geliştirerek korozyon davranışını eşdeğer devre elemanlarının özellikleri ile ilişkilendirmek şeklindedir. Şekil 2.8'de polimer kaplı bir metalin modellenmesinde sıklıkla kullanılan eşdeğer devre gösterilmektedir.




Şekil 2.8. Metal bir substrat üzerinde organik bir kaplama için kullanılan eşdeğer devre modeli (McCafferty, 2010:432)

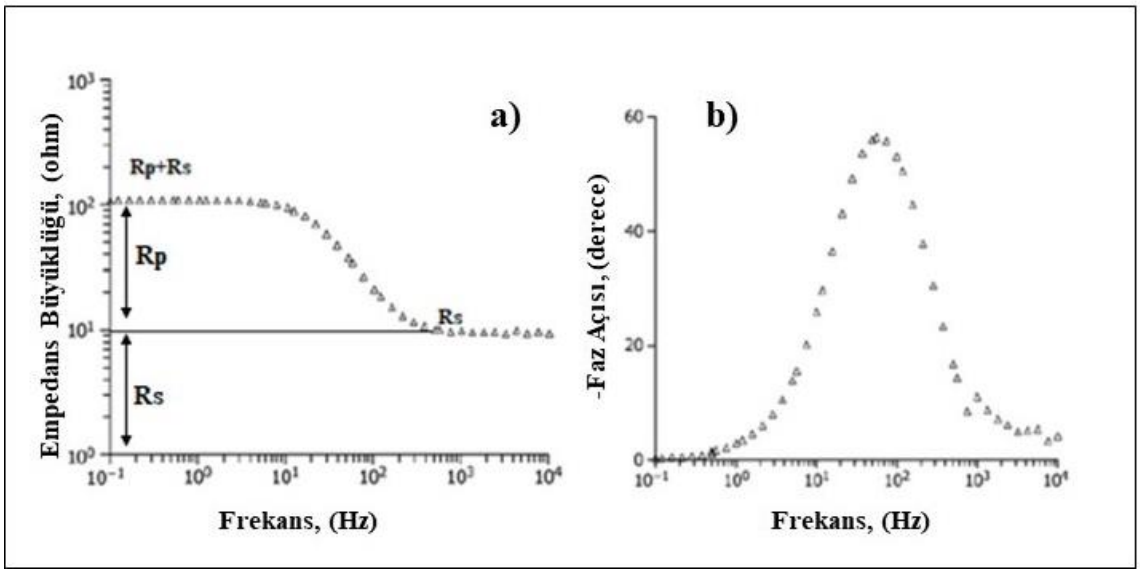
Şekil 2.8 üzerinde gösterilen eşdeğer devre elemanlarından $C_{cc}$, $C_{dl}$, $R_p$, $R_{cp}$ ve $R_s$ sırasıyla kaplama kapasitansını, metal/çözelti arayüzünde çift katmanlı kapasitansını, metal/çözelti arayüzünde polarizasyon direncini, kaplamanın gözenek direncini ve çözelti direncini ifade etmektedir.

EIS analizinde, verilerin çıkış formatı olarak genellikle Nyquist ve Bode grafikleri ile ifade edilir. Şekil 2.9'da örnek bir Nyquist grafiği ve modellenen eşdeğer devre gösterilmektedir.




Şekil 2.9. Örnek Nyquist grafiği ve modellenen eşdeğer devre modeli (ASTM G3-14, 2019)

Şekil 2.9'da gösterilen Nyquist çiziminde gösterildiği üzere empedansın gerçek bileşeni apsis (X) ekseninde, sanal bileşeni ise ordinat (Y) ekseninde çizilir. Orijinden uzaklaştıkça X ve Y eksenlerinin empedans bileşenlerinin büyüklüğü artar. Bode grafikleri ise iki farklı çizim formatı ile gösterilebilmektedir. Şekil 2.9 üzerinde belirtilen eşdeğer devre modeli için tipik iki farklı Bode grafiği Şekil 2.10'da gösterilmektedir.



Şekil 2.10. İki çeşit tipik Bode grafiği, a) bode, b) faz açısı (ASTM G3-14, 2019)

Şekil 2.10 (a)'da gösterilen Bode çizimde frekansın on tabanlı logaritması X ekseni üzerinde, empedans büyüklüğünün on tabanlı logaritması Y ekseni üzerinde çizilir. İkinci tip Bode çiziminde (Bkz. Şekil 2.10 (b)) frekansın on tabanlı logaritması apsis üzerinde negatif faz açısı ise ordinat üzerinde çizilir. Düşük frekans bölgesindeki empedans Eşitlik 2.10 ile, yüksek frekanslardaki empedans ise Eşitlik 2.11 ile ifade edilmektedir.

$$Z = R_s + R_p \quad \text{.....(2.10)}$$

$$Z = R_s \quad \text{.....(2.11)}$$

Burada, Z empedansı, $R_s$ çözelti direncini ve $R_p$ ise polarizasyon direncini göstermektedir. Bode grafiklerinin düşük frekans bölgeleri çeşitli organik kaplamaların korozyon davranışlarının karşılaştırılmasında kullanılmaktadır (Uhlig ve Revie, 1985:75,77).

## 2.9. Korozyonun Kontrolü ve Korozyondan Korunma Yöntemleri

Metal yüzeylerde korozyon olayının doğal ve kaçınılmaz bir süreç olduğundan Bölüm 2.1'de bahsedilmişti. Korozyonun kaçınılmaz bir süreç olduğu göz önünde bulundurulmakla birlikte metal yüzeylerin korozyondan korunması oldukça önem arz etmektedir. Endüstrilerde metalik yapıların hizmet ömrünün uzatılması, bakım ve onarım maliyetlerinden tasarruf sağlanması için etkili korozyon koruma yöntemleri uygulanmalıdır. Bu amaçla endüstrilerde metal yüzeyleri korozyondan korumak için çeşitli yaklaşımlar benimsenmiştir. Tasarım, malzeme seçimi, elektrokimyasal koruma yöntemleri (anodik ve katodik koruma), korozyon inhibitörlerinin ve kaplamaların kullanılması bu yaklaşımların temel bileşenleridir (Doruk, 1982: 133,149). Korozyondan kaynaklı kayıpların minumuma indirilmesi için en önemli yaklaşımlardan biri organik kaplamaların kullanılması olmuştur (Riaz, Nwaoha, Ashraf ve Laboratory, 2014). Bölüm 2.9.1'de organik kaplamalara ve alüminyum alaşımlarda kullanılan yüzey kaplamalarının anlatımına yer verilmiştir.

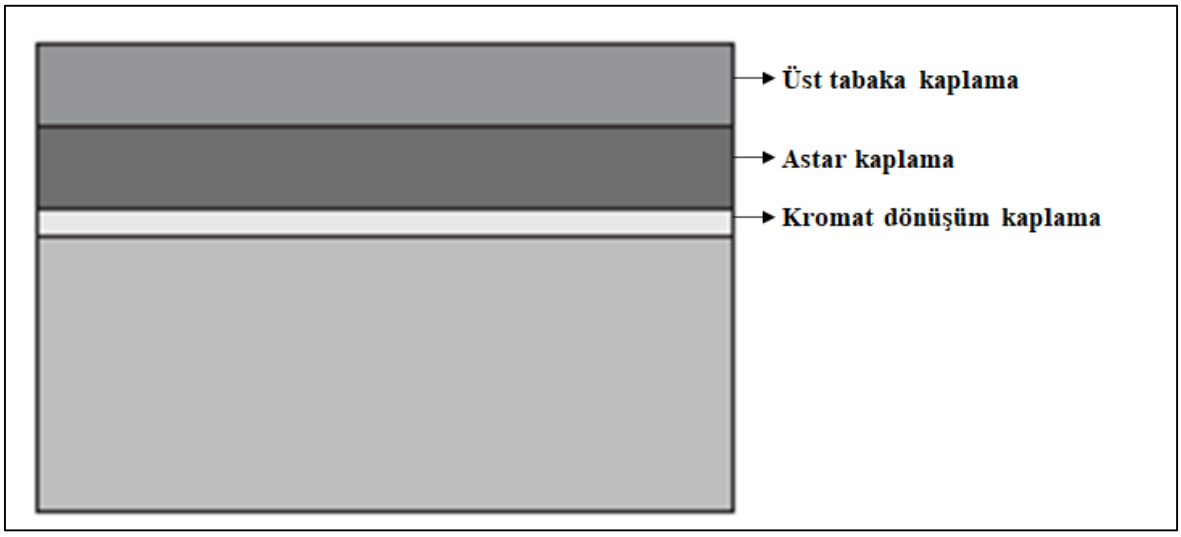
### 2.9.1. Organik kaplamalar

Metal ve alaşımları korozyondan korumak için kullanılan en yaygın ve etkili yöntemlerden biri yüzey kaplamaların kullanılmasıdır. Kaplama teknolojisindeki gelişmeler,

uygulanabilirlik, maliyet etkinliği, gelişmiş işlevsellik ve dayanıklık gibi özelliklere sahip olması, korozyonunun önlenmesinde kaplamaları uygun bir aday konumuna getirmektedir Etkili bir yüzey kaplaması zararlı dış etkilere karşı malzemenin korunmasını sağlayacaktır. Uygun bir kaplama sisteminin strese, darbelere ve çatlamalara karşı mekanik dayanıma sahip olması istenir. Kaplamaların hasar ve stres karşısında yeterli esneklik ve tokluğa sahip olması gerektiği gibi alt tabakalara iyi yapışması ve zorlu koşullara maruz kaldığında görünümünü koruması beklenir. Bu özelliklerinin yanı sıra, kaplama tasarımında çevre ile uyumlu sürdürülebilir kaplamaların geliştirilmesi oldukça önemli yer tutmaktadır (Montemor, 2014; Snihirova, Lamaka ve Montemor, 2016).

Korozyon önleyici kaplamalar korozyona karşı koruma mekanizmalarına göre adlandırılmakta ve sınıflandırılmaktadır. Kaplamaların temel koruyucu mekanizmasının bariyer koruması olduğu belirtilmekle birlikte katodik koruma ve anodik pasivizasyon gibi koruma mekanizmaları da mevcuttur. Bir kaplama sistemi tasarlanırken temel amaç korozyonun meydana gelmesine neden olan elektrokimyasal süreçleri yavaşlatmak ve/veya tamamen engellemek üzerinedir (Othman ve diğerleri, 2019).

Zorlu koşullarda metallerin korozyondan korunmasında çok katmanlı kaplama sistemine ihtiyaç duyulmaktadır ve genellikle üst kısımda organik kaplamalara yer verilmektedir (Hu, Zhang, Bu, Lin ve Song, 2012). Şekil 2.11'de havacılık endüstrisinde kullanılan alüminyum alaşımlı bir yüzeyde kullanılan koruyucu kaplama sistemi gösterilmektedir.




Şekil 2.11. Havacılık endüstrisinde kullanılan alüminyum alaşımları için koruyucu kaplama sistemi (Asmatulu, 2012)

Alüminyum alaşımlı yüzey için tipik bir kaplama sistemi genellikle üç ayrı katmandan oluşmaktadır. Şekil 2.11'de belirtildiği gibi metal yüzey ile ilk temas eden katman kromat dönüşüm kaplamasıdır. Bu katman yaklaşık 0,5-2 mikrometre kalınlığında oldukça ince bir tabakadır. İkinci katman olan astar kaplama korozyona karşı koruma sağlamak için tasarlanmış ve korozyon önleyici pigmentlerle birleştirilmiş tabakadır. Son kat ise alt tabakaları aşındırıcı kimyasallara karşı korumak için kaplanan üst tabaka kaplamalarıdır. Astar üzerine son kat uygulanarak olumsuz çevre koşullarına karşı ek bariyer korumasının sağlanması amaçlanır (Asmatulu, 2012). Üst katmanda genellikle poliüretan, polyester, poliamid, epoksi ve reçine gibi polimerik kaplama malzemeleri tercih edilmektedir. Ancak olumsuz çevre koşulları neticesinde polimerik kaplamalar fiziksel veya kimyasal olarak bozulur ve böylece zamanla koruyucu bariyer sistemi zarar görerek kaplama sistemi korozyona karşı savunmasız hale gelebilir (Grundmeier, Schmidt ve Stratmann, 2000). Bu nedenle alüminyum alaşımlarda kullanılan ve yukarıda bahsedilen kaplamalara korozyon önleyici pigmentler eklenmektedir. Amaç daha uzun süreli korozyon koruması sağlamaktır. Alüminyum alaşımlarda genellikle mükemmel korozyon önleyici özellikleri nedeniyle kromat bazlı pigmentler ve kromatça zengin yüzey işlemleri tercih edilmektedir. Ancak, kromat esaslı pigmentlerin çoğu tehlikeli madde sınıfına girmektedir aynı zamanda çevre ve insan sağlığı açısından tehdit oluşturmaktadır. "Kimyasalların kaydı, değerlendirmesi, izni ve kısıtlanmasını" öngören Avrupa birliği mevzuatları çerçevesinde uluslararası kuruluşlar çevre güvenliği ve insan sağlığını göz önünde bulundurarak krom bazlı bileşiklerin kullanımına kısıtlamalar getirmektedir (Umeron ve Solomon, 2019). Bu nedenle araştırmacılar hem endüstriyel talep ve gereklilikleri karşılayan hem de çevre dostu alternatif korozyon koruyucu kaplama sistemlerini tasarlamaya odaklanmıştır (Grundmeier ve diğerleri, 2000).

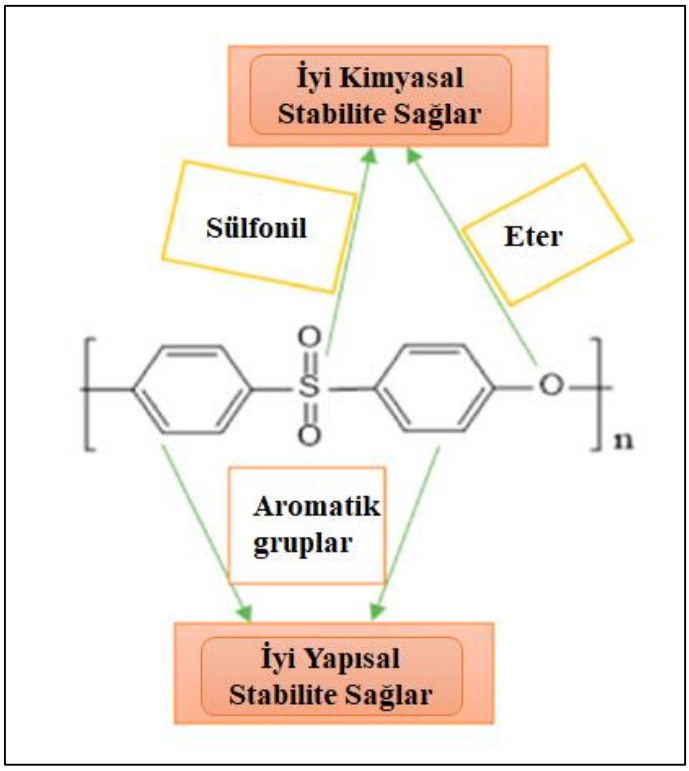
Kaplama tasarımında yaşanan ilerlemeler göz önünde bulundurulduğunda nanoteknoloji alanındaki gelişmeler sayesinde metal yüzeyi korozyona karşı koruyan polimer bazlı nanokompozit kaplamalar son yıllarda dikkat çekmektedir. Polimer/fulleren, polimer nanokil, polimer/karbon siyahı, polimer/grafen ve polimer/grafen oksit nanokompozitler metal yüzeylerde korozyon koruması için kullanılmıştır. Bu kapsamda metallerin korozyondan korunmasında hem iletken hemde iletken olmayan polimerlerin kullanıldığı görülmektedir. Polianilin, politiyofen, polipirol ve poliasetilen gibi iletken polimerler korozyon korumasına karşı değerli kabul edilmiş ve korozyon önleyici özellikleri araştırmacılar tarafından araştırılmıştır (Kausar, 2019). Epoksi reçineler, polivinilbütiral ve

poliüretan gibi iletken olmayan polimerlerinde korozyonun önlenmesinde metal yüzeylerde kullanımı mevcuttur (Ehsani, Heidari ve Sajedi, 2020).

Korozyonun önlenmesinde yaygın kullanılan polimerlerin yanı sıra çeşitli mühendislik polimerlerinin potansiyel uygulama alanlarını geliştirmenin önemli olduğu düşünülmektedir. Tez çalışması kapsamında polimer matris olarak tercih edilen polietersülfon önemli mekanik ve termal özelliklere sahip bir polimer türüdür. Ancak korozyonun önlenmesine yönelik kullanıldığı çalışmalar görece kısıtlıdır. Bu nedenle hem polietersülfon kaplamalar hem de polietersülfon bazlı nanokompozit kaplamaların yüzey özellikleri hakkında daha geniş bilgi edinilmesine ihtiyaç vardır. Ayrıca literatürde alüminyum 2024T3 alaşımı üzerinde polietersülfon bazlı kaplama ile ilgili bir çalışmaya bilindiği kadarıyla rastlanılmamıştır. Bu nedenle tez çalışması kapsamında alüminyum 2024T3 alaşımı üzerinde polietersülfon kaplama ve polietersülfon bazlı nanokompozit kaplama tasarımına odaklanılmıştır. Polietersülfona ait özellikler Bölüm 2.9.2'de yer verilmiştir.

### 2.9.2. Polietersülfon (PES)

Polietersülfon (PES) yüksek performanslı poliaril esaslı mühendislik polimerleri arasında yer almaktadır. PES amorf yapıda bir polimerdir. Termal olarak kararlı eter (-O), sülfonil (-$SO_2$-) ve tekrarlayan fenil gruplarından oluşur. Sülfonil grupları PES'e yüksek camsı geçiş sıcaklığı (yaklaşık 230˚C) sağlarken aynı zamanda aromatik halka yapıları ile birlikte büyük konjuge bir yapı oluşturur. PES polimerinin kimyasal yapısı Şekil 2.12'de gösterilmiştir.




Şekil 2.12. Polietersülfonun kimyasal yapısı (Tsehaye, Velizarov ve Van der Bruggen, 2018)

Şekil 2.12'de gösterildiği gibi PES yapısında bulunan sülfonil grupları eter grupları ile birlikte PES'e iyi bir kimyasal stabilite sağlar. Ek olarak sülfonil grupları PES'e iyi bir boyutsal stabilite ve görece hidrofobiklik özelliği kazandırır. Eter grupları ise PES'e esneklik ve elverişli darbe direnci sağlar. PES, 1.8 MPa basınç altında 200˚C sapma sıcaklığı (heat-deflection temperature) ve yaklaşık 180-220˚C işlem sıcaklığı gibi üstün termal özelliklere sahip bir termoplastiktir. PES'in kullanım süresinin 180˚C 'de 20 yıla kadar çıkabileceği raporlanmıştır (Zhang ve diğerleri, 2019). PES'in ayrıca düşük sünme, yüksek alev geciktiriciliği ve iyi elektriksel yalıtım özelliklerine sahip olduğu raporlanmıştır (Aurilia, Sorrentino, Sanguigno ve Iannace, 2010; Zhang ve diğerleri, 2020; Sugama, 2005).

Literatürde PES'in genellikle polimerik membran (ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon membranları vb.) üretiminde yaygın olarak kullanıldığı bildirilmektedir (Tsehaye ve diğerleri, 2018). Ancak PES sahip olduğu gelişmiş özellikler sayesinde tıbbı uygulama alanlarında, mikroelektronik endüstrisinde, makine endüstrisinde ve çevre mühendisliği alanlarında da tercih edilen bir polimerdir. Ayrıca literatürde PES'in büyük temas açısına sahip süperhidrofobik kaplamalarda matris olarak kullanılabileceği belirtilmektedir (Zhao ve diğerleri, 2019).

## 2.10. Grafen Türevli Polimer Nanokompozit Kaplamalar

Matris olarak bilinen ana fazda dağılan en az bir nano ölçekli fazdan oluşan heterojen malzemeler nanokompozit olarak adlandırılmaktadır. Nano boyutlu dolgu maddelerinin matris yapıya eklenmesiyle polimer nanokompozit malzemeler oluşur. Nanoteknoloji ve nanobilim alanındaki gelişmeler sayesinde çeşitli nano dolgu maddelerinin polimer matrise takviye edilmesi ile polimerlerin özelliklerini geliştirmek ve uygulama alanlarını arttırmak mümkün olmuştur (Sadfari ve Al-Haik, 2018; Mandal, Verna ve Patel, 2020). Makroskopik dolgu maddelerinin polimer matrise eklenmesi darbe direnci ve mukavemetini azaltma eğiliminde olup, kompozitlerin işlenebilirliğini olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Bu nedenle nano boyutlu dolgu maddelerinin kullanımı önemli avantajlar sağlar. Polimer nanokompozitlere düşük yüklemelerde (kütlece %5'ten az) nano yapıların eklenmesi ile kompozit malzemenin termomekanik ve elektriksel özelliklerinde önemli ölçüde iyileşme sağlandığı raporlanmıştır (Basheer, George, Siengchin ve Parameswaranpillai, 2020).

Nanomalzemeler dolgu maddesinin boyutu esas alınarak sıfır, bir, iki ve üç boyutlu olarak sınıflandırılmaktadır (Basheer ve diğerleri, 2020). Boyutlarına göre nanomalzemelerin sınıflandırılması aşağıda belirtilmiştir.

*Sıfır boyutlu nanomalzemeler (0D):* Üç boyutun tamamının nano aralıkta olduğu sıfır boyutlu malzemelerdir. Bunlar kuantum noktası, fullerenler gibi yapılardır.

*Tek boyutlu nanomalzemeler (1D)*: Bu sınıf, nano ölçekli bir boyut içeren malzemeleri içerir. Örneğin, karbon nanotüp.

*İki boyutlu nanomalzemeler (2D):* Boyutlarından ikisi nano ölçeğine denk gelen malzemeler iki boyutlu malzemelere dahil edilir. Örneğin, grafen.

*Üç boyutlu nanomalzemeler (3D):* Bu sınıf, nano ölçekte boyutsuz materyal içerir. Örneğin, elmas ve grafit.

Metal yüzeylere uygulanan polimer kaplamaların ortak özelliği fiziksel bir bariyer tabaka görevini üstlenmesi ve aşındırıcı kimyasalların metal yüzeye erişmesini engellemektir. Bununla birlikte polimer kaplamalar korozif ortama maruz kaldıklarında uzun süreli korozyon koruması sağlayamazlar. Çevresel etkileşimler sonucunda (güneş UV ışığı,

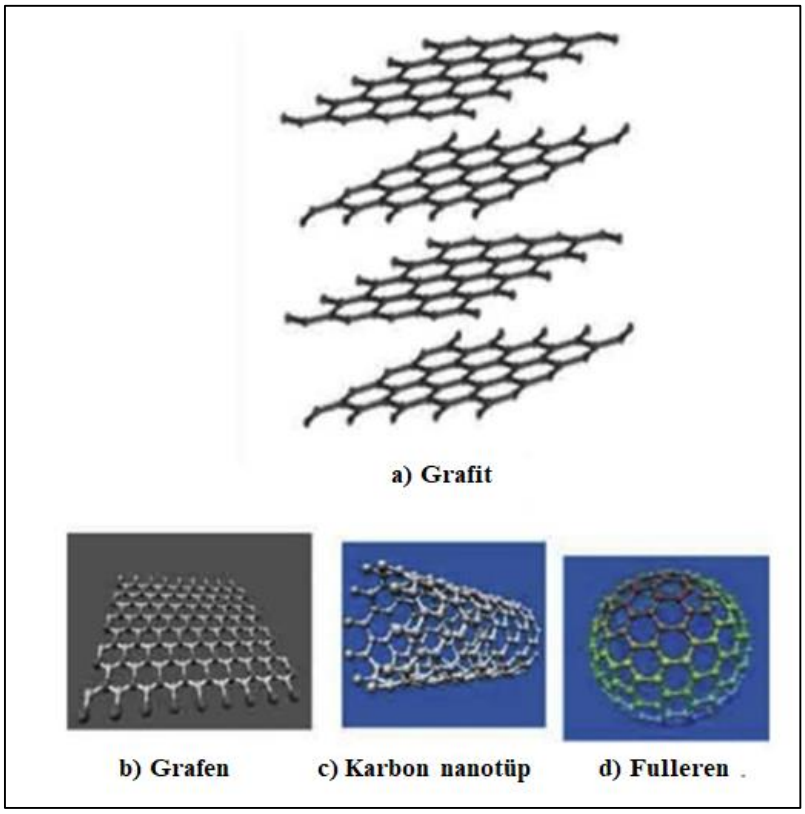
aşındırıcı ortamlar, asit yağmurları, ısı, nem vb.) polimerik kaplamaların gözenekliliği ve yüzey pürüzlülüğü artar. Böyle bir durumda polimer yapıda oluşan mikro gözeneklerden kaynaklı, metal yüzeyi koruyan kaplama, bariyer görevini etkin bir şekilde yapamaz ve korozif türlerin (su molekülleri ve klor iyonları vb.) kaplamalardan metal alt tabakaya geçişi için difüzyon yolu oluşturur. Daha önce bahsedildiği gibi mevcut durumda krom bazlı pigmentlerin kaplama yapısına eklenmesi ile metal yüzeyleri korozyona karşı korumak çözüm olarak görülse de çevre ve sağlık açısından barındırdığı tehlikeler araştırmacıları alternatif kaplama sistemleri tasarlamaya itmiştir.

Son yıllarda, polimer kaplamaların eksikliklerini gidermek, korozyona karşı koruma performanslarını ve koruyucu bariyer özelliklerini iyileştirmek için nano dolgu maddelerinin polimer matrise eklenmesi alternatif bir yol olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu bağlamda, araştırmacılar etkili korozyon koruma performansına sahip nanokompozit kaplama üretimi üzerine yoğunlaşmıştır. Bu alandaki çalışmalar, nanokompozit kaplama sistemlerinde özelliklerin nano dolgu malzemelerin morfolojisi, boyutları, en-boy oranları, kimyasal yapısı ve fonksiyonel grupları gibi özellikleri ile önemli derecede ilişkili olduğunu ortaya koymuştur (Kumar, Sharma ve Dixit, 2019).

Çeşitli morfolojiye sahip nanomalzemelerin korozyon direncini arttırabildiği raporlanmıştır. Ancak, iki boyutlu (2D) yapıya sahip nanomalzemeler sınıfına giren grafen, kaplamaların bariyer performanslarını iyileştirmek için özellikle dikkat çeken malzeme konumuna gelmiştir. Mevcut araştırmalarda da korozyon önleyici kaplama olarak grafen/polimer nanokompozitlerin kullanılmasına yönelik gittikçe artan bir eğilim vardır (Lawal, 2019).

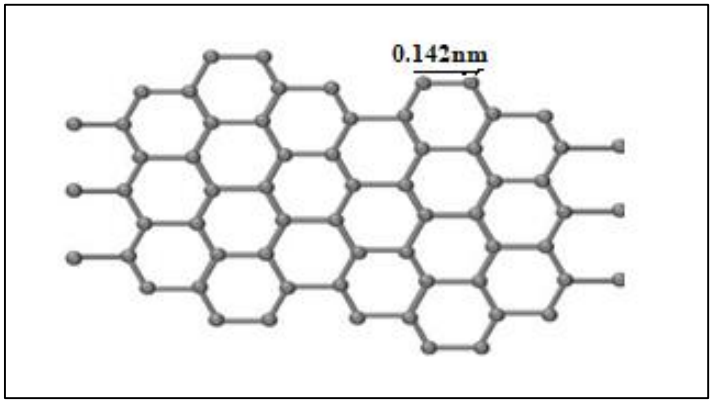
### 2.10.1. Grafen

Grafenin keşfi 2004 yılında Profesör Geim ve Manchester Üniversitesi'ndeki meslektaşları tarafından basit bir masa üstü deneyi ile keşfedilmesine dayanmaktadır. Grafen levhalar tek bir atom kalınlığında olup altıgen kafes içerisine yerleşmiştir. Grafen, karbonun bir allotropudur ve tüm grafit uygulamasının temel anahtarıdır (Wang ve diğerleri, 2019). Şekil 2.13'de karbon atomunun allotropları verilmiştir.




Şekil 2.13. Karbon allotropları: a) grafit (3D), b) grafen (2D), c) karbon nanotüp (1D), d) fulleren (0D) (Othman ve diğerleri, 2019)

Şekil 2.13'de görüldüğü üzere grafit çok sayıda grafen tabakasının üst üste istiflenmesi sonucu oluşan üç boyutlu (3D) karbon allotropu iken, karbon nanotüp grafen tabakaların yuvarlanmasıyla oluşan bir boyutlu (1D) karbon allotropudur. Sıfır boyutlu (0D) fulleren ise grafen tabakaların sarılmış hali ile oluşur. Grafen, karbon atomları arasında $sp^2$ hibritleşmesi yapar ve grafen yapısında bulunan karbon-karbon bağ uzunluğu Şekil 2.14'de gösterildiği gibi 0,142 nm'dir.



Şekil 2.14. Grafen yapısındaki petek örgüsünde bağlanmış karbon(C) atomları (C-C) bağları arası uzunluk (Phiri, Gane ve Maloney, 2017)

Grafenin yapısında bulunan her katmandaki karbon atomları arasındaki sigma bağları, grafene mükemmel mekanik özelikler sağlamaktadır. 130 GPa'lık (gigapaskal) gerilme mukavemeti grafeni en güçlü malzeme konumuna getirirken, grafenin Young's modülü 1 TPa (terapascal) ve son derece yüksek yüzey alanı ise 2630 $m^2/g$ olarak kaydedilmiştir. İki boyutlu altıgen kafes içerisindeki kendine has yapısı grafene ayrıca mükemmel termal ve ısıl iletkenlik sağlamaktadır (Böhm, 2014; Phiri ve diğerleri, 2017).

Bahsedilen tüm bu özelliklerinin yanı sıra kimyasal olarak inert yapısı ve gazlara karşı geçirimsiz olma özellikleri sebebiyle koruyucu kaplamaların bir bileşeni olarak grafenin kullanılması dikkat çekmektedir (Böhm, 2014). Korozyona dirençli kaplama tasarımında grafeni odağına alan çalışmaların iki temel uygulaması saf grafen kaplamalar ve grafen bazlı nanokompozit kaplamalar üzerinedir (Stankovich ve diğerleri, 2006; Othman ve diğerleri, 2019).

Grafenin özellikle mükemmel bariyer özelliklerine sahip olması korozyona dirençli kaplama tasarımında kullanılması için teşvik edici olsa da pratik uygulamalarda bazı dezavantajlı olduğu durumlar raporlanmıştır. Metal yüzeylerde kullanılan grafen kaplamaların korozyon direnci üzerinde etkili olan önemli parametrelerden biri grafenin iletkenliği olmuştur (Cui, Lim ve Huang, 2017). Teorik olarak, metal yüzey üzerinde kaplama malzemesi olarak kullanılan mükemmel yapıda tek katmanlı grafen, aşındırıcı kimyasalların metal yüzeyine erişmesini engelleyebilir. Ancak üretilen grafen filmler yapısında doğal veya fiziksel nedenlerle çok çeşitli atomik kusur (tane sınırları, boşluk ve çatlak vb.) barındırır. Literatürde, bu tür kusurların bulunduğu bölgelerde bariyer korumasının başarısız olduğu ve grafenin iletkenliğinin lokalize korozyon oluşumunu teşvik edici rol oynadığı bildirilmiştir (Ding ve diğerleri, 2018). Yani başka bir ifade ile grafenin iletkenliği kaplama kusurlarında metalin elektrokimyasal korozyonunu hızlandırıcı rol oynamıştır.

Saf grafen kaplamalar ile ilgili başka bir problem ise saf grafeni korozyon önleyici bir ajan olarak kaplama sistemine dahil etmenin zorluğudur. Çünkü saf grafen, geniş yüzey alanı ve güçlü Van der Waals etkileşimleri nedeniyle organik madde veya sulu çözeltilerde bir araya gelme (topaklanma) eğilimindedir. Aynı zamanda grafen, yapısında fonksiyonel grup barındırmadığı için kompozit kaplamalarda iyi dağılım gösteremez ve aglomerasyon sorunu

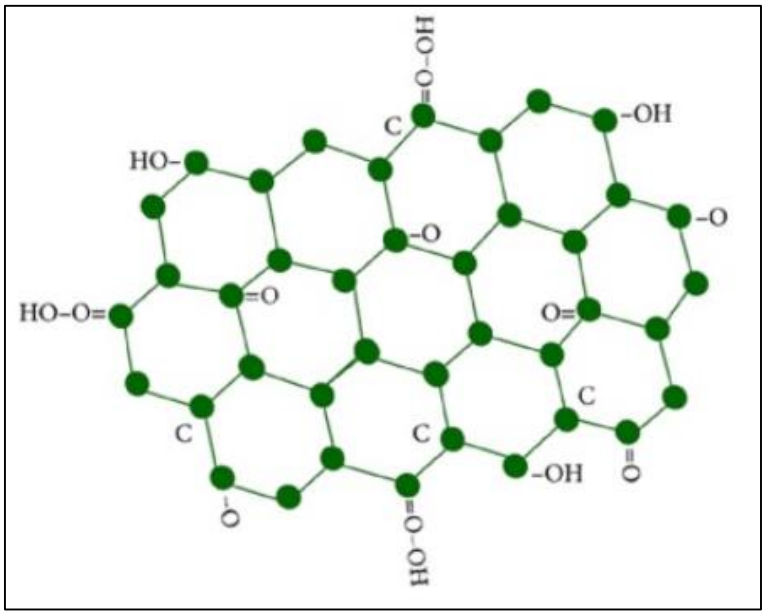
oluşur. Ayrıca, yüksek üretim maliyetleri başka uygulama alanlarında olduğu gibi korozyon önleyici olarak da grafenin kullanımını kısıtlamaktadır (Jena ve Philip, 2022).

Metal yüzeylerde saf grafen kaplamaların kullanılmasına yönelik yukarıda bahsedilen problemler neticesinde korozyona dirençli kaplama tasarımında grafen ve türevlerinin polimer matrise dahil edilmesi çalışmaların ikinci odak noktası olmuştur.

### 2.10.2. Grafen oksit (GO)

Grafen filmlerin korozyona karşı koruma performansını iyileştirmek için en güvenilir ve ümit verici çözüm yollarından biri polimer matrise dahil edilmeden önce işlevselleştirilmesi olmuştur. Grafen yüzey işlevselleştirme, temel olarak grafenin matris yapıda dağılma kabiliyetini arttırmak için uygulanmaktadır. Bu kapsamda, grafen temelli nanokompozit malzemelerin sentezlenmesinde pratik bir yaklaşım olarak grafen oksit (GO) kullanımı dikkat çekmektedir (Jena ve Philip, 2022). Çünkü, grafen oksit grafen ile kıyaslandığında nispeten daha düşük maliyetlidir ve grafen oksidin iyon geçirimsizliği, kimyasal ve termal kararlılık gibi özellikleri de korozyona dirençli kaplama tasarımında umut vadetmektedir.

Grafen oksit, tek katmanlı grafit oksitten oluşur. Grafit oksit, işlem görmemiş grafit ile karşılaştırıldığında, yapısında grafen oksit tabakalar barındırır. Bu tabakalar, kenarlarında ve bazal düzlenmelerinde fonksiyonel grupları (karbonil, karboksil ve hidroksil vb.) içerir (Sontakke, Tiwari ve Purkait, 2023). Grafen oksidin kenarlarına ve bazal düzlemine yerleşmiş fonksiyonel grupların gösterimine Şekil 2.15’de yer verilmiştir.




Şekil 2.15. Grafen oksit yapısı (Sontakke ve diğerleri, 2023)

Şekil 2.15'de görseli mevcut olan grafen oksidin yapısında bulunan mevcut fonksiyonel grupların varlığı grafen oksit tabakalarına hidrofilik özellik kazandırır. Grafen oksidin içerdiği fonksiyonel gruplar, Van der Waals etkileşimini değiştirir ve GO ile polimer matris arasındaki arayüzey bağını güçlendirir. Literatürde, GO'in yüzey enerjisinin 62,1 mJ/m$^2$, grafitin 54,8 mJ/m$^2$ ve grafenin 46,7 mJ/m$^2$ olduğu raporlanmıştır (Wang ve diğerleri, 2019). Grafit, grafen ve GO'in yüzey enerjileri karşılaştırıldığında, GO'in daha yüksek yüzey enerjisine sahip olduğu görülmektedir. Bu sebeple oluşan polimer/GO arayüzey etkileşimi genellikle polimer-grafit ve polimer-grafen arayüzey etkileşiminden daha güçlüdür. Böylece, grafen oksit su ve organik çözücüler içerisinde daha kolay dağılır. Ayrıca, bu fonksiyonel grupların varlığı grafen oksite işlevselleştirilme imkânı tanır ve nanokompozit uygulamaları için grafen oksidi tercih edilen malzeme konumuna getirir (Trivedi ve Rachchh, 2022).

Grafen oksit ile ilgili yukarıda bahsedilen avantajlar göz önünde bulundurulduğunda, tez çalışması kapsamında polimer nanokompozit kaplama üretiminde nano dolgu maddesi olarak kullanılmak üzere grafen oksit tercih edilmiştir. Grafen oksit sentez yöntemlerine Bölüm 2.12'de ayrıca yer verilmiştir.

## 2.11. Grafen Türevli Polimer Nanokompozit Kaplamaların Korozyon Önleyici Özelliklerine Etki Eden Faktörler

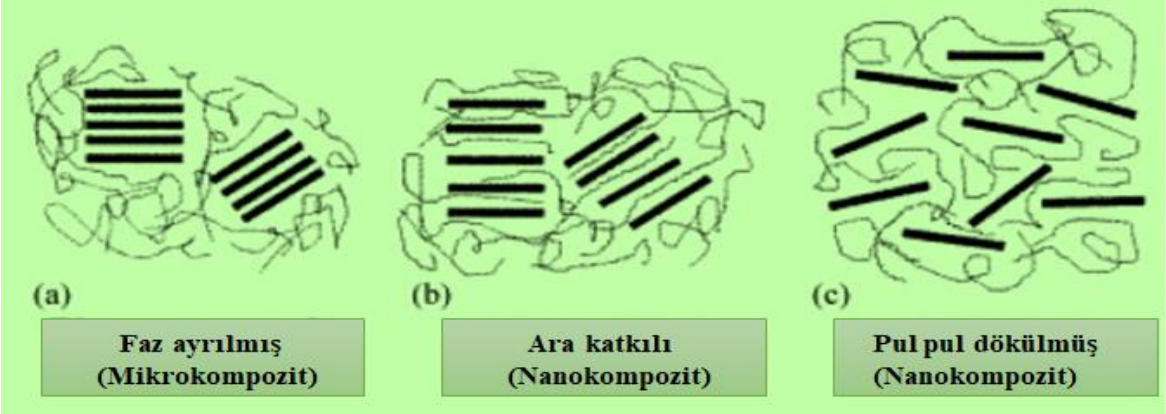
Grafen türevli polimer nanokompozit kaplamalarda, grafen ve türevlerinin polimer matriste dağılımı, dispersiyonu ve yönelimi korozyon önleyici özelliklerini etkileyen kritik parametrelerdir. Ayrıca, grafen ve türevlerinin işlevselleştirilmesi ve kaplamaların yüzey ıslanabilirlik özellikleri korozyona dirençli kaplama tasarımında dikkat edilmesi gereken önemli faktörler arasındadır.

Dağılım ve dispersiyon

Grafen ve türevi nano malzemelerin kaplama sistemine dahil edilmesi ve böylece su, oksijen ve klor gibi aşındırıcı türlerin metal yüzeye difüzyonuna karşı koruyucu bariyer oluşturması fikri bu alanda yapılan araştırmaların artmasına yol açmıştır. Ancak, korozyona dirençli nanokompozit kaplama tasarımını odağına alan çalışmalarda karşılaşılan en önemli sorunlardan biri nano malzemelerin polimer matris içerisindeki dağılım sorunudur.

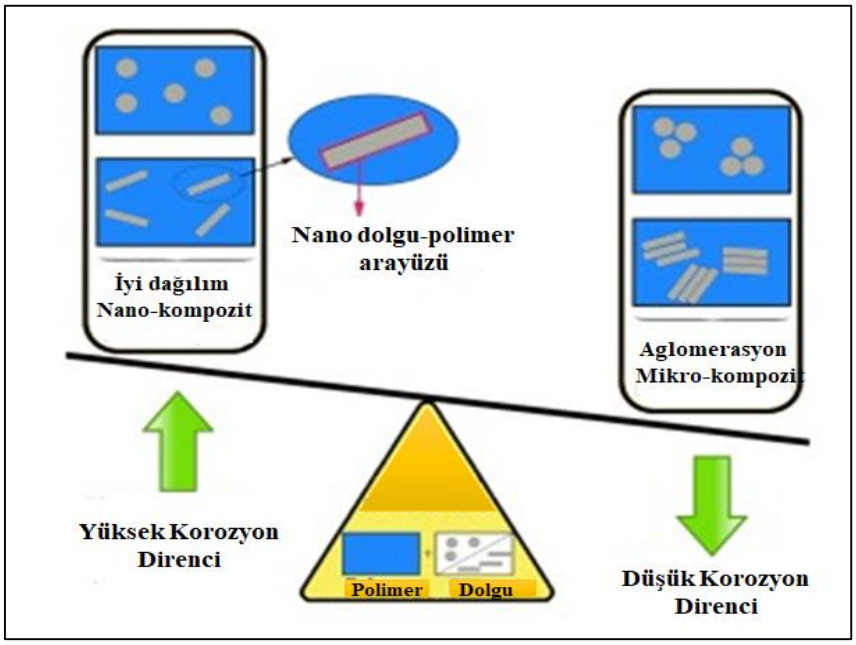
GO'in polimer matris içerisindeki dağılımı grafene göre daha etkin olmasına karşın, grafen oksit bazlı polimer nanokompozit kaplamaların hazırlanmasında da grafen oksidin zayıf dağılımı ve yüksek konsantrasyonlarda aglomerasyonu önemli bir sorundur. Bu nedenle, GO'in polimer matris içerisindeki kütle veya hacim fraksiyonu nanokompozit kaplamanın korozyon direnci gibi nihai özellikleri üzerinde oldukça önemli etkiye sahiptir. Polimer matrise yüksek oranlarda nano partikül eklendiğinde polimer matris ile nano partikül arasında güçlü bir bağlanma oluşmaz. Bu durumda kaplama yüzeyinde kusur ve gözenekler oluşabilir. Bu kusurlar, korozif türlerin kaplama/metal arayüzeyine nüfus etmesini kolaylaştırıcı rol oynar. Kusur içeren ve tekdüze olmayan bir kaplama sistemi özellikle delaminasyon olarak bilinen yüzey hasar durumu meydana geldiğinde korozyona karşı koruma görevini yerine getiremez (Cui ve diğerleri, 2019).

Grafen ve türevleri polimerik kompozitlerde üç farklı yapıda dağılım gösterirler. Bunlar, faz ayrılmış (phase separated), interkalasyonlu (intercalated) ve pul pul dökülmüş (exfoliated) şeklindedir. Grafen ve türevlerinin polimer matris içerisine dağılımını gösteren üç faz durumu Şekil 2.16'da gösterilmektedir.




Şekil 2.16. Grafen türevli nanopartiküllerin polimer matris içerisine dağılımını gösteren üç morfolojik durumunun şematik gösterimi: (a) faz ayrılmış (b) interkalasyonlu (c) pul pul dökülmüş (Phiri ve diğerleri, 2017)

Polimer matris içerisinde pul pul dökülmüş formdaki grafen türevi nano malzemenin varlığı (Bkz. Şekil 2.16 (c)) nanokompozit kaplamanın korozyona karşı koruyucu bariyer görevi görmesi için ideal durumdur. Çünkü bu formdaki (pul pul dökülmüş) grafen türevli malzeme, polimer matris ile mümkün olan en etkili ara yüzey etkileşimine sahiptir. Nano dolgu malzemelerinin polimer matris içindeki dağılım kalitesinin koruyucu korozyon performansı üzerine önemini temsil eden şematik gösterim ayrıca Şekil 2.17'de verilmiştir.




Şekil 2.17. Nano malzemelerin polimer matris içindeki dağılım kalitesinin koruyucu korozyon performansı üzerine önemini temsil eden şematik gösterim (Pourhashem ve diğerleri, 2020)

Şekil 2.17'de gösterildiği gibi ancak polimer matriste iyi dağılım göstermiş nano dolgu malzemeleri ile korozyona dirençli nano kaplamalar hazırlanabilir. Aglomere olmuş nano dolgu malzemeleri kaplamaların korozyon direnci üzerinde olumsuz etki gösterir.

Grafen türevli nano malzemelerin polimer matriste iyi dağılımını etkileyen önemli parametrelerden biri uygulanan dispersiyon tekniğidir. Mekanik karıştırma, sonikasyon gibi fiziksel dispersiyon yöntemleri olduğu gibi kovalent ve kovalent olmayan modifikasyon gibi kimyasal modifikasyonu baz alan yöntemler dispersiyon etkinliğini arttırabilir (Pourhashem ve diğerleri, 2020).

Yüzey işlevselleştirme

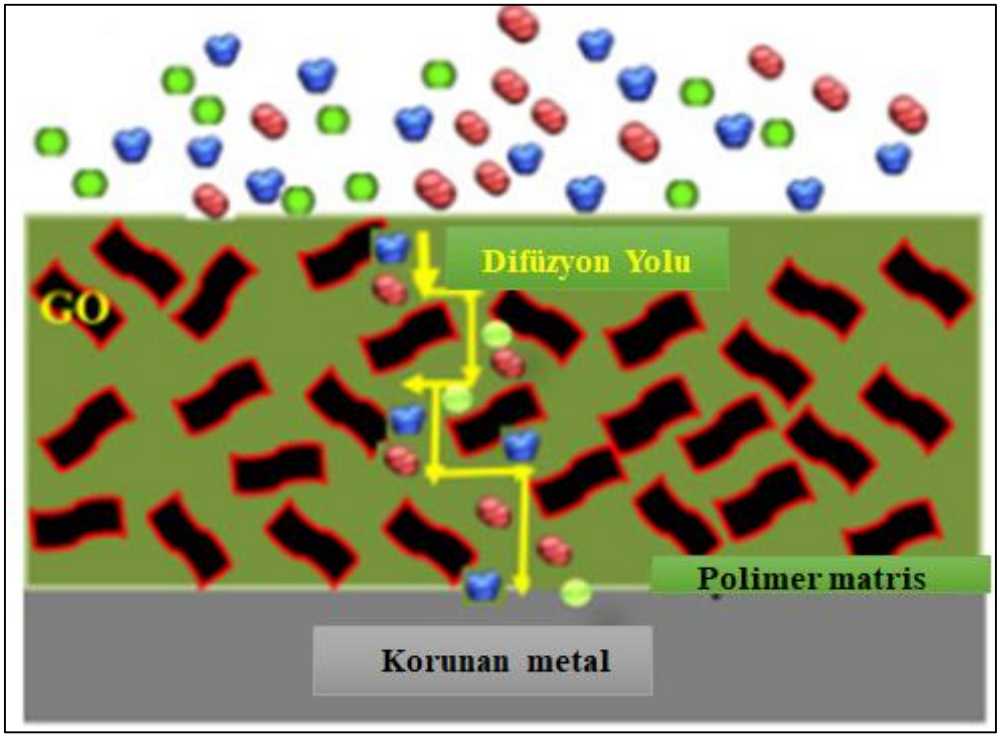
Grafen ve türevi malzemelerin polimer matris içerisindeki dağılımını iyileştirmek ve aglomerasyon sorunun üstesinden gelmek için kullanılan en yaygın tekniklerden biri modifikasyon yolu ile yüzey kimyasını değiştirmektir. İşlevselleştirme olarak da bilinen bu teknik ile yapıya yeni spesifik gruplar eklenmektedir. Literatürde grafen ve türevi malzemelerin modifikasyonunda, özelliklede yapısında fonksiyonel gruplar barındıran grafen oksidin modifikasyonunda, silan ajanlarının oldukça yaygın kullanıldığı belirtilmektedir (Ollik ve Lieder, 2020). Modifikasyon işleminde silan ajanlarında yer alan silan molekülü hidrolize olur ve aktif Si-OH yapısı oluşur. Oluşan Si-OH yapısı grafen oksit yapısında yer alan hidroksil, epoksi ve karboksil gibi gruplar ile reaksiyona girer. Ayrıca silan molekülü üzerinde bulunan amin gibi fonksiyonel gruplar, başka modifikasyon işlemleri içinde aktif bölge sağlamaktadır. Yaygın kullanılan silan ajanlarına 3-aminopropiltrietoksisilan (APTES) ve (3-glisidiloksipropil) trimetoksisilan (GPTMS) örnek olarak verilebilir (Kumar, Bashir, Ramesh ve Ramesh, 2021).

İlgili literatürde grafen ve türevi malzemelerin kullanıldığı korozyona karşı dirençli kaplamaların üretiminde silan ajanı olarak APTES'in kullanıldığı ve korozyon koruyucu özelliklerde iyileşme sağlandığı raporlanmıştır. Bu nedenle tez çalışması kapsamında polimerik nanokompozit kaplama sisteminde nano dolgu maddesi olarak sentezlenecek olan grafen oksit APTES ile modifiye edilecektir. APTES ile modifiye edilmiş grafen oksit (fGO) polimer matrise eklenecek ve korozyona karşı koruma performansı alüminyum 2024T3 alaşımı üzerinde değerlendirilecektir.

Yönelim

Grafen türevli polimer nanokompozit kaplamaların korozyon önleyici özelliklerine etki eden parametrelerden biride, grafen ve türevlerinin polimer matriste yönelimidir. Grafen ve türevlerinin polimer matriste yöneliminin korozyona dirençli kaplama tasarımında öneminin anlaşılması için öncelikle korozyon koruma mekanizmasının anlaşılması gerektiği düşünülmektedir. Bu nedenle yönelim başlığı altında öncelikle grafen ve türevlerinin korozyon koruma mekanizması detaylandırılmıştır.

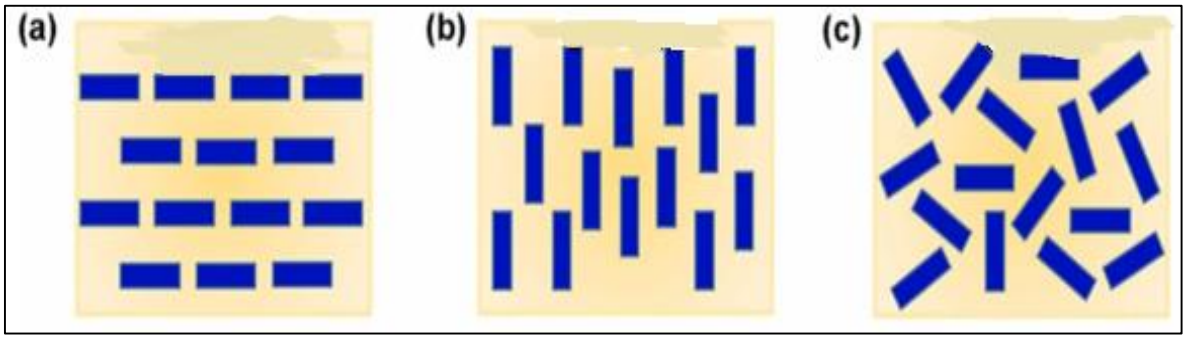
Korozyon önleyici olarak grafen türevli nanokompozit kaplamaların tercih edilmesinin en önemli nedenlerinden biri koruyucu bariyer özelliklerini kullanmaktır. Grafen ve türevleri aşındırıcı türlerin difüzyonuna karşı bariyer görevi görürken korozyon önleme mekanizması "dolambaçlı yol etkisi" (torturous path effect) ile tanımlanmıştır (Othman ve diğerleri, 2019). Şekil 2.18'de grafen türevli nano kompozit kaplama sisteminin korozyon önleme mekanizması gösterilmektedir.




Şekil 2.18. Grafen türevli polimer nanokompozit kaplama sisteminin korozyon önleme mekanizmasının şematik gösterimi (Jena ve Philip, 2022)

Teorik olarak, metal yüzey üzerine kaplanan grafen türevli polimer nanokompozit kaplama sisteminde grafen ve türevleri Şekil 2.18'de temsil edildiği gibi kıvrımlı yollar oluşturarak

aşındırıcı türlerin difüzyon yolunu uzatır (Idumah, 2021) Böylece bu aşındırıcı türelerin metal alt tabakaya erişimi zorlaşır. Araştırmacılar grafen türevli nanokompozit kaplamaların korozyon önleme mekanizmasını açıklayabilmek için çeşitli teori ve öngörü modelleri geliştirmiştir. Bu öngörü modellerinin odak noktası kıvrımlı yolların oluşum mekanizmasını anlamlandırmak üzerine olmuştur. Bu bağlamda, literatürde grafen türevli nanokompozit kaplamaların korozyon direnci üzerinde polimer matristeki dağılımının yanı sıra polimer matriste yöneliminin de oldukça önemli yer tuttuğu vurgulanmıştır (Zhang, Yu, Yang, Cui ve Li, 2021). Çünkü, grafen türevli bir nano malzemenin polimer matris içerisindeki yönelimi kontrol edilebilirse, en uzun difüzyon yol uzunluğunu sağlamak mümkün olabilecektir. Geliştirilen öngörü modelleri kapsamında, grafen ve türevlerinin polimer matriste paralel, dikey ve rastgele olmak üzere üç çeşit yöneliminin olduğu raporlanmıştır (Ren, Cui, Liu ve Wang, 2022). Grafen ve türevlerinin polimer matriste üç çeşit yöneliminin temsili gösterimi Şekil 2.19'de gösterilmektedir.



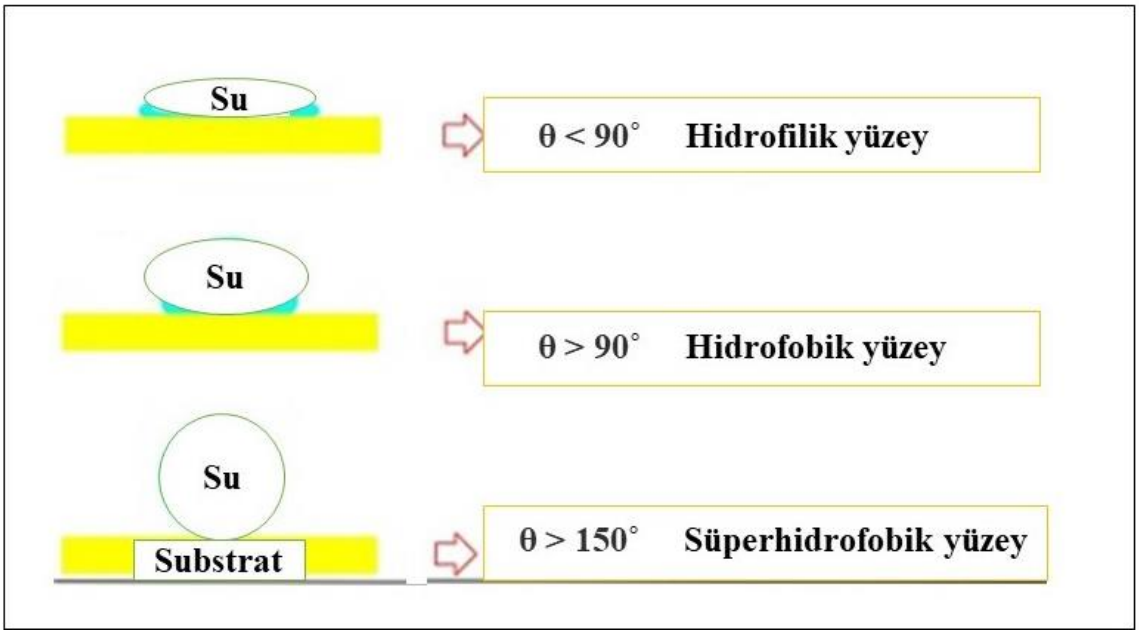

Şekil 2.19. Grafen ve türevlerinin polimer matriste üç çeşit yöneliminin temsili gösterimi, a) yatay yönelim, b) dikey yönelim, c) rastgele yönelim (Ren ve diğerleri, 2022)

Öngörü modellerine göre, grafen ve türevlerinin polimer matriste dikey yönelimi (Şekil 2. 19 (b)) aşındırıcı türlerin difüzyonunu engelleyemezken, yatay ve rastgele yönelim (Şekil 2.19 (a) ve Şekil 2.19 (c)) ile koruyucu bariyer özellikleri geliştirilebilir. Özellikle yatay yönelim ile difüzyon yolunun kıvrımlılığı maksimize edilebilir ve koruyucu bariyer özelliklerde önemli iyileşmeler gözlemlenebilir. Ancak, grafen ve türevlerinin polimer matriste istenilen yöneliminin sağlanması için uygun bir yöntem olmadığı ve çok çeşitli kompleks aşındırıcı ortamlarda grafen türevli nanokompozit kaplamaların korozyon önleyici mekanizmasının net olmadığı ayrıca raporlanmıştır (Zhang ve diğerleri, 2021).

Yüzey ıslanabilirliği

Korozyona dirençli grafen türevli polimer nanokompozit kaplama tasarımında dikkat edilen parametrelerden biride kaplamaların hidrofilik/hidrofobik özelliklerinin araştırılması olmuştur. Bu kapsamda, nanokompozit kaplamaların korozyon direncini arttırmak için hidrofobik ve süperhidrofobik yüzey inşası amaçlanmıştır. Çünkü, polimer matris içerisinde iyi dağılım özelliğine sahip grafen türevli malzeme korozif türler için bariyer görevi üstlenirken, aynı zamanda hidrofobik bir yüzey aşındırıcı ortamın polimer matrise nüfuz etmesini daha fazla engelleyerek kaplamanın koruyucu bariyer özelliklerini iyileştirebilir. Bu nedenle, temas açısı yöntemi polimer nanokompozit kaplamaların yüzey ıslanabilirlik özelliklerini (hidrofilik/hidrofobik/süperhidrofobik) karakterize etmek için sıklıkla kullanılmıştır.

Temas açısı, sıvı-buhar arayüzünün katı bir yüzey ile buluştuğu denge açısı olarak tanımlanmaktadır. Temas açısı genellikle düz bir katı yüzey üzerinde sıvı damlacığı ile gösterilir (Vazirinasab, Jafari ve Momen, 2018). Böylece ilgili malzemenin suyu itme eğilimi (hidrofobikliği) ve su için afinitesi (hidrofilikliği) tanımlanabilir. Bir malzemenin su temas açı değerine (θ) göre yüzey ıslatma davranışlarının sınıflandırılması Şekil 2.20'de gösterilmektedir.




Şekil 2.20. Hidrofilik, hidrofobik ve süperhidrofobik yüzeylerin şematik gösterimi (Kumar ve diğerleri, 2022)

Şekil 2.20'de gösterildiği gibi su temas açısı 90°'den küçükse katı yüzey hidrofilik, 90°'den büyükse hidrofobik ve 150°'den büyük ise süperhidrofobik olarak tanımlanır. Süperhidrofilik bir yüzeyde ise temas açı değeri 10°'den küçüktür. Hidrofilik bir yüzeyde su damlası malzeme gözeneklerine girer ve mümkün olduğu kadar geniş bir yüzeyi ıslatır. Hidrofobik yüzeyde su damlası yüzey tarafından itilir ve küresele yakın bir görünüm oluşturur. Süperhidrofobik yüzeyde ise katı yüzeyin neredeyse hiç ıslanmama durumu söz konusudur.

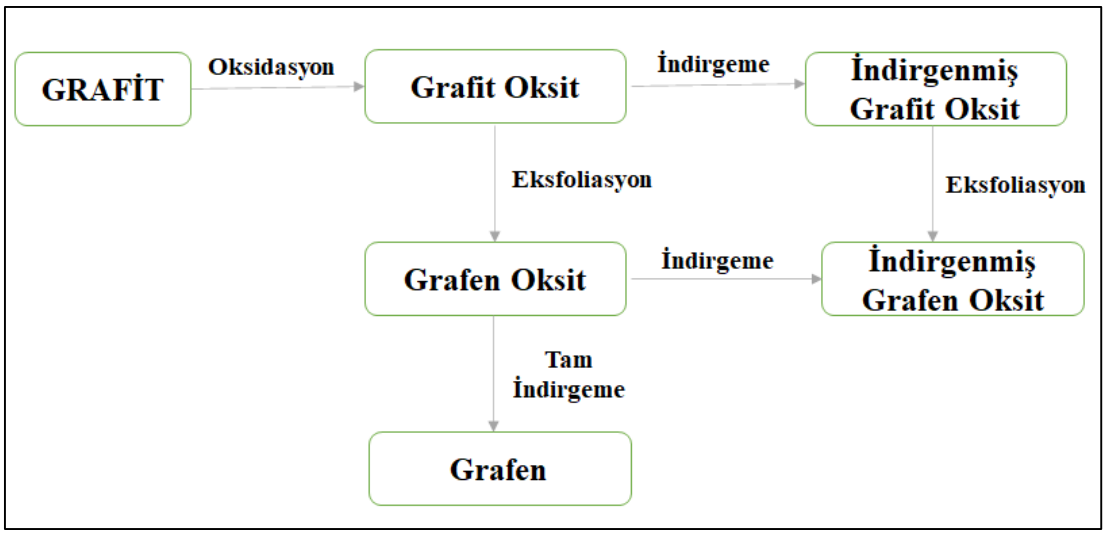
Korozyona dirençli nanokompozit kaplama tasarımında grafen ve türevlerini polimer matrise dahil eden çalışmalarda spesifik olarak süperhidrofobik kaplamaların üretimi dikkat çekmektedir. Süperhidrofobik bir kaplamada su molekülleri yüzey tarafından itileceği için metal alt tabakaya ulaşamaz. Böyle bir kaplama sistemi ile aynı zamanda korozif iyonların hareketi de engellenmiş olacaktır. Grafen türevli hidrofobik ve/veya süperhidrofobik kaplamaların üretiminde özellikle grafen oksit öncü malzeme olarak değerlendirilmektedir. Grafen oksit yapısındaki oksijen içeren fonksiyonel gruplar nedeniyle hidrofilik davranış sergiler. Ancak, yapısında bulunan bu fonksiyonel gruplar sayesinde aynı zamanda yüzey işlevselleştirilmesi kolaylaşır ve yüzey ıslanabilirlik özellikleri önemli derecede değiştirilebilir (Vazirinasab ve diğerleri, 2018). Böylece temas açı değeri daha yüksek olan korozyona direnci iyileştirilmiş hidrofobik veya süperhidrofobik kaplamalar üretilebilir.

Yukarıda bahsedilen faktörlere ek olarak grafen ve türevlerinin boyutu, elektriksel iletkenliği ve kaplama tasarımında kullanılacak olan polimerin yüzey özellikleri kaplamaların korozyona karşı koruma performansı üzerinde etkili olan diğer önemli parametrelerdir.

Grafen temelli polimer nanokompozit kaplamaların korozyon koruma performansları üzerine etki eden parametreler grafen ve türevlerinin sentezi ve kaplamaların hazırlanma yöntemleri ile doğrudan ilişkilidir. Bu nedenle Bölüm 2.12 kapsamında polimerik nanokompozitler için grafen ve türevlerinin sentez yöntemlerinden ve Bölüm 2.13 kapsamında ise nanokompozit kaplamaların hazırlanma yöntemlerinden bahsedilmiştir.

## 2.12. Polimer Nanokompozitler için Grafen ve Türevlerinin Sentezi

Grafen ve türevlerinin sentezi için uygulanan iki temel yaklaşım "aşağıdan yukarıya" ve "yukarıdan aşağıya" yöntemleri kapsamaktadır. Aşağıdan yukarıya üretim yaklaşımı kimyasal buhar biriktirme (CVD) ve epitaksiyel büyüme (grafenin silisyum karbür üzerine büyütülmesi) gibi zaman alıcı ve ölçeklendirilmesi zor sentez yöntemlerini içerir. Bu nedenle özellikle nanokompozit malzemelerde kullanılmak üzere grafen ve türevlerinin (grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit vb.) sentezi için yukarıdan aşağıya üretim yaklaşımı benimsenmiştir (Kumar ve diğerleri, 2021). Grafen ve türevlerinin yukarıdan aşağıya üretim yaklaşımı ile elde edilme biçimleri Şekil 2.21'de yer alan akış şemasında özetlenmiştir.




Şekil 2.21. Ham grafitten grafen ve türevlerinin "yukarıdan aşağıya" yaklaşım ile elde edilme biçimleri (Kumar ve diğerleri, 2021)

Şekil 2.21'den görüldüğü üzere grafit oksit, güçlü oksitleyici ajanlar kullanılarak grafitin oksidasyonundan üretilirken, grafen oksit çeşitli yöntemler kullanılarak grafit oksidin pul pul dökülmesi ile sentezlenir. İndirgenmiş grafen oksit (rGO) ise indirgeme işleminden sonra oksijen içeriğinin önemli ölçüde azaltıldığı grafen türevi malzemedir. Grafen, yukardan aşağı yaklaşımda ancak grafen oksidin tamamen indirgenmesi ile üretilebilir.

### 2.12.1. Grafen oksit sentezi

Grafen oksit sentezinin grafitin oksidasyonuna dayandığı Şekil 2.21'de görülmektedir. Bu kapsamda grafitten grafit oksit eldesi için çeşitli sentez yaklaşımları uygulanmıştır. Bu

yaklaşımlardan en temel olanları Brodie, Staudenmaier, Hummers ve Offeman'a atfedilir. Brodie, Staudenmaier, Hummers ve Offeman'a ait üretim metodolojileri birbirlerinin devamı niteliğinde olup zamanla geliştirilmiş ve çeşitli uyarlamalar yapılmıştır (Smith, LaChance, Zeng, Liu ve Sun, 2019). Çizelge 2.3'te grafit oksit sentezinde kullanılan yöntemlere ve özelliklerine yer verilmiştir.

Çizelge 2.3. Grafit oksit sentez yöntemleri (Othman ve diğerleri, 2019)

| Yöntem | Oksidanlar | Çözücü | Oksidasyon süresi |
|---|---|---|---|
| Brodie | $KClO_3$ | $HNO_3$ | 3-4 gün |
| Modifiye Brodie | $NaClO_3$ | $HNO_3$ | 1-2 gün |
| Staudenmaier | $KClO_3$ | $HNO_3$<br>$H_2SO_4$ | 4 gün |
| Hummers | $NaNO_3$<br>$KMnO_4$ | $H_2SO_4$ | 1 saat |
| Modifiye Hummers | $K_2S_2O_8$<br>$P_2O_5$<br>$KMnO_4$ | $H_2SO_4$ | 8 saat |
| | $KMnO_4$ | $H_2SO_4$<br>$H_3PO_4$ | 19 saat |

Grafit oksit sentez yöntemlerinden biri olan ve Brodie tarafından geliştirilen yöntem grafit ve nitrik asit ($HNO_3$) karışımının potasyum klorat ($KClO_3$) ile oksitlenmesine dayanır. Bu yöntemde oksidasyon süresi yaklaşık 3-4 gün sürmektedir. Modifiye Brodie yönteminde oksidasyon ajanı olarak sodyum klorat ($NaClO_3$) kullanılmıştır ve görece oksidasyon süresinde (1-2 gün) iyileşme sağlanmıştır. Staudenmaier'de yönteminde oksitleyici ajan olarak potasyum kloratı kullanmış fakat grafit ve nitrik asit karışımının asitliğini değiştirerek Brodie'nin çalışmalarını genişletmiştir. Ancak grafit oksit sentezinde kullanılan bu yöntemlerin iki önemli dezavantajı bulunmaktadır. Birincisi, oksidasyon süresinin uzun olması, ikincisi ise potasyum klorat ve sodyum klorat oksidanlarının kullanımı sonucunda açığa çıkan zehirli gazlardır. Klor dioksit, nitrojen dioksit, di-nitrojen tetraoksit gibi toksik ve patlama riski barındıran gazların açığa çıkması nedeniyle bahsedilen yöntemler tercih edilmemektedir (Mohan, Jin, Li, Wang, Wu ve Guo, 2019).

Brodie ve Staudenmaier sentez yöntemlerini takiben Hummers ve Offeman, sülfürik asit ($H_2SO_4$), sodyum nitrat ($NaNO_3$) ve potasyum permanganat ($KMnO_4$) ilavesi ile grafit oksit sentezini gerçekleştirmiştir. Hummers ve Offeman'a atfedilen grafit oksit sentez yönteminde oksidasyon süresi kısalmış ve oksidasyon ajanı olarak potasyum permanganat kullanıldığı için klor dioksit gibi toksik kimyasalların salınımının önüne geçilmiştir (Hummers ve Offeman, 1958). Bu nedenle Hummers yöntemi grafit oksit sentezinde kullanılmak üzere esas alınan yöntem konumuna gelmiştir. Bu yöntemin değiştirilmesi ve geliştirilmesini kapsayan yöntemler ise "modifiye Hummers yöntemi" olarak kabul edilmektedir.

Yukarıda bahsedilen sentez yöntemlerine kıyasla oksidasyon süresinin daha kısa olması ve daha güvenilir bir yöntem olması nedeniyle tez çalışması kapsamında sentezlenecek olan ve nanokompozit kaplamalarda dolgu maddesi olarak kullanılacak grafen oksit "modifiye Hummers yöntemi" kullanılarak sentezlenmiştir. Yöntemin detaylarını içeren prosedür Bölüm 3.3'te verilmiştir.

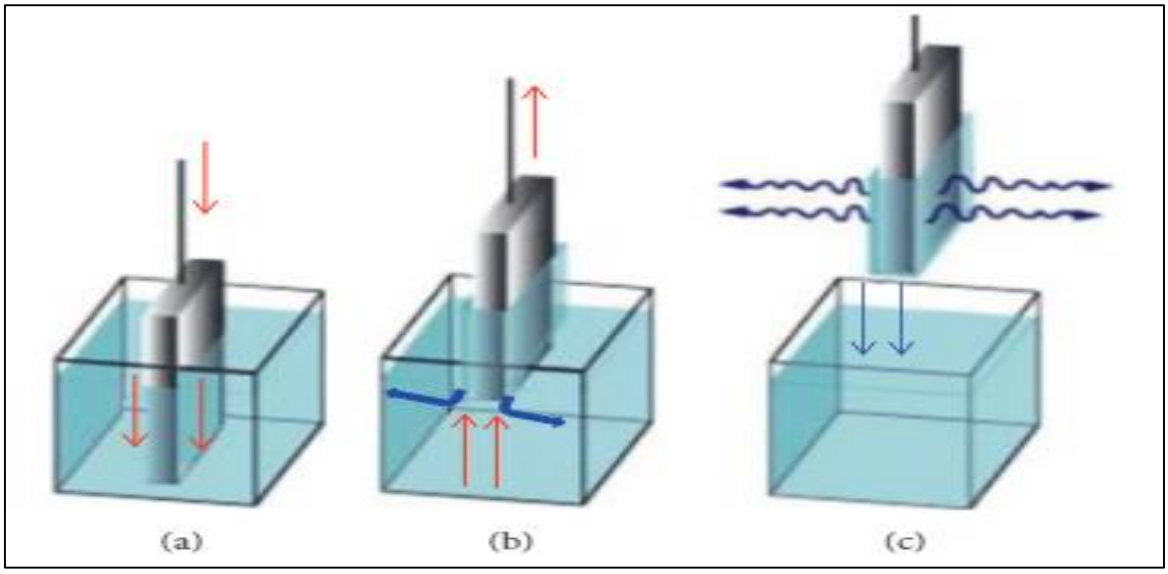
## 2.13. Nanokompozit Kaplamaların Hazırlanma Yöntemleri

Metal yüzeyleri korozyondan korumak için uygulanan kaplamaların kalitesi ve verimliliği üzerinde etkili olan önemli parametrelerden biri metal yüzey üzerine kaplamaların hazırlanma metodudur. Dolayısıyla, nanokompozit kaplamaların hazırlanması aşamasında kullanılan yöntem, kaplamaların metal yüzey üzerinde korozyon koruyucu performansları üzerinde oldukça önemli bir yere sahiptir. Metal yüzeyler üzerine kaplamaların hazırlanmasında kimyasal buhar biriktirme (CVD), fiziksel buhar biriktirme (PVD), elektrokimyasal biriktirme, plazma sprey kaplama, soğuk sprey kaplama, sol jel kaplama ve daldırma kaplama gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır (Nguyen-Tri, Nguyen, Carriere ve Ngo Xuan, 2018). Tez çalışması kapsamında daldırma kaplama (dip coating) yöntemi kullanıldığı için bu yöntemin detaylarına Bölüm 2.13.1'de yer verilmiştir.

### 2.13.1. Daldırma kaplama yöntemi

Daldırma kaplama, metalik, seramik ve polimerik malzemeler dahil olmak üzere herhangi bir alt tabakaya (substrate) kaplama yapmak için kullanılan bir tekniktir. Endüstriyel ve özellikle laboratuvar uygulamaları için basit ve düşük maliyetli bir yöntemdir. Bu nedenle nanokompozit kaplamaların hazırlanması amacı ile yaygın olarak kullanılmaktadır (Puetz ve

Aegerter, 2004). Daldırma kaplama yöntemi işlem basamaklarının şematik gösterimi Şekil 2.22'de verilmiştir.




Şekil 2.22. Daldırma kaplama yöntemi işlem basamakları, (a) alt tabakanın nanokompozit çözeltiye daldırılması, (b) nanokompozit ile kaplanmış alt tabakanın sabit hızda geri çekilmesi, (c) çözücülerin buharlaştırılması (Nguyen-Tri ve diğerleri, 2018)

Daldırma kaplama yönteminde Şekil 2.22'de görselleştirildiği üzere süreç temel olarak üç önemli aşamayı içerir (Brinker, 2013). Bu aşamalar aşağıda açıklanmaktadır.

- *Daldırma ve bekleme süresi*: Substratın, kaplama çözeltisi ile yeterli etkileşim süresi sağlaması amacıyla sabit bir hızda kaplama çözeltisine daldırılması ve belirli bir bekleme süresi ile çözelti içerisinde tutulması aşamasıdır. (Bkz. Şekil 2.22 (a))

- *Biriktirme ve drenaj:* Substratın sabit ve kontrollü bir hız ile yukarı doğru çekilmesi ve takiben sıvı filmin sürüklenmesi aşamasıdır. Bu aşamada fazla sıvı yüzeyden akacak ve film biriktirme işlemi gerçekleşecektir. (Bkz. Şekil 2.22 (b))

- *Çözücünün buharlaşması:* Bu aşamada çözücünün buharlaşması sağlanır. Isıl işlemlerle desteklenebilen kurutma adımları da bu aşamada uygulanabilmektedir. (Bkz. Şekil 2.22 (c))

Daldırma kaplama yöntemi ile metal yüzey üzerinde film biriktirme işlem basamakları kolay olmakla birlikte kimyasal ve/veya fiziksel çok değişkenli birçok parametre göz önünde bulundurulmalıdır. Kaplama çözeltisinin konsantrasyonu, bileşimi, sıcaklığı, buharlaşma koşulu, kaplama süresi, çekme hızı, daldırma kaplama döngüleri ve substrat yüzeyi gibi pek

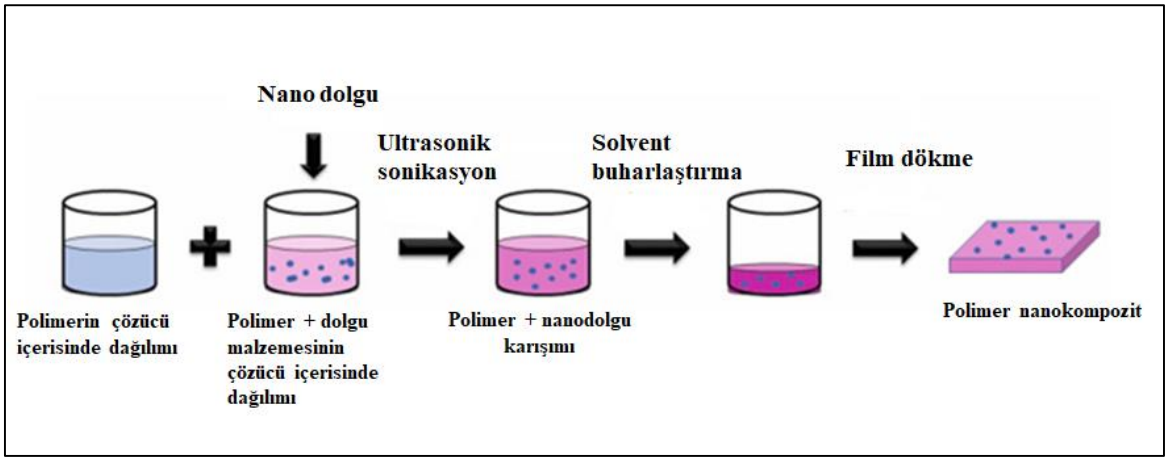
çok parametre biriktirilen filmlerin kalınlığı ve morfolojisi üzerinde etkilidir (Tang ve Yan, 2017).

## 2.14. Grafen Türevli Polimer Nanokompozitlerin Üretim Yöntemleri

Grafen türevli polimer nanokompozitlerin üretim yöntemleri, kullanılan polimer ve grafen türevli nano dolgu malzemesinin özellikleri ile ilişkili olarak çeşitlilik göstermektedir. Her bir üretim yönteminin kendi içerisinde avantajları ve dezavantajları vardır. Çözelti karıştırma/döküm (solution blending/casting), eriyik karıştırma (melt intercalation-melt blending) ve yerinde polimerizasyon (In-situ polymerization) yöntemleri nano kompozit hazırlanmasında en yaygın kullanılan yöntemlerdir. Grafen türevli nanokompozitlerin hazırlanmasında da bu yöntemlerden yararlanılmaktadır.

### 2.14.1. Çözelti karıştırma yöntemi

Çözelti karıştırma, grafen türevli polimer nanokompozit üretiminde kullanılan en yaygın tekniktir. Basitliği ve özel ekipman gerektirmemesi bu yöntemin tercih edilmesinde etkilidir. Çözelti karıştırma yönteminin basamaklarını gösteren şematik görsel Şekil 2.23'te verilmiştir.




Şekil 2.23. Çözelti karıştırma yöntem basamaklarının şematik gösterimi (Trivedi ve Rachchh, 2022)

Şekil 2.23'te gösterildiği üzere çözelti karıştırma yönteminde grafen türevi nano dolgu malzemesi ve polimer uygun bir çözücü içerisinde karıştırılır. Grafen ve türevlerinin düzgün dağılımını sağlamak için sonikasyon işlemi uygulanır. Son aşamada buharlaştırma yolu ile

fazla çözücü uzaklaştırılır ve nanokompozit yapı elde edilir. Bu aşamada, elde edilen nanokompozit çeşitli test ve uygulama alanları için işlenebilir. Örneğin, son aşamada çözelti döküm (solution casting) yapılarak karışım doğrudan bir kaba dökülür ve fazla çözücünün uzaklaşması sağlanır. Bu yöntemde dikkat edilmesi gereken nano dolgu malzemesi ile polimerin aynı çözücü ile uyumlu olması gerekliliğidir. Çözelti karıştırma yöntemi endüstriyel uygulamalarda çözücü maliyetleri nedeniyle dezavantajlı bir yöntemdir (Trivedi ve Rachchh, 2022).

### 2.14.2. Eriyik karıştırma yöntemi

Eriyik karıştırma yönteminde, grafen türevli malzeme doğrudan polimer eriği ile karıştırılır. Yüksek sıcaklıklarda ve yüksek kesmeli karıştırma ile polimer ve grafen türevli malzemenin karışması sağlanır. Eriyik karıştırma yöntemi özellikle termoplastik polimerler ile hazırlanan kompozitlerin üretiminde geniş bir uygulama alanı bulmaktadır. Yöntemde polimer eriği ile grafen türevli malzeme doğrudan karıştırıldığı için çözücü ihtiyacı yoktur. Dolayısıyla grafen türevli nanokompozit üretiminde en ekonomik yöntem olarak kabul edilmektedir ve endüstriyel ölçekli nanokompozit üretiminde tercih edilmektedir. Diğer nanokompozit üretim yöntemleri (çözelti karıştırma ve yerinde polimerizasyon) ile karşılaştırıldığında yöntemin en önemli dezavantajı dolgu maddelerinin polimer matris içerisinde dağılımının zayıf olmasıdır (Potts, Dreyer, Bielawski ve Ruoff, 2011).

### 2.14.3. Yerinde polimerizasyon yöntemi

Yerinde polimerizasyon yönteminde bir monomer ile grafen türevli dolgu maddesi karıştırılır ardından ısı veya radyasyon koşulları ile polimerizasyonun başlatılması sağlanır. Yöntemin ana avantajı nano dolgu maddesi ile polimer matris arasındaki güçlü etkileşimin oluşması sonucunda nano dolgu maddelerinin polimer matriste homojen dağılımının gerçekleşmesidir. Ancak yöntem fazla çözücü kullanılmasını gerektirdiği için ekonomik açıdan dezavantajlıdır ve seri üretim için uygulama alanı kısıtlıdır (Sreenivasulu, Ramji ve Nagaral, 2018).

## 2.15. Literatür Araştırması

### 2.15.1. Polietersülfon bazlı grafen ve türevleri ile hazırlanan nanokompozitler üzerine yapılan çalışmalar

Bu bölümde literatürde grafen ve türevleri ile hazırlanan PES bazlı nanokompozitler üzerine yapılan çalışmalara yer verilmiştir.

Balasubramanian (Balasubramanian, 2012) raporladığı çalışmasında hacimsel olarak %0,5 ile 2 arasında değişen GO içeriğine sahip GO/PES kompozitleri eriyik karıştırma yöntemi ile hazırlamıştır. Kompozit malzemelerin çekme mukavemeti, eğilme modülü, darbe direnci ve ekranlama etkinliği (shielding effectiveness) gibi özellikleri karakterize edilmiştir. Hacimce %0,5 GO eklenmesi ile gerilme mukavemeti ve eğilme modülünü sırasıyla %40 ve %90 oranında arttığı raporlanmıştır. Hacimce %0,5 içeriğe sahip GO/PES nanokompozit yapının mekanik özelliklerindeki iyileşme belirtilen konsantrasyonda GO'in PES içerisinde iyi dağılımı ve güçlü arayüzey etkileşimi ile ilişkilendirilmiştir. Hacimce %1, %1,5 ve %2 GO içeren GO/PES kompozitlerin 750-2000 MHz frekans aralığı için koruyucu ekranlama etkinliği sırasıyla 26dB, 38dB ve 42 dB olarak kaydedilmiştir. Artan GO içeriği ile GO/PES nanokompozit yapının ekranlama etkinliğindeki iyileşme göz önünde bulundurulduğunda elde edilen yüksek performanslı kompozitin havacılık uygulamaları için kullanılabilirliğinin araştırılması gerekliliği belirtilmiştir.

Zhang ve diğerleri (Zhang ve diğerleri, 2013) çalışmalarında işlevselleştirilmiş grafen (fG) ve işlevselleştirilmiş çok duvarlı karbon nanotüplerden (fCNTs) oluşan dolgu maddelerinin birlikte kullanımının sinerjistik etkilerini fG-fCNTs/PES kompozitlerin elektrik iletkenliği ve mekanik özellikleri açısından incelemiştir. Bu amaçla, fG-fCNTs/PES kompozit filmler çözelti döküm yöntemiyle hazırlanmıştır. Kütlece %5 fG-fCNTs içeren kompozit yapının elektriksel iletkenliğinin, kütlece %5 fG/PES kompozitinden 2,2 kat; %5 f-CNT/PES kompozitinden ise 8,9 kat daha yüksek olduğu saptanmıştır. Ayrıca kütlece %5 fG/PES kompozit ve kütlece %5 f-CNTs/PES kompozitlerine kıyasla; kütlece %5 fG-fCNT/PES kompozitinin gerilme modülünün sırasıyla %16,5 ve %50,6 oranında arttığı tespit edilmiştir. Nano dolgu maddelerinin PES matrisinde birlikte kullanılmasıyla sinerjik bir etkinin oluştuğu, elektriksel iletkenlik ve mekanik özellikler üzerinde iyileşme sağlandığı belirtilmiştir. Ayrıca, fG-fCNTs/PES kompozit yapısında tespit edilen elektriksel iletkenlik

ve gerilme modülündeki iyileşmenin karıştırılmış dolgu maddelerin fraksiyonu ile yakın ilişkili olduğu vurgulanmıştır. fG ve fCNT'lerin fraksiyonları kütlece 1:3 ve 1:1 olarak ayarlandığında sırasıyla elektriksel iletkenlik ve gerilme modülünün maksimum değer sergilediği gözlemlenmiştir.

Li ve diğerleri (Li ve diğerleri, 2015) çalışmalarında eriyik karıştırma ve enjeksiyon kalıplama yöntemlerini kullanarak GO kaplı kısa karbon fiber (SCF) takviyeli PES kompozitleri hazırlamıştır. Hazırlanan kompozitlerde GO içeriği kütlece % 0-1 aralığında değiştirilmiş ve GO kaplı SCF/PES yapılarının mekanik özellikleri sistematik olarak araştırılmıştır. Elde edilen bulgular kütlece %0,5 GO içerikli GO kaplı SCF/PES kompozit yapıda mekanik özelliklerin etkili bir şekilde iyileştiğini göstermiştir. %0,5 GO içerikli GO kaplı SCF/PES kompoziti için gerilme mukavemeti ve Young modülü için sırasıyla %12,1 ve %31,7'lik; bükülme mukavemeti ve eğilme modülü için sırasıyla %12,4 ve %17,3'lük maksimum gelişme gözlemlenmiştir. GO kaplı SCF/PES kompozitlerde GO'in mekanik özellikleri iyileştirmedeki rolü SEM analizi kullanılarak araştırılmıştır. SEM analiz sonuçları ile SCF/PES arayüzey yapışmasının GO'in varlığı ile geliştiği tespit edilmiştir. Kütlece %0,5 GO içerikli SCF/PES kompozitinin en güçlü arayüzey yapışmasına sahip kompozisyon olduğu morfolojik analiz ile belirlenmiştir. Ayrıca, morfolojik analiz sonuçlarının mekanik analiz sonuçları ile tutarlılık sergilediği belirtilmiştir. Gelişmiş ara yüzey etkileşiminin mekanik özellikleri iyileştirmede önemli bir etken olduğu raporlanmıştır. GO içeriğinin artması ile SCF yüzeyinde arayüzey yapışmasının nispeten azaldığı ve mekanik özelliklerde de maksimum artış yaşanan değerin düştüğü elde edilen bulgular arasındadır. Bu durumun nedeni artan GO içeriği neticesinde GO'in aglomerasyonuna atfedilmiştir.

Benzer bir çalışmada Du ve diğerleri (Du ve diğerleri, 2016) GO kaplamanın kısa cam elyaf (SGF) ile güçlendirilmiş PES kompozitler üzerindeki mekanik etkilerini incelemişlerdir. GO kaplı SGF/PES kompozitler eriyik karıştırma ve enjeksiyon kalıplama yöntemleri ile elde edilmiştir. Farklı fraksiyonlarda GO içerikli (kütlece %0-%1 arasında değişen) SGF/PES kompozitlerin mekanik analiz sonuçları değerlendirilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde kütlece %0,5 içerikli SGF/PES kompozitinin gerilme mukavemeti ve Young modülünde sırasıyla %10,2 ve %25,4'lük; eğilme mukavemeti ve eğilme modülünde sırasıyla %9,4 ve %15,9'lık maksimum iyileşme raporlanmıştır. Mekanik özelliklerdeki iyileşmenin nedeni GO'in SGF ve PES arasındaki arayüzey yapışmasını güçlendirici etkisine bağlanmıştır.

Li ve diğerleri (Li, Qu, Hua, Xiao ve Fu, 2017) çalışmalarında GO kaplamanın SCF/PES kompozitlerin doğrusal termal genleşme katsayısı (LCTE)'si üzerindeki etkisini araştırmıştır. Araştırmada ilk olarak GO sentezlenmiş, sentezlenen GO belirlenen miktarda SCF'ler ile birleştirilmiş ve fiziksel adsorpsiyon ile GO'in SCF üzerine kaplanması sağlanmıştır. GO'in SCF üzerindeki kaplama etkinliği SEM ile değerlendirilmiştir. Sonrasında GO kaplı SCF/PES kompozitleri eriyik karıştırma yöntemi ile elde edilmiştir. Elde edilen kompozitlerin LCTE'si gerinim ölçer yardımı ile analiz edilmiştir. Analiz sonuçları neticesinde -196˚C ila 150˚C sıcaklık aralığında kütlece %0,5 GO içerikli GO kaplı SCF/PES kompozitinin LCTE'sinin uzunlamasına %67,0 oranında, enine ise %28,9 azaldığı tespit edilmiştir. SCF ile güçlendirilmiş PES kompozitlerin LCTE'sindeki azalmanın aynı zamanda kompozitlerin boyutsal kararlılığındaki artışta önemli bir etken olduğu belirtilmiştir. GO kaplı SCF/PES kompozitlerin boyutsal stabilitesindeki gelişme GO kaplı SCF'ler ile PES matrisi arasındaki arayüzey etkileşiminin güçlenmesine bağlanmıştır.

Yan ve diğerleri (Yan ve diğerleri, 2016) APTES ile modifiye edilmiş grafit oksidin (APTES-GO) PES'in termal ve mekanik özellikleri üzerindeki etkisini araştırmıştır. Bu amaçla kütlece %0,1 ile %1 arasında değişen farklı konsantrasyonlarda APTES-GO içeren APTES-GO/PES kompozitlerini çözelti karıştırma ve ardından vakum destekli sıkıştırma kalıplama yöntemleri ile hazırlamıştır. GO'in APTES ile yüzey modifikasyonu sonrasında yapıda meydana gelen değişimleri XPS, FTIR, XRD ve TGA ile karakterize edilmiştir. APTES-GO nano dolgularının PES matrisi içerisindeki tek düze dağılımı ise lazer taramalı konfokal mikroskop (CLSM) cihazı ile tespit edilmiştir. PES'in termal ve mekanik özelliklerinin gelişmesine yardımcı olan APTES-GO ve PES arasındaki ara yüzey etkileşimi FTIR ve SEM analizleri ile doğrulanmıştır. Saf PES ile karşılaştırıldığında kütlece %1 içerikli APTES-GO ilavesi ile oluşan kompozit yapının termal bozunma sıcaklığında 18.7˚C'lik artış gözlemlenmiştir. APTES/GO varlığında PES'in termal kararlılığındaki iyileşme termal bozunma sıcaklığında kayda değer artış ile desteklenmiştir. Yürütülen çalışmada en iyi mekanik dayanım özellikleri de PES matrisi içerisinde kütlece %1 APTES-GO oranı ile elde edilmiştir. Kütlece %1 APTES-GO içerikli APTES-GO/PES kompozitinin çekme mukavemeti, çekme modülü, eğilme mukavemeti, eğilme modülü, kopmada uzama ve kıyı D sertliği (shore D hardness) sırasıyla 107.26 MPa, 3.18 GPa, 162.45 MPa, 3.26 GPa, %8.32 ve 85 D olarak raporlanmıştır.

Yan ve diğerleri (Yan ve diğerleri, 2018) grafit oksit (GO) takviyesinin PES polimerinin sürtünme ve aşınma davranışları üzerindeki etkilerini araştırmak amacıyla GO/PES kompozitlerini çözelti karıştırma ve ardından vakum destekli sıkıştırma yöntemleri ile elde etmiştir. GO'in PES matrisi içerisindeki kütlece fraksiyonları %0,2, %0,4, %0,6, %0,8 ve %1 olarak ayarlanmıştır. GO/PES kompozitlerin sürtünme ve aşınma davranışlarını araştırmak için SEM, AFM, TEM, DSC, TGA ve bir dizi tribolojik test birlikte değerlendirilmiştir. FTIR ve SEM gözlem sonuçları ile GO ve PES arasındaki arayüzey etkileşimi doğrulanmıştır. DSC analiz sonuçları değerlendirildiğinde saf PES'in camsı geçiş sıcaklığı 233.6˚C iken kütlece %1 GO içeren GO/PES kompozit için bu değer 245.7 ˚C olarak saptanmıştır. TGA analiz sonuçları incelendiğinde ise saf PES'in termal bozunma sıcaklığı 494,3˚C iken kütlece %1 GO içeren GO/PES kompozit için bu değer 512,7 ˚C olarak gözlemlenmiştir. PES matrisinin termal özellikleri kütlece %1 GO içeren GO/PES kompozit için önemli derecede iyileştirilmiştir. PES/GO kompozitlerin mekanik özellikleri birlikte değerlendirildiğinde maksimum değerler kütlece %1 GO içeren GO/PES kompozit için çekme mukavemeti, çekme modülü, kopmada uzama, eğilme mukavemeti, eğilme modülü ve Shore D sertliği sırasıyla 97,3 MPa, 3,12 GPa, %6,13, 133,4 MPa, 3,18 GPa ve 83,7 HD olarak kaydedilmiştir. Üretilen tüm GO/PES kompozitler içerisinde kütlece %0,6 GO içerikli PES kompozitinin en iyi tribolojik performansa sahip olduğu bildirilmiştir.

Wang ve diğerleri (Wang ve Drzal, 2018) yürütmüş oldukları çalışmada saf epoksi reçineyi eş zamanlı olarak PES ve grafen nanoplatelet (GnP) ile modifiye etmeyi, böylece termal olarak iletken, yüksek tokluğun yanı sıra yüksek sertliğe sahip kompozit malzeme elde etmeyi amaçlamıştır. Bu amaçla PES/epoksi matrisine eklenmek üzere farklı yanal boyutlara sahip iki tip GnP kullanılmıştır. Yanal boyutu 1 μm'nin altında, spesifik özgül yüzey alanı 750 $m^2/g$ olan GnP (GnP-C750) ve düzlem içi yönde ~5 μm boyutu olan GnP (GnP-5) PES/epoksi matrisine ayrı ayrı eklenmiştir. Kompozitlerdeki PES konsantrasyonu kütlece %10 olarak sabitlenmiş, kütlece %1 ve %3 oranlarında GnP kullanılarak GnP/PES/epoksi nanokompozitler elde edilmiştir. SEM analiz sonuçları değerlendirildiğinde GnP-C750 ile hazırlanan PES/epoksi kompozitlerine kıyasla GnP-5 ile hazırlanan kompozitlerde daha iyi bir dağılımın olduğu gözlemlenmiştir. GnP-C750 takviyeli kompozitlerde GnP-C750'lerin matris içerisinde topaklanma eğilimine dikkat çekilmiştir. Mekanik ve termal analiz sonuçları PES ile modifiye edilmiş epoksiye GnP-5'in eklenmesinin GnP-C750'ye kıyasla termal iletkenlik, gerilme ve eğilme modülünde daha iyi sonuçlara yol açtığını göstermiştir. Mekanik ve termal özelliklerdeki gelişmenin SEM analiz sonuçları ile tutarlılık içerisinde

olduğu belirtilmiştir. GnP-5'ler daha büyük yanal boyuta sahip olduğu için matris içerisinde daha iyi bir dağılım özelliği sergilemiş ve nihai özellikler bu durumdan olumlu etkilenmiştir. PES/epoksi örneklerinin gerilme ve eğilme modüllerinin kütlece %3 GnP eklenmesi ile sırasıyla %27,1 ve %17,5 oranında arttığı bildirilmiştir. Çalışmada hazırlanan kompozitlerin termal iletkenliği karakterize edilmiş ve modifiye edilmemiş epoksinin iletkenliği 0,23 W/m.K olarak kaydedilmiştir. Epoksinin PES ile modifikasyonu sonrasında iletkenlik değerinde değişiklik gözlenmezken GnP'lerin matris yapıya eklenmesi ile iletkenlik değerlerinde önemli artış gözlemlenmiştir. Termal iletkenlik değerleri PES/epoksi matrisine kütlece %3 GnP-C750 ve GnP-5 ilavesi ile sırasıyla % 21,7 ve % 65,2 oranında artmıştır.

Ahmad ve diğerleri (Ahmad, Dey, Al Saidi ve Choudhury, 2020) sülfonik işlevselleştirilmiş grafen oksit (S-GO) takviyesinin PES matrisinin dielektrik geçirgenliği ve elektromanyetik girişim (EMI) koruma etkinliği üzerine etkilerini araştırmıştır. Çalışmada farklı oranlarda (kütlece %1, 2, 3, 4, 5) GO ve S-GO ile güçlendirilmiş PES bazlı kompozit filmler yerinde polimerizasyon yöntemi ile elde edilmiştir. S-GO nano tabakaların PES matrisinde homojen dağılımı SEM analizi ile; matrisi ile güçlü arayüzey etkileşimleri FTIR analizi ile tespit edilmiştir. PES/S-GO nanokompozitlerinin dielektrik ve EMI ekranlama performansları ise PES/GO ve saf PES kompozitler ile karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Kütlece %5 S-GO ile güçlendirilmiş PES nanokompozit için 1 kHz'de $8.81x10^4$ maksimum geçirgenlik değeri olarak kaydedilmiştir ve bu değer saf PES'in geçirgenlik değerinden yaklaşık üç kat daha yüksektir. S-GO takviyesi ile PES'in dielektrik geçirgenliğindeki kayda değer artış arayüzey polarizasyon etkisi ve mikro kapasitör modeli ile açıklanmıştır. Hazırlanan kompozitlerin koruyucu EMI performansları karşılaştırıldığında maksimum koruma performans değeri kütlece %5 S-GO içerikli PES nanokompozit için 23.5 dB olarak raporlanmıştır.

Kausar (Kausar, 2018) çalışmasında PES bazlı ve grafen takfiyeli polimer nanokompozit elde etmeyi ve çelik yüzey üzerinde korozyon koruyucu özelliklerini araştırmayı amaçlamıştır. Yürütülen çalışmada polimer matris olarak kullanılacak PES mPEG10K-Propionaldehit kimyasalı ile modifiye edilmiştir. İletken polimerlerin korozyon önleme potansiyelinden yararlanmak amacıyla amonyum persülfat kullanılarak yerinde polimerizasyon yöntemi ile poli (3-Floro-p-anisidin) (PFANI) sentezlenmiştir. Modifiye edilmiş PES (mod-PES) ve PFANI karışımı elde etmek amacıyla uygun koşullarda (110˚C, 6h) bir araya getirilmiştir. Çalışmada takviye malzemesi olarak kullanılacak olan grafen (G) ise grafen oksidin hidrazin hidrat ile indirgenmesi sonucunda elde edilmiştir. PFANI/mod-

PES/G nanokompozitler çözelti karıştırma yöntemi ile hazırlanmıştır. Nanokompozitlerin yapısal ve morfolojik analizleri FTIR, XRD ve SEM ile ısıl kararlılığı ise TGA ile karakterize edilmiştir. Ayrıca nanokompozitlerin elektriksel iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. Çelik yüzey üzerine PFANI/mod-PES/G nanokompozit kaplamalar daldırma kaplama yöntemi ile kaplanmış ve korozyon önleme performansları %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde ağırlık kaybı yöntemi ve EIS ölçümleri ile incelenmiştir. PFANI/mod-PES yapısına kütlece %5 grafen eklenmesi ile termal özelliklerde ve elektriksel iletkenlik değerinde maksimum iyileşme saptanmıştır. Hazırlanan nanokompozit kaplamaların korozyon koruma performansları karşılaştırıldığında %5 grafen takviyesi ile korozyon koruyucu özelliklerde %15,6 oranında iyileşme sağlandığı raporlanmıştır.

Zhang ve diğerleri (Zhang ve diğerleri, 2019) çalışmalarında PES bazlı politetrafloroetilen (PTFE) ve işlevselleştirilmiş grafen (fG) içeren antikorozif kaplamalar hazırlamayı amaçlamıştır. Bu amaçla farklı oranlarda PTFE ve fG içeren PES-PTFE/fG kaplamalar Q tipi çelik yüzeye havalı püskürtme tabancası kullanılarak kaplanmıştır. Çalışmada PTFE'nin fG'ye kütlece oranı 100:3, 100:6, 100:9 olarak ayarlanmış ve sırasıyla kompozit kaplamalar PES-PTFE/fG1, PES-PTFE/fG2 ve PES/PTFE/fG3 olarak adlandırılmıştır. Kaplamaların kalınlığı yaklaşık olarak 70-90 μm olarak belirlenmiştir. Hazırlanan kompozit kaplamaların mikro yapısı ve morfolojisi alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ile incelenmiştir. Kaplamaların korozyon önleme performansları %3,5 NaCl çözeltisinde uzun süreli EIS ölçümleri ile değerlendirilmiştir. Çalışmada elde edilen bulgular farklı oranlarda hazırlanan üç kompozit kaplama arasında PES-PTFE/fG1 ile kaplanmış örneklerin daha düşük su emme özelliği sergilediğini göstermiştir. EIS analiz sonuçları incelendiğinde PES-PTFE/fG1 kaplamaların korozif ortama 300 günlük daldırma süresinden sonra en düşük frekans bölgesinde $10^{11}$ $\Omega.cm^2$'ye yakın bir empedans değerine sahip olduğu saptanmıştır. Kaplamaların korozyon önleyici özelliklerinin araştırılmasında kullanılan kaplama gözenek direnci hazırlanan diğer kaplamalar ile kıyaslandığında PES-PTFE/fG1 kaplama için daha yüksek tespit edilmiştir. PES-PTFE/fG2 ve PES/PTFE/fG3 kaplamaların daha düşük korozyon performansı sergilemesinin dolgu maddelerin konsantrasyonu ile önemli derece ilgili olduğu, polimer matriste homojen dağılım sergilemeyen yüksek fraksiyonlu dolgu maddelerin kaplamalarda kusurlara yol açabileceği ve sonuç olarak kaplamaların korozyon performanslarını olumsuz etkileyebileceği belirtilmiştir.

PES bazlı grafen ve türevleri ile hazırlanan nanokompozitler üzerine yapılan çalışmalar genel olarak değerlendirildiğinde grafen türevi dolgu malzemelerinin PES polimerine eklenmesiyle mekanik mukavemet, tribolojik performans, ısıl/termal kararlılıkta iyileşme sağlandığı ve perdeleme verimliliği üzerinde olumlu sonuçları raporlanmıştır. Ancak korozyon alanında PES polimeri ve GO/PES nanokompozit yapının korozyon önleyici özellikleri üzerine yapılan çalışmaların sayısı oldukça sınırlıdır. Ayrıca yaygın kullanılan havacılık alaşımlılarından biri olan alüminyum 2024T3 alaşımı üzerinde PES kaplamaların hazırlanması ile ilgili bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Bu nedenle hem PES polimerinin hem de GO/PES nanokompozitlerin metal yüzeylerde kaplama malzemesi olarak kullanımı araştırmaya açık bir alandır. Bu bilgilerden hareketle sanayiye yönelik olarak gerçekleştirilen tez çalışması kapsamında alüminyum 2024T3 alaşımı üzerinde PES, GO/PES ve fGO/PES nanokompozitlerinin kaplama malzemesi olarak kullanılması ve metal yüzeyin korozyon direnci üzerindeki etkilerinin araştırılması amaçlanmaktadır.

# 3. DENEYSEL YÖNTEM

## 3.1. Deneyde Kullanılan Sarf Malzemeler

Tez çalışması kapsamında yararlanılan sarf malzemeler ve temin edilen firmalar Çizelge 3.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 3.1. Deneysel çalışma kapsamında kullanılan sarf malzemeler

| Malzeme | İçeriği | Tedarik edilen firma |
|---|---|---|
| Polietersülfon (PES) | $M_A$=58 g/mol<br>3mm, nominal granül | Sigma-Aldrich |
| Grafit Tozu | 300 mesh, %99 | Merch |
| N, N-Dimetilasetamid (DMAC) | Ma: 87,12 g/mol | Sigma-Aldrich |
| Potasyum permanganat | $KMnO_4$, %99 | Sigma-Aldrich |
| Hidrojen peroksit | $H_2O_2$, %30 | Sigma-Aldrich |
| Hidroklorik asit | HCl, %37 | Sigma-Aldrich |
| Sülfürik asit | $H_2SO_4$, %98 | Sigma-Aldrich |
| 3-aminopropiltrietoksisilan (APTES) | %99 | Acros Organics |

## 3.2. Deneyde Kullanılan Cihazlar

Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar ve cihaza ait bilgiler aşağıda listelenmiştir.

- ✓ Daldırma kaplama (dip coating) cihazı (NİMA)
- ✓ Vakumlu etüv, Binder, Almanya
- ✓ Ultrasonik su banyosu, Bandelin Sonorex Süper Ultrasonik Bath, Almanya
- ✓ Fourier transform infrared (kızılötesi) spektroskopisi (Thermo Nicolet Avatar 370, ABD)
- ✓ X-Işını difraktometresi (GNR, ABD)

- ✓ Yüzey ıslanabilirlik analiz cihazı (Krüss DSA 100, Almanya)

- ✓ Termogravimetrik analiz cihazı

- ✓ Galvonostat-potansiyoatat cihazı (Gamry Instruments)

### 3.3. Grafen Oksit Sentezi

Deneysel çalışma kapsamında GO/PES nanokompozit kaplamaların üretiminde kullanılacak olan GO, küçük değişikliklerle modifiye Hummer's yöntemi (Muniyalakshmi, Sethuraman ve Silambarasan, 2020) esas alınarak sentezlenmiştir. Grafen oksitin sentezlenmesinde kullanılan prosedür aşağıda maddeler halinde sıralanmıştır.

- ✓ 3 gr grafit 70 ml $H_2SO_4$ ile buz banyosunda 0-5˚C sıcaklık aralığında 2 saat karıştırılır.

- ✓ Karışıma 9 gr $KMnO_4$ yavaş yavaş kademeli olarak eklenir.

- ✓ Karışım, sıcaklığı 40˚C olan bir su banyosuna alınır ve 2 saat boyunca karıştırmaya devam edilir.

- ✓ Macun kıvamı alan yapıya 150 ml DI yavaş yavaş eklenir ve 3 saat daha karıştırma işlemi sürdürülür.

- ✓ Karışıma 250 ml DI su eklenir, sıcaklığı 90˚C'ye sabitlenir ve 30 dakika boyunca karıştırmaya devam edilir.

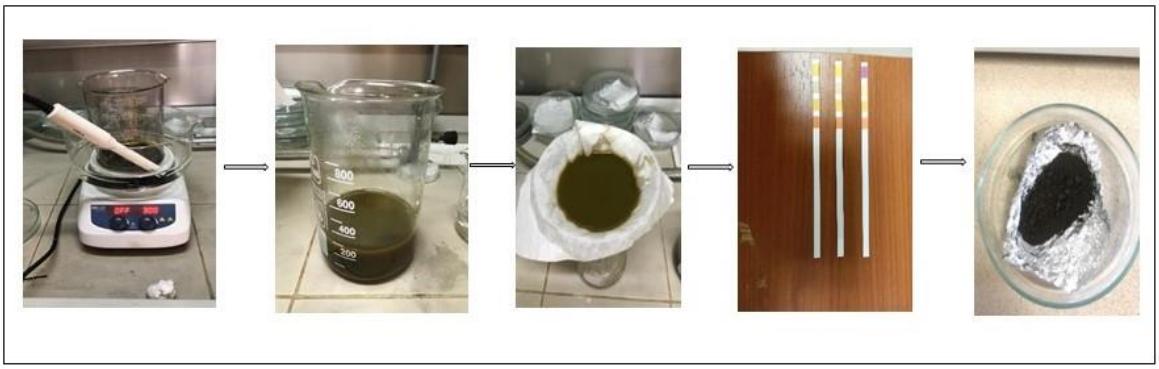
- ✓ Karışım oda sıcaklığına soğutulur, oda sıcaklığına gelen karışıma 15 ml $H_2O_2$ ilave edilerek parlak sarı renkli bir karışım elde edilir.

- ✓ Parlak sarı renkli karışım süzülür ve önce HCl (1:10) asit ile ardından pH nötr oluncaya kadar DI su ile yıkanır.

- ✓ pH'ı nötrleşen karışım DI su içerisinde 2 saat sonike edilir.

- ✓ Karışım süzülür ve 55˚C etüvde 24 saat kurutulur.

Grafen oksit sentezine ilişkin deneysel adımların görseli Resim 3.1'de verilmiştir.



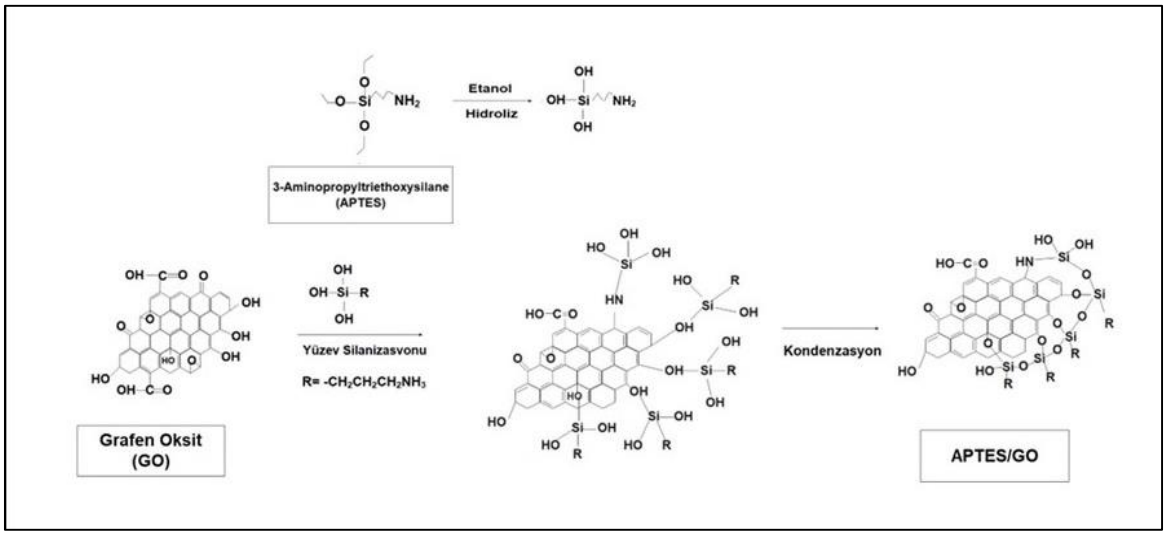
Resim 3.1. Grafen oksit sentez basamaklarının görseli

### 3.4. Silan Modifiyeli Grafen Oksit Sentezi

Modifiye Hummer's yöntemi ile elde edilen grafen oksite uygulanan APTES ile yüzey modifikasyonu işlem basamakları aşağıda sıralanmıştır:

- ✓ 0,4 gr GO, 250 ml etil alkol içerisinde 1 saat boyunca sonikasyona tabi tutulur.
- ✓ Sonikasyon sonrası karışıma, sıcaklığı 75°C olan manyetik karıştırıcı altında 4 ml APTES eklenir ve 12 saat boyunca karıştırılır.
- ✓ Karışımdan fazla silan ajanları ve katı ürünlerin uzaklaştırılması için birkaç kez ethanol, deiyonize su, aseton ile yıkanır ve süzülür.
- ✓ Elde edilen fGO 55°C'de vakumlu etüvde gece boyunca kurutulur.

APTES ile işlevselleştirilmiş grafen oksidin (fGO) reaksiyon şeması Şekil 3.1'de gösterilmektedir.




Şekil 3.1. APTES ile işlevselleştirilmiş grafen oksitin reaksiyon şeması

### 3.5. Grafen Oksit/Polietersülfon Nanokompozit Kaplamaların Hazırlanması

GO/PES ve fGO/PES nanokompozit kaplamaların alüminyum 2024T3 alaşımı üzerinde korozyon önleyici performanslarının araştırılması amacıyla öncelikle alüminyum 2024T3 plakalar tedarik edilmiştir. Testlerde kullanılan alüminyum 2024T3 alaşımının kimyasal bileşimi Çizelge 3.2'de sunulmuştur.

Çizelge 3.2. Testlerde kullanılan alüminyum 2024T3 alaşımının kimyasal bileşimi (% kütlece)

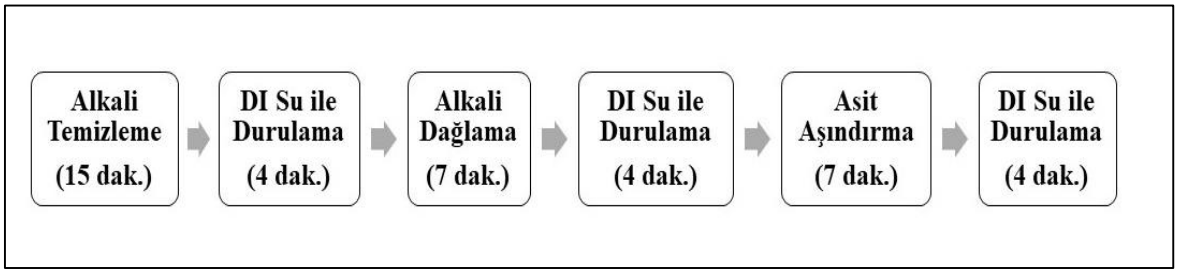
| Cu (%) | Mg (%) | Mn (%) | Zn (%) | Si (%) | Fe (%) | Al (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 2.95 | 0.8 | 0.32 | 0.15 | 0.06 | 0.22 | Temel |

Alüminyum 2024T3 plakaların kalınlığı 1 mm'dir. Paneller, 5 cm uzunluğunda 3 cm genişliğinde kesilmiştir. Kesimi yapılan panellere kaplama öncesinde yüzey temizleme işlemi gerçekleştirilmiştir.

Yüzey temizliği

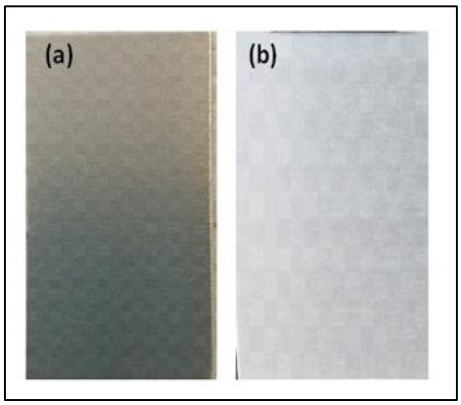
Alüminyum alaşımlar herhangi bir kaplama işleminden önce yüzey hazırlığı gerektirmektedir. Alüminyum alaşımlara uygulanan yüzey işlemleri sayesinde alüminyum alaşımları ile kaplama malzemesi arasında daha güçlü bir bağlanma gerçekleşir (Moutarlier, Viennet, Rolet, Gigandet ve Hihn, 2015; Prolongo ve Ureña, 2009). Aynı zamanda

safsızlıkların giderilmesi kaplama kalitesi açısından oldukça önemlidir. Literatürde alüminyum alaşımların yüzey temizliği ile ilgili çok sayıda prosedür bulunmaktadır (Treu, Joshi, Pinc, O'Keefe ve Fahrenholtz, 2010; Pinc, Geng, O'keefe, Fahrenholtz ve O'keefe, 2009; Cherepy, Shen, Esposito, ve Tillotson, 2005). Deneysel aşamada kesimi yapılan alüminyum 2024T3 plakalar için literatürde bildirilen benzer bir prosedür uygulanmıştır ancak yüzey ön işlem banyoları sanayi kuruluşu tarafından hazır olarak tedarik edildiği için içerik bilgisi paylaşılamamaktadır. Alüminyum 2024T3 plakalarına kaplama öncesinde uygulanan yüzey işlemleri Şekil 3.2'de sırasıyla gösterilmektedir.




Şekil 3.2. Alüminyum 2024T3 panelleri için uygulanan yüzey temizleme işleminin basamakları

Alüminyum 2024T3 panelleri kaplama öncesinde Şekil 3.2'de belirtilen ön işlem banyolarına manyetik karıştırma altında dikey konumda daldırılmıştır. Yüzey temizleme işleminin son basamağında yer alan DI su ile durulama işleminden sonra oda koşullarında kuruması sağlanmış ve takiben daldırma kaplama işlemine geçilmiştir. Alüminyum 2024T3 plakalarının yüzey işlemi öncesi ve sonrası görselleri Resim 3.2'de gösterilmektedir.




Resim 3.2. Alüminyum 2024T3 panellerine uygulanan yüzey işlemi öncesi ve sonrası görseller, a) işlem öncesi, b) işlem sonrası

Kaplama çözeltisinin hazırlanması

Kaplama yapılacak çözeltinin viskozitesi, kaplama kalınlığını ve metal yüzey ile yapışma kalitesini etkileyen önemli parametrelerden biri olduğu için nihai kaplama çözeltilerini hazırlanmadan önce kaplama çözeltisinin konsantrasyonu optimize edilmeye çalışılmıştır. İlk denemelerde 50 ml DMAC çözücüsü ile hazırlanan %15 (m/v) ve %35 (m/v) konsantrasyonlu PES çözeltileri hazırlanmıştır. Ancak kaplamalar istenilen kalite olmamıştır. %35 (m/v) konsantrasyonunda hazırlanan PES çözeltisi oldukça viskoz yapıda olduğu için kaplamaların metal yüzeyine yapışmasında zorluk yaşanmıştır. Bu nedenle %20 (m/v) konsantrasyonlu GO/PES ve fGO/PES kaplama çözeltilerinin hazırlanmasına karar verilmiştir. Kaplama çözeltisinin hazırlanmasında uygulanan basamaklar aşağıda sıralanmıştır.

- ✓ İşlem öncesinde havadan absorblanan nemin uzaklaştırılması amacıyla GO ve fGO'ler 50°C'de 3 saat boyunca vakumlu etüvde kurutulur.

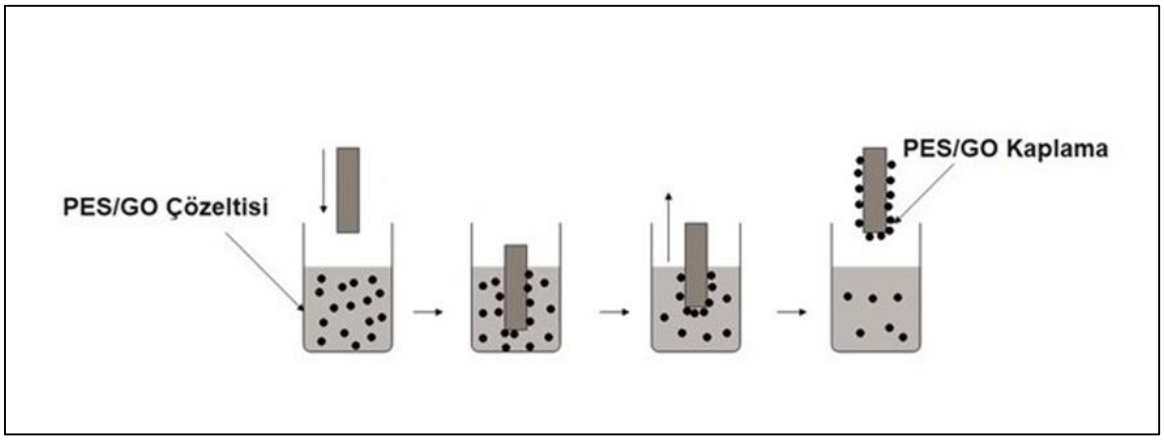
- ✓ Toplam 50 ml hazırlanan %20 (m/v) konsantrasyonlu PES çözeltilerine ayrı ayrı kütlece %0,2, %0,6 ve %0,8 GO ve fGO eklenir.

- ✓ Hazırlanan GO/PES ve fGO/PES kaplama çözeltileri 40˚C'de 24 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılır.

- ✓ Manyetik karıştırma sonrasında GO ve fGO'in polimer çözeltisinde homojen dağılımını iyileştirmek için kaplama çözeltileri 2 saat ultrasonik banyoda karıştırılır.

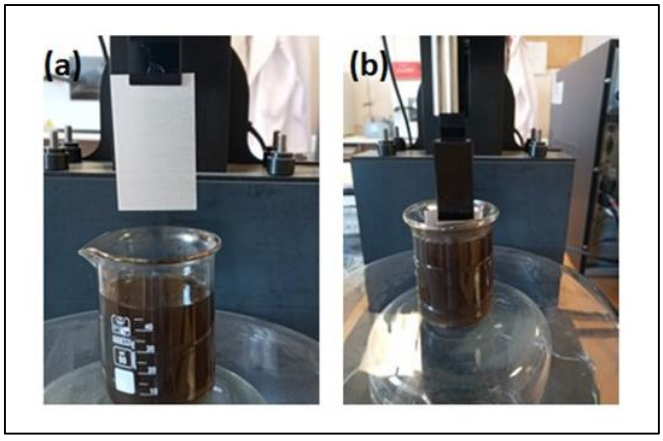
<u>Daldırma kaplama yöntemi ile kaplamaların hazırlanması</u>

GO/PES ve fGO/PES kaplama çözeltileri daldırma kaplama yöntemi ile alüminyum 2024T3 plakaları üzerine kaplanmıştır. Sürecin görsel temsili Şekil 3.3'te verilmektedir.



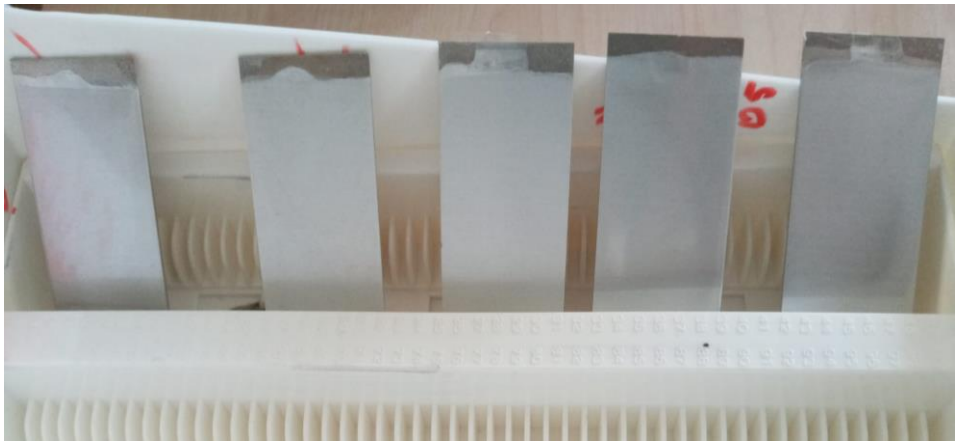

Şekil 3.3. GO/PES çözeltisinin daldırma kaplama tekniği ile metal yüzeye kaplanmasının temsili gösterimi

Alüminyum 2024T3 plakaların GO/PES ve fGO/PES kaplama çözeltilerinde bekleme süresi 15 dakikadır. Bekleme süresini takiben 2024T3 plakaları 15 mm/dakika hızla kaplama çözeltisinden çekilmiş ve 2 dakika dışarıda bekletilmiştir. Tek tip bir kaplama elde etmek için aynı işlem 3 kez tekrarlanmıştır. Alüminyum 2024T3 plakaların nanokompozit çözeltisine daldırılması ve sabit bir hızla geri çekilmesi adımlarının görselleri Resim 3.3'te sunulmuştur.




Resim 3.3. Alüminyum 2024T3 panellerinin kaplama çözeltisine daldırılması ve sabit bir hızla geri çekilmesi a) daldırma, b) geri çekme

Kaplanmış alüminyum 2024T3 plakalar 55°C etüvde bir gece ve ardından oda koşullarında 24 saat bekletilmiştir. Kaplamaların kalınlığı yaklaşık olarak 30 μm'dir. Daldırma kaplama yöntemi kullanılarak GO/PES ve fGO/PES nanokompozitler ile kaplanmış alüminyum 2024T3 panellerinin görselleri Resim 3.4'de gösterilmektedir.



Resim 3.4. Daldırma kaplama yöntemi kullanılarak GO/PES ve fGO/PES nanokompozitler ile kaplanmış alüminyum 2024T3 panelleri

Resim 3.4'de görselleri mevcut GO/PES ve fGO/PES nanokompozit ile kaplı alüminyum 2024T3 panelleri korozyon ölçümlerinde kullanılmak üzere kapalı numune kaplarında muhafaza edilmiştir.

### 3.6. Grafen Oksit/Polietersülfon Nanokompozit Filmlerin Hazırlanması

GO/PES nanokompozit filmlerin hazırlanmasında çözelti döküm yöntemi kullanılmıştır. PES konsantrasyonun %20 (m/v) olduğu çözeltilere kütlece %0,2, %0,6 ve %0,8 GO ve aynı içerikli fGO ilave edilerek nanokompozit filmler hazırlanmıştır. Nanokompozit film hazırlanmasında uygulanan basamaklar aşağıda sıralanmıştır.

PES çözeltisinin hazırlanması

- ✓ İşlem öncesinde havadan absorblanan nemin uzaklaştırılması amacıyla PES granülleri 50°C'de 3 saat boyunca vakumlu etüvde kurutulur.

- ✓ Kurutma sonrasında %20 (m/v) konsantrasyonunda PES çözeltisi hazırlamak için 10 ml DMAC çözücüsüne gerekli miktarda PES granülleri tartılarak eklenir.

- ✓ Çözelti 40˚C'de, 24 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılır.

- ✓ Saf PES filmi için 10 ml çözelti cam petri kabına dökülerek 50˚C vakumlu etüvde 24 saat kurutulur.

GO/PES nanokompozit filmlerin hazırlanması

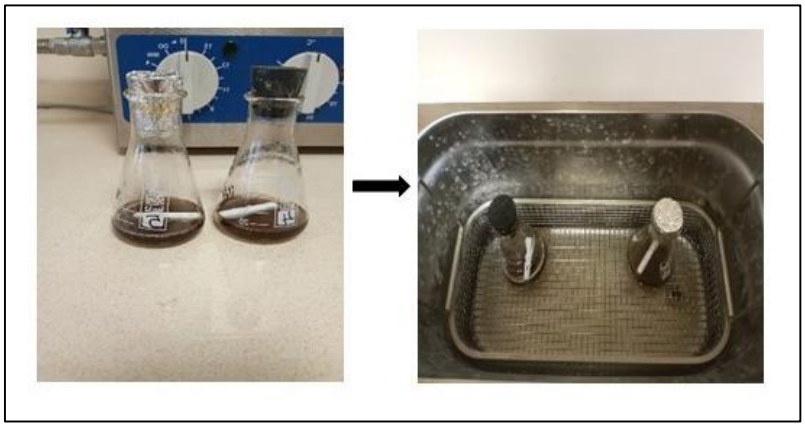
- ✓ İşlem öncesinde havadan absorblanan nemin uzaklaştırılması amacıyla GO ve fGO'ler 50°C'de 3 saat boyunca vakumlu etüvde kurutulur.

- ✓ Toplam 10 ml hazırlanan %20 PES (m/v) çözeltisine kütlece %0,2, %0,6 ve %0,8 GO ve aynı oranlarda fGO eklenir.

- ✓ Hazırlanan GO/PES ve fGO/PES çözeltileri 40˚C'de 24 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılır.

- ✓ Çözelti dökümünden önce GO ve fGO'in PES içerisinde homojen dağılımını sağlamak için oda sıcaklığında ultrasonik banyoda 2 saat karıştırılır. (Bkz. Resim 3.5)

- ✓ Ultrasonik banyodan alınan çözeltiler cam petri kabına dökülerek 50˚C vakumlu etüvde 24 saat kurutulur.



Resim 3.5. Hazırlanan GO/PES ve fGO/PES nanokompozit filmlere uygulanan sonikasyon işlemi

Etüvden alınan nanokompozit filmler cam petrilerden soyulmuş ve çeşitli ölçümler için kullanılmıştır. Çizelge 3.3'te hazırlanan tüm nanokompozit filmlerin isimlendirmesi ve döküm çözeltilerinin bileşimleri sunulmuştur. Nanokompozit kaplamalar içinde aynı isimlendirme kullanılmıştır.

Çizelge 3.3. Döküm çözeltilerinin bileşimi

| İsimlendirme | PES içeriği (% kütlece) | DMAC içeriği (% kütlece) | GO ve fGO içeriği (% kütlece) |
|---|---|---|---|
| Saf PES | 20 | 80 | 0 |
| 0.2 GO/PES | 20 | 79,8 | 0,2 |
| 0.6 GO/PES | 20 | 79,4 | 0,6 |
| 0.8 GO/PES | 20 | 79,2 | 0,8 |
| 0.2 fGO/PES | 20 | 79,8 | 0,2 |
| 0.6 fGO/PES | 20 | 79,4 | 0,6 |
| 0.8 fGO/PES | 20 | 79,2 | 0,8 |

## 3.7. Karakterizasyon Çalışmaları

### 3.7.1. FTIR analizi

Deneysel çalışma kapsamında sentezlenen dolgu malzemelerinin (GO ve fGO) ve PES bazlı nanokompozit filmlerin (GO/PES ve fGO/PES) kimyasal fonksiyonel gruplarını tespit etmek amacıyla Nicolet marka Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektrometresi kullanılmıştır. FTIR spektrumları 500-4000 $cm^{-1}$ dalga boyu aralığında toplanmıştır.

### 3.7.2. XRD analizi

Deneysel çalışma kapsamında sentezlenen dolgu malzemelerinin (GO ve fGO) kristal yapısı, 0.04°/dk tarama hızında (2θ)=0-80° tarama aralığında X-ışını difraktometresi (XRD) ile incelenmiştir.

### 3.7.3. TGA analizi

Deneysel çalışma kapsamında sentezlenen dolgu malzemelerinin (GO ve fGO) ve PES bazlı nanokompozit filmlerin (GO/PES ve fGO/PES) termal stabilitesi termogravimetrik analiz cihazı kullanılarak azot gazı ortamında 10°C/dk ısıtma hızında 25°C'den 900°C'ye ısıtılması ile belirlenmiştir.

### 3.7.4. Temas açı ölçümleri

Hazırlanan GO/PES ve fGO/PES nano kompozit filmlerin ıslanabilirlik özellikleri, temas açısı ölçüm cihazı (Krüss DSA 100, Almanya) ile karakterize edilmiştir. Temas açı

değerlerini elde etmek için mikro enjektörler yardımıyla film yüzeyine yaklaşık 4 μL DI su yerleştirilmiş ve her bir numunenin yüzeyindeki farklı alanlardan en az beş ölçüm yapılarak ortalama temas açı değerleri hesaplanmıştır.

### 3.7.5. Korozyon ölçümleri

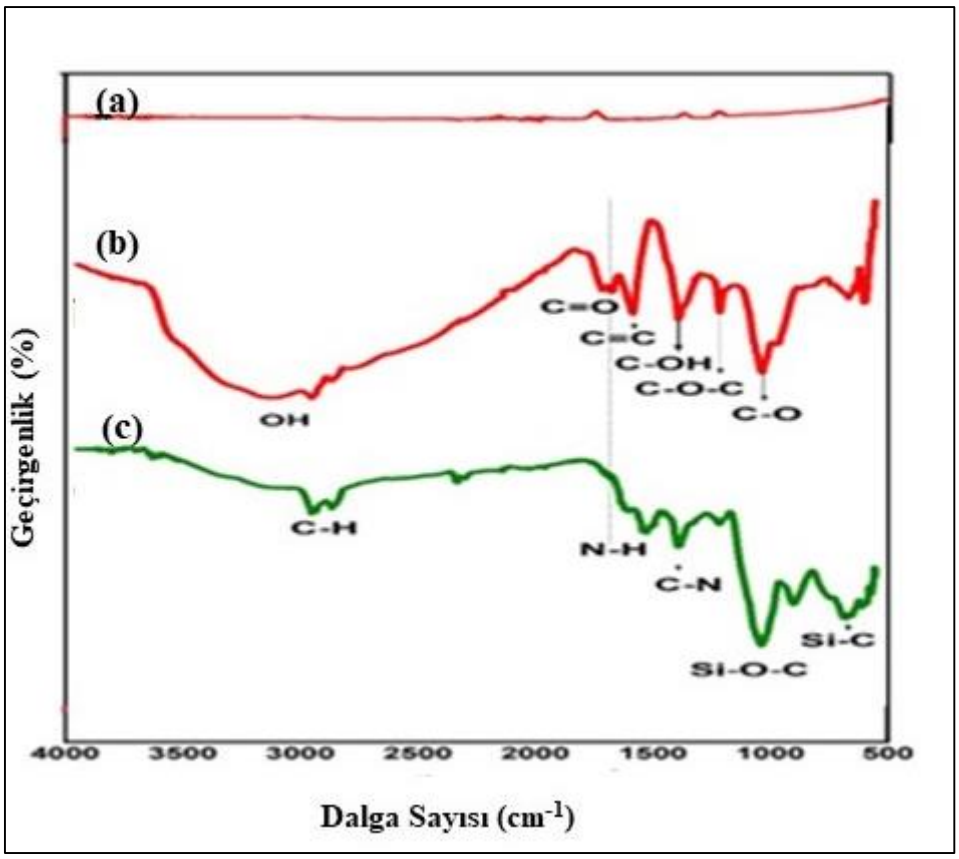
GO/PES ve fGO/PES nanokompozitler ile kaplanmış alüminyum 2024T3 plakaların korozyon ölçümleri için potansiyostat/galvanostat (Referans 3000, Gamry Instruments) cihazı kullanılmıştır. Üç elektrot seti ile elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve potansiyodinamik polarizasyon testleri gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrodu olarak alüminyum, karşıt elektrot olarak doymuş kalomel elektrot (SCE) ve referans elektrot olarak gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl) kullanılmıştır. Empedans ölçümleri, kaplanmış numuneler üzerinde açık devre potansiyelinde (OCP), ±10mV AC genlikte $10^{5}$-$10^{-2}$ Hz frekans aralığında 0,5M NaCl çözeltisi içerisinde 1 saat, 1 gün ve 2 gün daldırma sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Patansiyodinamik polarizasyon testleri 1 saatlik daldırma süresinde 10 mV/s tarama hızında -2.5V ile +2.5V potansiyel aralığında polarize edilmiştir. Elde edilen elektrokimyasal parametreler ZSimpWin yazılımı ile analiz edilmiştir.

# 4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

## 4.1. Grafen Oksit ve İşlevselleştirilmiş Grafen Oksit

### 4.1.1. FTIR ile kimyasal yapı analizi

500-4000 $cm^{-1}$ dalga boyu aralığında FTIR analizi gerçekleştirilen grafit, GO ve fGO örneklerinin FTIR spektrumları Şekil 4.1'de sunulmaktadır.




Şekil 4.1. Grafit, GO ve APTES ile işlevselleştirlmiş GO'e ait FTIR spektrumları, a) Grafit, b) GO ve c) fGO

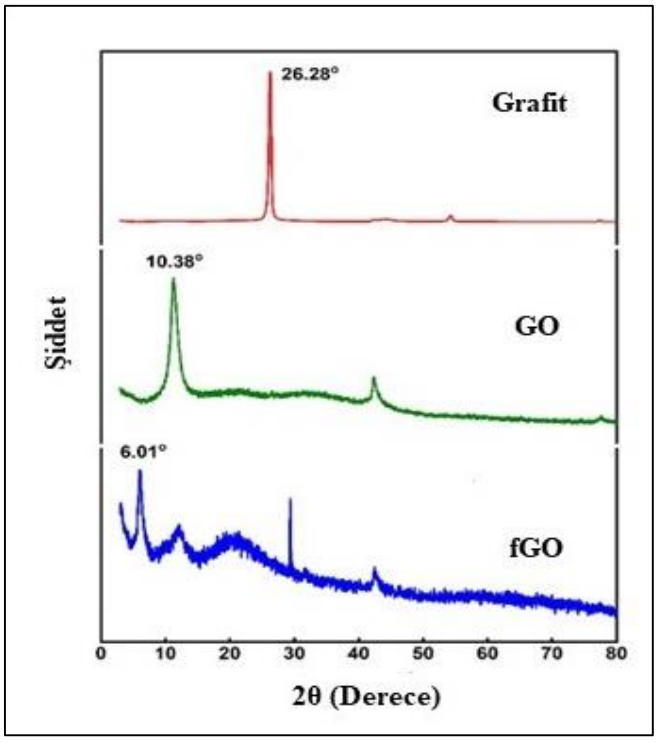
Grafite ait FTIR spektrumu (Şekil 4.1 (a)) incelendiğinde fonksiyonel gruplara ait herhangi bir pik olmadığı açıkça görülmektedir. Grafitin oksidasyonu sonrasında elde edilen GO'e ait spektrumda ise (Bkz. Şekil 4.1 (b)) fonksiyonel grup sayısının belirgin bir şekilde arttığı gözlemlenmiştir. GO spektrumda gözlemlenen 3500-3205 $cm^{-1}$ aralığındaki geniş pik hidroksil (-OH) grubunun gerilmesine karşılık gelmektedir. Şekil 4.1'de gösterildiği gibi GO yüzeyinde gözlemlenen diğer fonksiyonel grupların karakteristik pikleri 1727 $cm^{1}$, 1602

$cm^{-1}$, 1222 $cm^{-1}$ ve 1030 $cm^{-1}$' de gözlenmiştir. Gözlemlenen bu pikler sırasıyla karbonil (C=O), aromatik (C=C), epoksi gruplarının C-O ve alkolsi gruplarının C-O-C gerilmesi ile ilgilidir. Grafitin oksidasyonu ile elde edilen GO'e ait FTIR karakterizasyon sonucu literatür ile uyum içerisindedir ve grafitten modifiye Hummer yöntemi kullanılarak oksidasyonun gerçekleştiğini doğrulamaktadır (Muniyalakshmi ve diğerleri, 2020; Surekha, Krishnaiah, Ravi ve Suvarna, 2020).

APTES ile modifikasyon işleminden sonra elde edilen fGO'in FTIR spektrumu (Şekil 4.1 (c)) incelendiğinde ise yaklaşık 3080 $cm^{-1}$ ve 2880 $cm^{-1}$'de yeni oluşan piklerin olduğu gözlemlenmiştir. Bu pikler sırasıyla amin içerisindeki N-H gerilmesi ve alifatik $CH_2$ grubunun C-H gerilmesi ile ilgilidir (Lee ve Kim, 2020). Ayrıca, GO yapısında 1727 $cm^{-1}$'de gözlemlenen karbonil pikinin fGO spektrumunda 1612 $cm^{-1}$'e düştüğü gözlemlenmiştir. 1612 $cm^{-1}$'deki pik karbonil grubu (C=O) ile amin grubu ($-NH_2$) arasındaki kovelent bağın varlığına atfedilebilir (Papiya, Das, Pattanayak ve Kundu, 2019). Ek olarak fGO spektrumunda gözlemlenen 1049 $cm^{-1}$ pik Si-O-C gerilme titreşimi ile, 668 $cm^{-1}$ titreşim bandı ise Si-C gerilimi ile ilgilidir (Lee ve Kim, 2020; Papiya ve diğerleri, 2019). Elde edilen bulgular APTES ile GO arasındaki etkileşimin gerçekleştiğini doğrulamaktadır.

### 4.1.2. XRD ile kimyasal yapı analizi

Grafitin oksidasyonu ile sentezlenen GO ve fGO'in kristal ve amorf yapısı XRD analizi ile araştırılmıştır. Grafit, GO ve fGO'e ait XRD desenleri Şekil 4.2'de verilmektedir.




Şekil 4.2. Grafit, GO ve fGO'e ait XRD kırınım desenleri

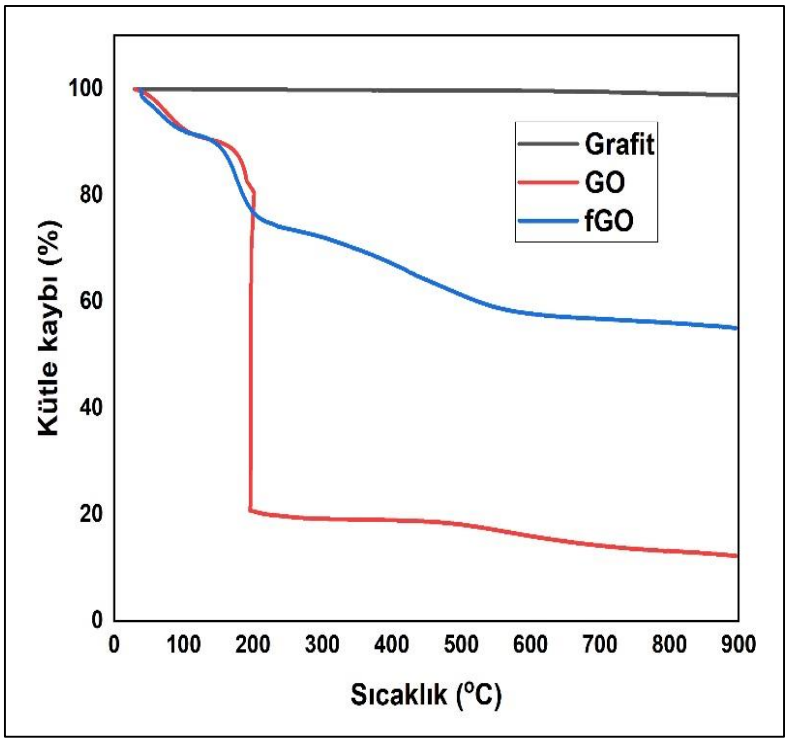
Şekil 4.2 incelendiğinde 2θ=26.28°'de gözlemlenen çok dar ve keskin pik grafit için yüksek kristallik ve düzenli yapının işaretidir (Yu ve diğerleri, 2013). Grafit için ayırt edici olan bu pik, grafitin oksidasyonu sonrasında elde edilen GO'te yok olmuş ve 2θ=10.38° de yeni bir pik gözlemlenmiştir. Elde edilen kırınım piki GO'in (001) düzlem yöneliminin kristal etkisini göstermektedir. Grafen oksit için gözlemlenen yeni pik daha önce bildirilen çalışmalar ile paralellik göstermektedir (Muniyalakshmi ve diğerleri 2020; Yu ve diğerleri 2013; Ganesh, Isloor ve Ismail, 2013). XRD karakterizasyonu ile tabakalar arası mesafe grafit için 0,338 nm iken GO için 0,8514 nm olarak belirlenmiştir. Oksidasyon derecesine bağlı olan tabakalar arası mesafenin yaklaşık %152 artışı GO yapısında bulunan hidroksil, karboksilik, karbonil ve epoksi gibi oksijenli fonksiyonel grupların varlığına atfedilebilir (Li, Zhou, Wang, Li ve Ren, 2015).

Grafen oksitin APTES modifikasyonu sonrasında elde edilen fGO'nin XRD modeli incelendiğinde ise GO için gözlemlenen 2θ=10.38°'deki pikin tepe yoğunluğu azalmış ve yeni pik oluşumu 2θ=6.01°'de gözlemlenmiştir. Ayrıca, APTES modifikasyonu sonrasında 6.01°'de gözlemlenen kırınım piki ile beraber tabakalar arası mesafenin 1,469 nm'ye yükseldiği belirlenmiştir. Karimipour ve diğerlerinin (Karimipour, Shahbazi ve Vatanpour, 2021) çalışmalarında da benzer şekilde APTES ile modifikasyon işleminden sonra GO için

gözlemlenen 2θ=10.57° deki pik yoğunluğunun önemli ölçüde azaldığını raporlamıştır. Literatürde GO'in karakteristik pik yoğunluğundaki azalma kovelent işlevselleştirmeden sonra silan moleküllerinin interkalasyonu ile ilişkilendirilmiştir (Wan, Gong, Tang, Wu ve Jiang, 2014; Li ve diğerleri, 2015). Ayrıca, fGO'in XRD deseninde gözlemlenen 2θ=15°-27° de geniş pikin (Bkz. Şekil 4.2) GO'in APTES modifikasyonunu doğrulamak için kullanıldığı literatürde belirtilmiştir (Chiong, Goh ve Ismail, 2017).

### 4.1.3. TGA ile termal analiz

Sentezlenen GO ve fGO'in termal kararlılığını araştırmak ve birbiri ile karşılaştırmak amacıyla TGA analizi yapılmıştır. Şekil 4.3'te azot ortamında grafit, GO ve fGO'in 25-900°C aralığında elde edilen TGA eğrileri gösterilmektedir.




Şekil 4.3. Grafit, GO ve fGO' in TGA eğrileri

Grafitin TGA eğrisi incelendiğinde (Bkz. Şekil 4.3) 25-900°C aralığında yaklaşık %1'lik kütle kaybı gösterdiği belirlenmiştir. Belirtilen sıcaklık aralığında herhangi başka ayrışma gözlenmediğinden grafitin iyi bir termal stabilite sergilediği söylenilebilir (Assal ve diğerleri, 2019).

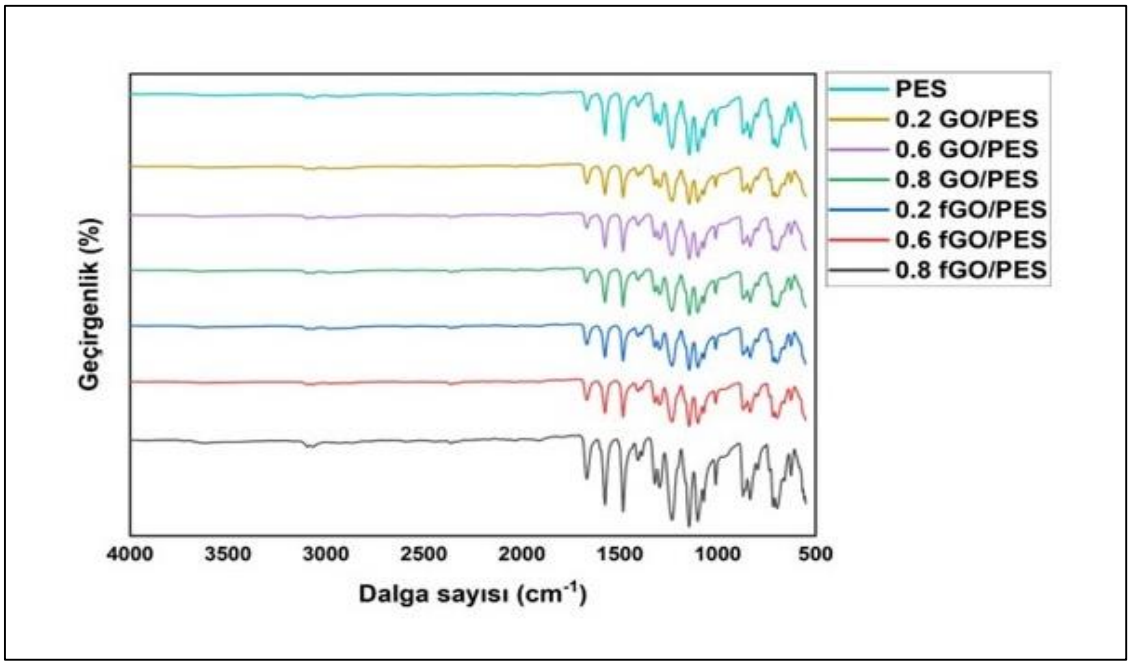
GO'in TGA eğrisi incelendiğinde ise 30-120°C sıcaklık aralığında yaklaşık % 14'lük kütle kaybı gözlemlenmiştir. Gözlemlenen ilk kütle kaybı GO yapısında absorbe edilmiş olan nem ve uçucu safsızlıklardan kaynaklanmaktadır (Farivar, Yap, Karunagaran ve Losic, 2021). GO'in yaklaşık % 68,6'lık ana kütle kaybı ise 195°C sıcaklıkta keskin bir düşüş olarak kaydedilmiştir. Bu gözlem literatürle uyumluluk göstermekle birlikte bu sıcaklıktaki ana kütle kaybının nedeni GO yapısında bulunan hidroksil, epoksi, karboksilat gibi fonksiyonel grupların pirolizi ile açıklanmıştır (Gupta ve Subramanian, 2014; Gupta, Jamatia, Patil, Ma ve Pal, 2018; Singh, Jena, Bhattacharjee ve Besra, 2013).

APTES modifikasyonu sonrasında elde edilen fGO'in TGA eğrisi GO ile karşılaştırıldığında fGO için daha az kütle kaybı gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Modifikasyon sonrasıda fGO için toplam kütle kaybı %44,96 olarak belirlenmiştir. Benzer bir çalışmada Chiong ve diğerleri (Chiong ve diğerleri, 2017) GO'e APTES modifikasyonu sonrasında daha az kütle kaybı gerçekleştiğini belirtmiş ve bu durumun nedenini silan gruplarının GO'e bağlanması neticesinde termal kararlılıktaki iyileşmeye atfetmiştir (Chen ve diğerleri, 2018; Wan ve diğerleri, 2014). Sonuç olarak sentezlenen fGO literatürden elde edilen bulgularla ile paralellik göstermektedir. TGA analiz sonuçları göz önünde bulundurulup GO ile karşılaştırıldığında fGO'in yüksek sıcaklıklarda görece daha stabil davranış sergilediği ve termal kararlılıkta iyileşme sağlandığı söylenilebilir.

## 4.2. Polietersülfon (PES) Filmi ve Nanokompozit Filmler

### 4.2.1. FTIR ile kimyasal yapı analizi

Saf PES ve farklı oranlarda (kütlece % 0,2, %0,6 ve %0,8) GO ve fGO içeriğine sahip GO/PES ve fGO/PES nanokompozit filmlere ait FTIR spektrumları Şekil 4.4'te verilmiştir.




Şekil 4.4. Saf PES, GO/PES ve fGO/PES nanokompozit filmlere ait FTIR spektrumları

Literatürden saf PES'in kimyasal yapısının benzen, eter ve sülfon olmak üzere üç önemli fonksiyonel grup içerdiği bilinmektedir (Abbasi, Sabzehmeidani, Ghaedi, Jannesar ve Shokrollahi, 2021). Saf PES'e ait FTIR spektrumu incelendiğinde 1570-1480 $cm^{-1}$ arasındaki güçlü absorpsiyon bölgesi aromatik benzen halkasının gerilme titreşimleri ile, 1290 ve 1320 $cm^{-1}$'deki iki karakteristik zirve eter grubunun gerilme titreşimleri ile ve yaklaşık 1360 ve 1144 $m^{-1}$'deki absorpsiyon bandı sülfon grubunun asimetrik ve simetrik titreşimleri ile ilişkilidir (Junaidi ve diğerleri, 2020; Zuo, Song ve Yang, 2015; Alenaz, Hussein, Alamry ve Asiri, 2018). Dolayısıyla çalışmamızda elde edilen saf PES spektrumuna ilişkin veriler literatürde daha önce bildirilen PES FTIR analiz sonuçları ile uyumluluk içerisindedir.

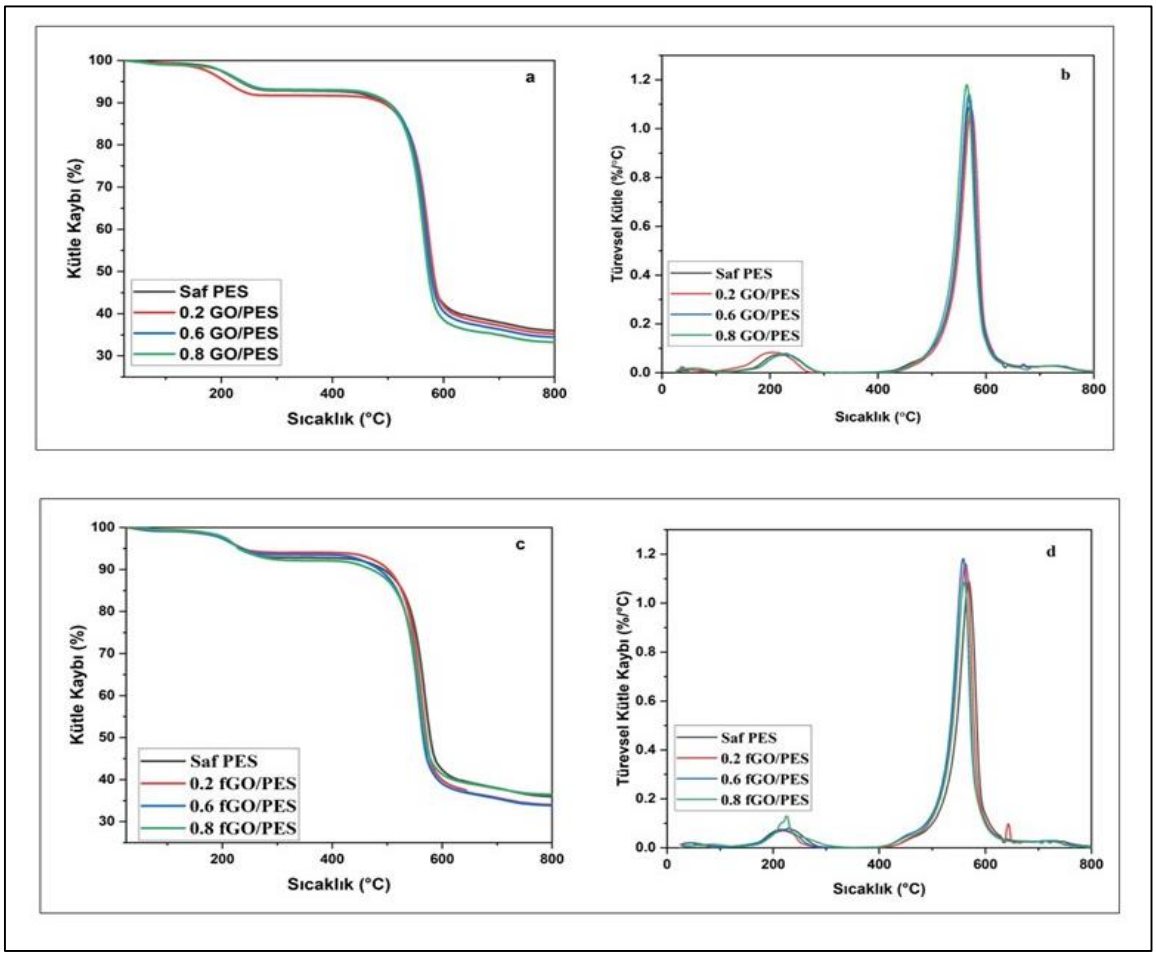
GO/PES nanokompozitlerin FTIR spektrumları incelendiğinde piklerde belirgin bir fark olmadığı ve saf PES FTIR spektrumu ile benzerlik gösterdiği gözlemlenmiştir. Benzer olarak Yan ve diğerleri (Yan ve diğerleri, 2016) GO/PES ile hazırladıkları kompozit filmlerin FTIR spektrumlarına ilişkin saf PES ile benzer karakteristik piklerin gözlemlendiğini ve pik noktalarının pozisyonlarında belirgin bir fark olmadığını raporlamıştır.

fGO/PES nanokompozit filmlerin spektrumları incelendiğinde ise kütlece %0,2 ve %0,6 fGO içerikli nanokompozit filmlerin spektrumları saf PES ile benzerlik gösterirken en

yüksek konsantrasyonda (kütlece %0,8) pik yoğunluklarında artış gözlemlenmiştir. Kütlece %0,8 fGO içeriğine sahip fGO/PES nanokompozit filmde 1020 $cm^{-1}$'deki artan pik APTES hidroliz reaksiyonu ile üretilen -OH grubu ile GO yüzeyine bağlı oksijen atomu arasındaki etkileşim ile ilişkilendirilebilir (Yan ve diğerleri, 2018). Ayrıca 1570 ve 1480 $m^{-1}$'deki pik yoğunluklarındaki artışın birbirine yakın piklerin üst üste gelmesi ile ilişkili olduğu düşünülmektedir.

### 4.2.2. TGA ile termal analiz

Saf PES ve farklı oranlarda dolgu maddesi içeren (kütlece %0,2, %0,6, %0,8 GO ve %0,2, %0,6, %0,8 fGO içeriğine sahip) nanokompozit filmlerin termal özellikleri TGA ve diferansiyel termogravimetrik analiz (DTA) yöntemi kullanılarak analiz edilmiştir. Saf PES, farklı konsantrasyonlarda GO ve fGO içeren nanokompozit filmlerin termal davranış ve karşılık gelen türev eğrileri Şekil 4.5'te sunulmuştur.




Şekil 4.5. Farklı oranlarda GO ve fGO içeren GO/PES ve fGO/PES nanokompozit filmlerin TGA ve DTA eğrileri

Şekil 4.5'te verilen TGA ve DTA eğrilerinden elde edilen saf PES, GO/PES ve fGO/PES nanokompozit filmlerin başlangıç bozunma sıcaklığı ($T_i$), maksimum bozunmanın gerçekleştiği sıcaklık ($T_{max}$) ve 700°C'deki yüzde kalıntı kütlesi değerleri Çizelge 4.1'de listelenmiştir.

Çizelge 4.1. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan GO/PES ve fGO/PES nanokompozit filmlerin termal analiz verileri

| Örnek | Başlangıç bozulma sıcaklığı ($T_i$) | $T_{max}$ (°C) | 700 (°C) Kalıntı kütle yüzdesi (%) |
|---|---|---|---|
| Saf PES | 494,01 | 568,49 | 35,2 |
| 0.2 GO/PES | 498,2 | 572,79 | 34,8 |
| 0.6 GO/PES | 500,4 | 568,68 | 34,3 |
| 0.8 GO/PES | 502,4 | 564,49 | 33,2 |
| 0.2 fGO/PES | 507,8 | 562,73 | 34,1 |
| 0.6 fGO/PES | 490,7 | 558,36 | 34,8 |
| 0.8 fGO/PES | 485,9 | 564,09 | 36,5 |

Şekil 4.5 (a), (c) incelendiğinde saf PES ve tüm nanokompozit filmler için 150-260°C sıcaklık aralığında %5-7 arasında düşük miktarda kütle kaybı gerçekleştiği gözlemlenmiştir. PES ve tüm nanokompozit filmler için bu sıcaklık aralığındaki kütle kaybı nem ve çözücü buharlaşması ile ilgidir (Ahmad ve diğerleri, 2020). Saf PES için bozulmanın başladığı sıcaklık yaklaşık 494,01°C, $T_{max}$ ise 568,49°C olarak kaydedilmiş ve polimer matris 620°C'den sonra tamamen bozunmuştur. Litaratüre göre saf PES için 430-610°C aralığındaki kütle kaybı ana polimer zincirinin bozunmasından kaynaklanmaktadır (Ahmad ve diğerleri, 2020). Farrokhnia ve diğerlerinin (Farrokhnia, Rashidzadeh, Safekordi ve Khanbabaei, 2015) çalışmasında da saf PES için 150-292°C ve 423-757°C sıcaklık aralığında iki aşamada kütle kaybının gerçekleştiği belirtilmiştir. İlk kütle kaybının çözücü buharlaşması, ikinci kütle kaybının ise polimer zincirin ayrılmasından kaynaklandığı raporlanmıştır. Dolayısıyla saf PES için elde edilen TGA verileri literatür bilgileri ile paralellik göstermektedir.

Şekil 4.5'te verilen GO/PES ve fGO/PES nanokompozitlerin TGA-DTA eğrileri incelendiğinde termal bozunma paternlerinin saf PES ile oldukça benzer olduğu, ancak $T_i$, $T_{max}$ ve kalıntı kütlesi değerlerinde hafif kaymaların olduğu gözlemlenmiştir. Literatürden termal stabilitedeki gelişmenin $T_i$, $T_{max}$ ve kalıntı kütlesindeki artış ile doğrulandığı bilinmektedir (Ma ve diğerleri, 2017). Çizelge 4.1'de sunulduğu üzere %0,2, %0,6 ve %0,8 GO içeren GO/PES nanokompozitlerin $T_i$ sıcaklık değerleri sırasıyla 498,2°C, 500,4°C ve 502,4°C iken; %0,2, %0,6 ve %0,8 fGO içeren fGO/PES nanokompozitlerin ise sırasıyla 507,8°C, 490,7°C ve 485,9°C olarak belirlenmiştir.

Saf PES ile karşılaştırıldığında artan GO içeriği ile birlikte nanokompozitlerin $T_i$ değerlerinde sırasıyla 4,19°C, 6,39°C ve 8,39°C'lik artış gözlemlenmiştir. Literatürde yürütülen benzer çalışmalarda da GO ilavesi ile GO/PES nanokompozitlerin $T_i$ sıcaklık değerinde artış sağlandığı ve GO ilavesinin PES'in termal stabilitesi üzerinde olumlu etkisi vurgulanmıştır (Sabet ve Soleimani, 2022; Yan ve diğerleri, 2018; Kiran, Thuyavan, Arthanareeswaran, Matsuura, Ismail, 2016). fGO içerikli nanokompozitlerin $T_i$ değerleri değerlendirildiğinde ise en yüksek $T_i$ sıcaklık değeri 507,8°C ile %0,2 fGO içerikli nanokompozitte gözlemlenmiştir. %0,2 fGO içeren fGO/PES nanokompozit için gözlemlenen en yüksek $T_i$ sıcaklık değeri ile GO'e uygulanan APTES işlevselliğinin PES'in termal stabilitesini iyileştirmede etkili olduğu söylenilebilir. Termal stabilitedeki artış fGO ile PES arasındaki uyumlu arayüz etkileşimi ile açıklanabilir (Yan ve diğerleri, 2016)

Nanokompozitlerin $T_{max}$ sıcaklık değerleri incelendiğinde, $T_{max}$ sıcaklığı %0,2, %0,6 ve %0,8 GO içeren GO/PES nanokompozitler için sırasıyla 572,79°C, 568,68°C, 564,49°C iken; %0,2, %0,6 ve %0,8 fGO içeren fGO/PES nanokompozitlerin ise 562,73°C, 558,36°C, 564,09°C'dir. Tüm nanokompozit filmler 558,36-572,79°C sıcaklık aralığında oldukça yüksek $T_{max}$ sergilemişlerdir. Saf PES ve tüm nanokompozit filmler arasında en yüksek $T_{max}$ değeri %0,2 GO içerikli GO/PES nanokompozit filmde gözlemlenmiştir. 700°C'de gözlemlenen kalıntı kütlesi değerleri artan GO içerine göre sırasıyla %34,8, %34,3 %33,2 iken; artan fGO içeriğine göre ise sırasıyla %34,1, %34,8 ve %36,5 olarak belirlenmiştir. Yüzde kalıntı kütlesi değerlerinin tüm nanokompozitler için ±3,3 olacak şekilde benzerlik gösterdiği gözlenmiştir. En yüksek kalıntı kütlesi %0,8 fGO içeren nanokompozitte gözlemlenmiştir. Saf PES ile karşılaştırıldığında artan GO ve fGO içeriği kalıntı kütlesi değerinde kayda değer bir artış sağlamamıştır.

### 4.2.3. Yüzey ıslanabilirilik analizi

Deiyonize su damlacıkları ile nanokompozit film yüzeyi arasında ölçülen temas açı değerleri malzemenin hidrofilik/hidrofobik özellikleri hakkında bilgi vermektedir. Daha düşük temas açı değeri malzemenin daha fazla ıslanabilirliğini yani başka bir ifade ile daha hidrofilik özelliklere sahip olduğunu göstermektedir. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan GO/PES ve fGO/PES nanokompozit filmlerin yüzey ıslanabilirlik özellikleri ile ilgili bilgi edinebilmek için yüzey temas açı ölçümleri yapılmış ve sonuçlar Çizelge 4.2'de listelenmiştir.

Çizelge 4.2. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan GO/PES ve fGO/PES nanokompozit filmlerin temas açı sonuçları

| Örnek | Temas açı değeri |
|---|---|
| Saf PES | 77± 2,60° |
| 0.2 GO/PES | 71± 2,8° |
| 0.6 GO/PES | 70± 3,9° |
| 0.8 GO/PES | 65± 1,6° |
| 0.2 fGO/PES | 60,6± 2,77° |
| 0.6 fGO/PES | 63,6± 5,3° |
| 0.8 fGO/PES | 73,6± 1,1° |

Saf PES film temas açı değeri 77± 2,60°'dir. Kütlece %0,2, %0,6 ve %0,8 GO içerikli GO/PES nanokompozit filmlerin temas açı değerleri sırasıyla 71± 2.8°, 70± 3,9° ve 65± 1,6° olarak; kütlece %0,2, %0,6 ve %0,8 fGO içerikli fGO/PES nanokompozit filmlerin ise 60,6± 2,77°, 63,6± 5,3° ve 73,6± 1,1° olarak tespit edilmiştir.

Temas açı ölçüm sonuçları değerlendirildiğinde saf PES filmin en yüksek temas açı değerine sahip olduğu, artan GO içeriğine bağlı olarak ise temas açı değerinin düştüğü gözlemlenmiştir (Bkz. Çizelge 4.2). Saf PES'in en yüksek temas açı değerine sahip olması

yapısında bulunan ester zincirlerinden dolayı daha düşük hidrofilik özelliklere sahip olduğunu doğrulamaktadır (Junaidi ve diğerleri, 2020). Artan GO içeriği ile korele olarak hidrofilik özellikteki iyileşme literatürden elde edilen bilgilerle paralellik göstermektedir. Bu durum literatürde GO yüzeyinde bulunan -OH ve -COOH gibi oksijen içeren fonksiyonel grupların varlığı ile ilişkilendirilmiştir (Junaidi ve diğerleri, 2020; Yu ve diğerleri, 2013; Ahmad ve diğerleri, 2020). Ayrıca yürütülen benzer bir çalışmada Kadhim ve diğerleri (Kadhim, Al-Ani, Al-Shaeli, Alsalhy ve Figoli, 2020) GO içeriğinin artmasıyla PES membranların ortalama pürüzlülük değerinin azaldığını, ortalama gözenek çap değerlerinin ise arttığını raporlamıştır. Bu nedenle fonksiyonel grupların yanı sıra yüzey pürüzlülük değerindeki düşüş ve gözeneklilikteki artış GO/PES nanokompozit filmlerin hidrofilik davranış sergilemesinde etkili olmuş olabileceği öngörülmektedir.

Farklı konsantrasyonlardaki fGO içeren fGO/PES nanokompozit filmlerin temas açı değerleri incelendiğinde ise %0,2 ve %0,6 fGO içeren nanokompozit filmler aynı oranda GO içeren filmlere göre daha düşük temas açı değerine sahiptir. fGO içeren nanokompozit filmlerdeki artan hidrofiliklik -OH, Si-O ve $NH_2$ gibi hidrofilik grupların yüzeye yakın konumlanması ile açıklanabilir (Luque-Alled ve diğerleri, 2020; Amiri, Asghari, Vatanpour ve Rajabi, 2021). fGO/PES nanokompozit filmler artan fGO içeriğine göre değerlendirildiğinde ise; fGO içerinin artması ile ilgili filmin temas açı değerinin arttığı dolayısıyla görece daha hidrofobik özellik kazandığı görülmektedir. APTES ile modifiye edilmiş GO'in hidrofilikliği düşünüldüğünde artan fGO içeriği ile hidrofilikliğin artması beklenirken temas açı değerindeki artış Leaper ve diğerlerinin çalışmasında (Leaper ve diğerleri, 2018) yüzey gözenekliğindeki azalma ile açıklanmıştır. Dolayısıyla nanokompozit filmler arasında %0,8 fGO içerikli fGO/PES nanokompozit filmde gözlemlenen daha yüksek temas açı değeri yüzey pürüzlülüğü ve gözenekliliğinde meydana gelebilecek farklılıklarla açıklanabilir.

## 4.3. Kaplamaların Korozyon Ölçüm Sonuçları

### 4.3.1. Tafel polarizasyon analiz sonuçları

Saf PES ve farklı oranlarda dolgu maddesi içeren (kütlece %0,2, %0,6, %0,8 GO ve %0,2, %0,6, %0,8 fGO içeriğine sahip) nanokompozit kaplamalar ile kaplanmış alüminyum 2024T3 plakaların 0,5M NaCl çözeltisine 1 saat daldırıldıktan sonra elden edilen

potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 4.6'da gösterilmektedir. Çizelge 4.3'te ise korozyon potansiyeli ($E_{corr}$), korozyon akım yoğunluğu ($I_{corr}$) ve korozyon hız ($C_R$) verileri sunulmuştur. $E_{corr}$ ve $I_{corr}$ değerleri elde edilen ilgili polarizasyon eğrisinin ekstrapolasyonundan elde edilirken, korozyon hızı Eşitlik 4.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

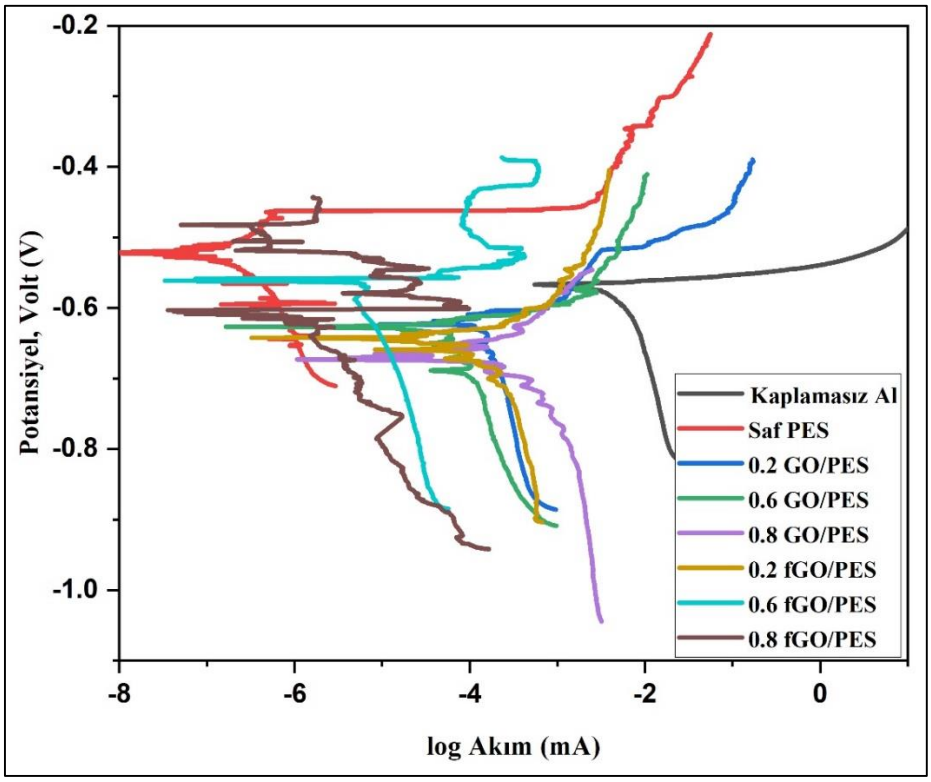
$$\text{Korozyon Hızı } (C_R) = \frac{I_{corr} \text{ x } K \text{ x } E_A}{d \text{ x } A} \quad \text{.....(4.1)}$$

Eşitlik 4.1'de yer alan K, korozyon hız birim sabitini (3272 mmpy), $E_A$, metalin eşdeğer ağırlığını (9,380 g/eq), $I_{corr}$ korozyon akım yoğunluğunu, d metalin yoğunluğunu (2,770 g/cm$^3$), A ise metalin korozyon ölçümü yapılan yüzey alanını (2,545 cm$^2$) ifade eder.

Ayrıca korozyon koruma etkinliği (corrosion protection efficiency, PE) kaplamaların korozyon önleme özelliklerini değerlendirmede doğrudan kullanılan parametrelerden biridir. Hazırlanan kaplamaların korozyon koruma etkinliği Eşitlik 4.2 kullanılarak hesaplanmış ve Çizelge 4.3'te listelenmiştir.

$$\%P.E = \frac{I_{Corr(\text{kaplamasız alüminyum})} - I_{corr(\text{kaplama})}}{I_{corr(\text{kaplamasız alüminyum})}} x100 \quad \text{.....(4.2)}$$

Eşitlik 4.2'de $I_{corr}$(kaplamasız alüminyum), kaplamasız alüminyum örnek için korozyon akım yoğunluğunu, $I_{corr}$ (kaplama) ise ilgili nanokompozit kaplamaya ait korozyon akım yoğunluğunu ifade eder.




Şekil 4.6. Kaplamasız alüminyum 2024T3, kütlece %0,2, %0,6 ve %0,8 GO içeriğine sahip GO/PES ve aynı içerikli fGO/PES örneklerinin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri (0,5M NaCl çözeltisinde, 1 saatlik daldırma)

Literatürde genellikle daha düşük $I_{corr}$ ve daha yüksek $E_{corr}$ değeri kaplamaların daha iyi korozyon önleyici özellik gösterdiği anlamına gelmektedir. Ayrıca Faraday yasasına göre $I_{corr}$ değeri ile korozyon hızı doğru orantılıdır (Xie ve diğerleri, 2020). Eşitlik 4.1'de de belirtildiği üzere daha düşük $I_{corr}$ değerine sahip kaplama daha düşük korozyon hızına sahip olacaktır. Eşitlik 4.2'ye göre ise korozyon akım yoğunluğundaki düşüş korozyon koruma etkinliğinin artmasına yol açacaktır. Çizelge 4.3 incelendiğinde saf PES ile kaplanmış 2024T3 örneğinin $E_{corr}$, $I_{corr}$ ve korozyon hız değerleri sırasıyla -521 mV, $4{,}039 \times 10^{-4}$ µA/cm$^2$ ve $1{,}757 \times 10^{-6}$ mm/yıl iken; kaplanmamış 2024T3 alüminyum plaka için bu değerler sırasıyla -568 mV, 6,552 µA/cm$^2$ $2{,}851 \times 10^{-2}$ mm/yıl olarak tespit edilmiştir. Kaplanmamış alüminyum plaka ile kıyaslandığında saf PES'in $E_{corr}$ değerinin daha pozitif konumlandığı, $I_{corr}$ ve korozyon hız değerlerinde ise belirgin bir düşüş (yaklaşık dört büyüklük mertebesi) yaşandığı gözlemlenmiştir. Dolayısıyla, çalışmamız kapsamında geliştirilen saf PES kaplama ile 2024T3 alüminyum alaşımının korozyon önleme performansı önemli ölçüde iyileştirilmiştir. PES ile kaplanmış 2024T3 alüminyum alaşımın gelişmiş korozyon koruması, alüminyum levhanın aşındırıcı sıvı ile doğrudan temasını önleyebilen PES kaplama yüzeyinin fiziksel koruyucu etkisine atfedilebilir (Zhang ve diğerleri, 2017).

Çizelge 4.3. Kaplamaların 0,5M NaCl çözeltisine 1 saatlik daldırılmasından sonra potansiyodinamik polarizasyon ölçümlerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler

| Örnek | Korozyon potansiyeli ($E_{corr}$) (mV) | Korozyon akım yoğunluğu ($I_{corr}$) ($\mu A/cm^2$) | Korozyon hızı ($C_R$) (mmpy-mm/yıl) | Korozyon Koruma Etkinliği (PE) (%) |
|---|---|---|---|---|
| Kaplamasız Al | -568 | 6,552 | $2,851x10^{-2}$ | - |
| Saf PES | -521 | $4,039x10^{-4}$ | $1,757x10^{-6}$ | 99,994 |
| 0.2 GO/PES | -623 | $1,539x10^{-1}$ | $6,694x10^{-4}$ | 97,652 |
| 0.6 GO/PES | -626 | $1,553x10^{-1}$ | $6,756x10^{-4}$ | 97,630 |
| 0.8 GO/PES | -672 | $2,562x10^{-1}$ | $1,115x10^{-3}$ | 96,090 |
| 0.2 fGO/PES | -642 | $6,551x10^{-2}$ | $2,850x10^{-4}$ | 99 |
| 0.6 fGO/PES | -561 | $6,480x10^{-3}$ | $2,820x10^{-5}$ | 99,901 |
| 0.8 fGO/PES | -603 | $1,890x10^{-3}$ | $8,222x10^{-6}$ | 99,971 |

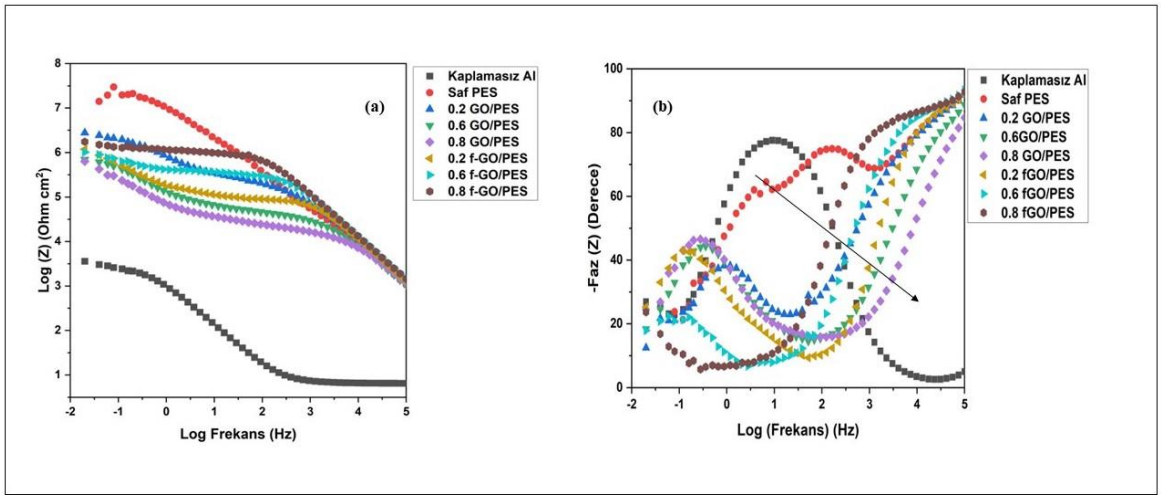
Şekil 4.6 incelendiğinde kaplamasız alüminyum örneğine kıyasla hazırlanan tüm GO/PES ve fGO/PES nanokompozit kaplamalar ile kaplanmış yüzeylerde korozyon akım yoğunluğunun düştüğü görülmektedir. Çizelge 4.3'te de belirtildiği üzere nanokompozit kaplamaların $I_{corr}$ değerleri kaplamasız alüminyum örneğe kıyasla bir-üç büyüklük mertebesinde azalmış, $I_{corr}$ değerindeki azalmanın bir sonucu olarak alüminyum örneğin korozyon hızı önemli ölçüde düşmüş ve korozyon koruma etkinliği artmıştır. Elde edilen bulgular hazırlanan tüm nanokompozit kaplamaların kaplamasız alüminyuma belirli bir korozyon direnci kazandırdığını göstermektedir.

GO/PES ve fGO/PES nanokompozit kaplamalar korozyon hızı bakımından incelendiğinde kütlece %0,2, %0,6 ve %0,8 GO içerikli GO/PES kaplamalarda $6,694x10^{-4}$ mm/yıl, $6,756x10^{-4}$ mm/yıl ve $1,115x10^{-3}$ mm/yıl değerleri elde edilirken; aynı oranlarda fGO içeren fGO/PES kaplamalarda $2,850x10^{-4}$ mm/yıl, $2,820x10^{-5}$ mm/yıl ve $8,222x10^{-6}$ mm/yıl olarak elde edilmiştir. Korozyon hız verileri fGO içeren tüm kaplamaların GO içerikli kaplamalara göre daha iyi korozyon koruması sağladığını göstermektedir. Artan GO içeriği ile

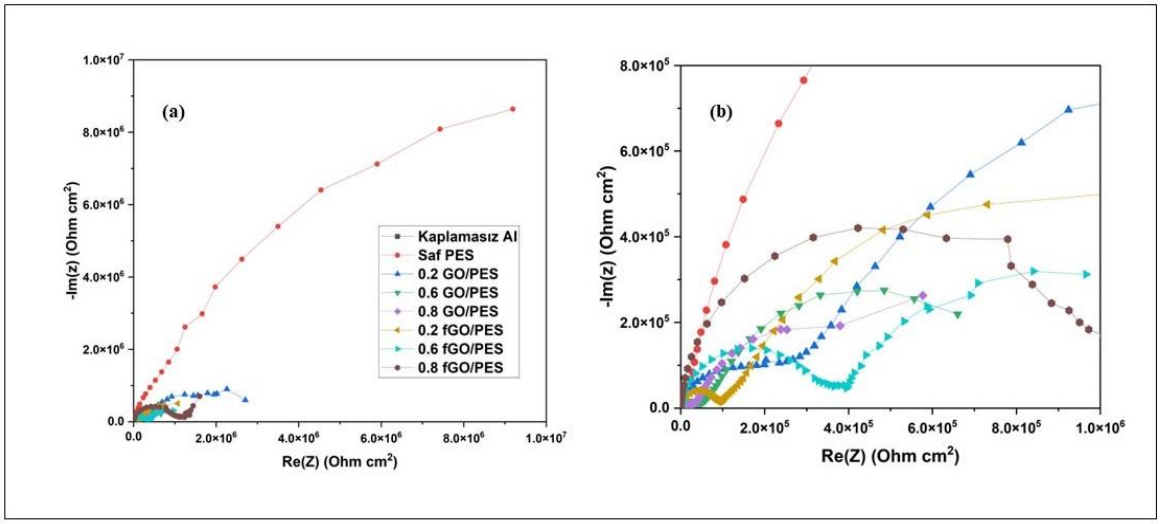
nanokompozit kaplamaların korozyon hızı artarken; artan fGO içeriğine göre ise korozyon hızı düşmüştür. Nanokompozit kaplamaların korozyon hızı kıyaslandığında sıralama büyükten küçüğe doğru 0.8-GO/PES, 0.6-GO/PES, 0.2-GO/PES, 0.2-fGO/PES, 0.6-fGO/PES ve 0.8-fGO/PES şeklindedir. Nanokompozit kaplamalar arasıda en iyi korozyon direnç özelliğini %0,8 fGO içeren fGO/PES ($I_{corr}$: 1,890x$10^{-3}$ μA/$cm^2$, $C_R$: 8,222x$10^{-6}$ mm/yıl, %PE: 99,971) göstermiştir. 0.8-fGO/PES nanokompozit kaplama ile saf PES'in korozyon koruma performansına yaklaşılmış olsada beklenildiği gibi saf PES kaplamanın korozyon direncinde anlamlı bir iyileşme gözlemlenememiştir. Saf PES kaplama ($C_R$:1,757x$10^{-6}$ mm/yıl, %PE: 99,994) alüminyum 2024T3 alaşımı üzerinde en iyi korozyon koruma performansına sahip kaplama olmuştur.

### 4.3.2. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) analiz sonuçları

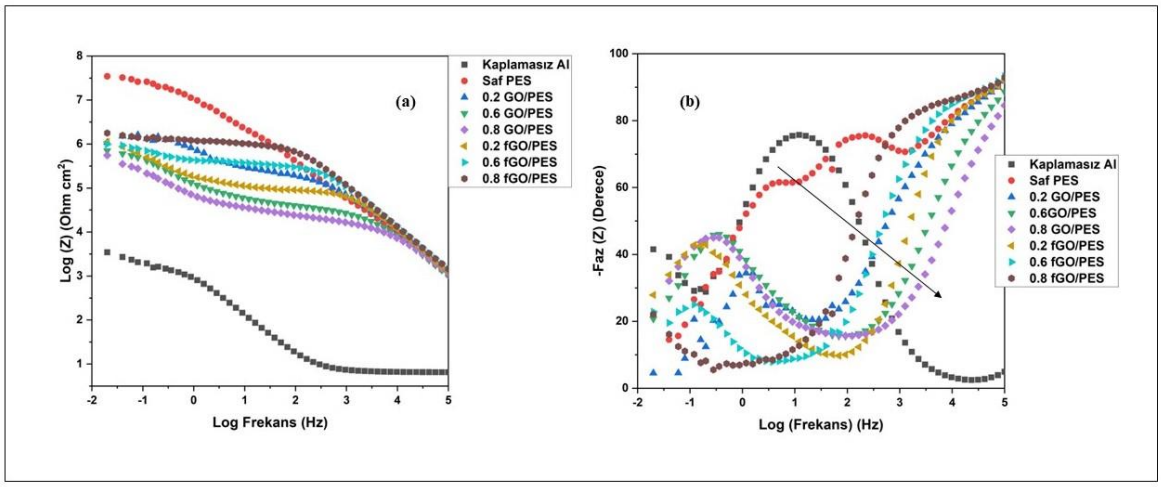
PES kaplamalardaki GO ve fGO içeriğinin korozyon direnci üzerine etkilerini incelemek ve nanokompozit kaplamaların korozyon davranışları hakkında daha detaylı bilgi edinebilmek için EIS ölçümleri yapılmıştır. Farklı oranlarda (kütlece %0,2, %0,6 ve %0,8) GO ve fGO içeren GO/PES ve fGO/PES nanokompozit kaplamalar ile kaplanmış alüminyum 2024T3 plakalar 0,5M NaCl çözeltisine 1 saat, 1 gün ve 2 gün maruz bırakıldıktan sonra elde edilen Bode ve Nyquist diyagramları sırasıyla Şekil 4.7, Şekil 4.8, Şekil 4.9, Şekil 4.10, Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'de sunulmuştur.



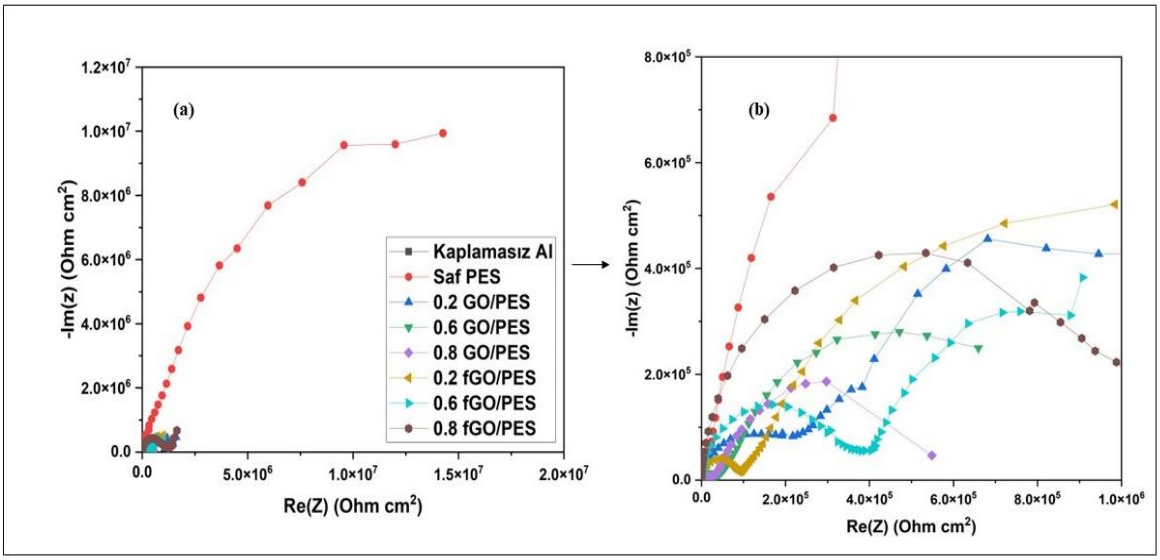

Şekil 4.7. Saf PES, GO/PES ve f-GO/PES nanokompozit kaplamaların 0,5M NaCl çözeltisinde 1 saatlik maruziyet sonrası elde edilen Bode grafikleri a) frekans, b) faz açısı



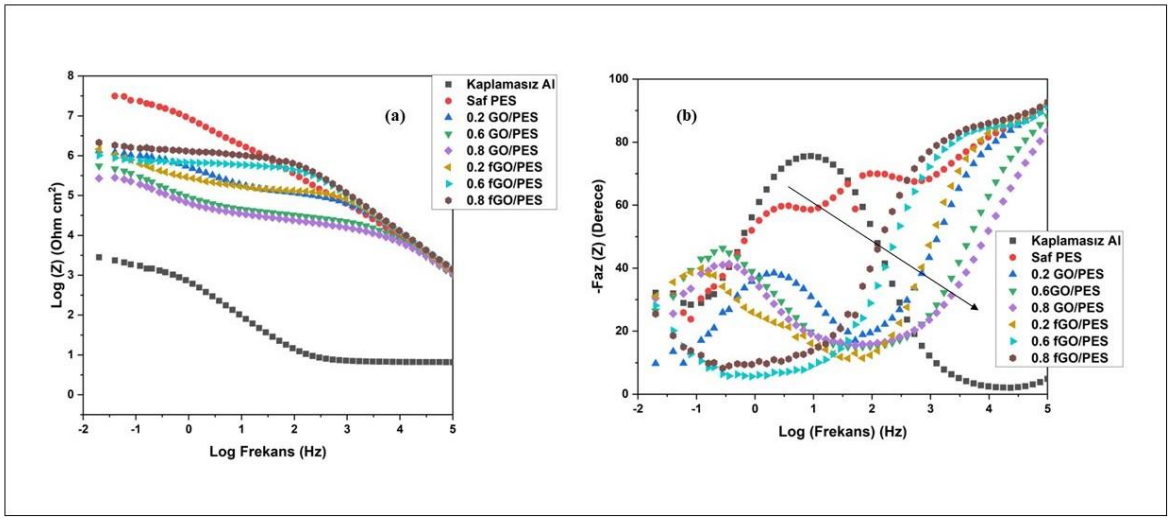

Şekil 4.8. Saf PES, GO/PES ve fGO/PES nanokompozit kaplamaların 0,5M NaCl çözeltisinde 1 saatlik maruziyet sonrası elde edilen a) Nyquist çizimi, b) kısmen büyütülmüş görüntüsü



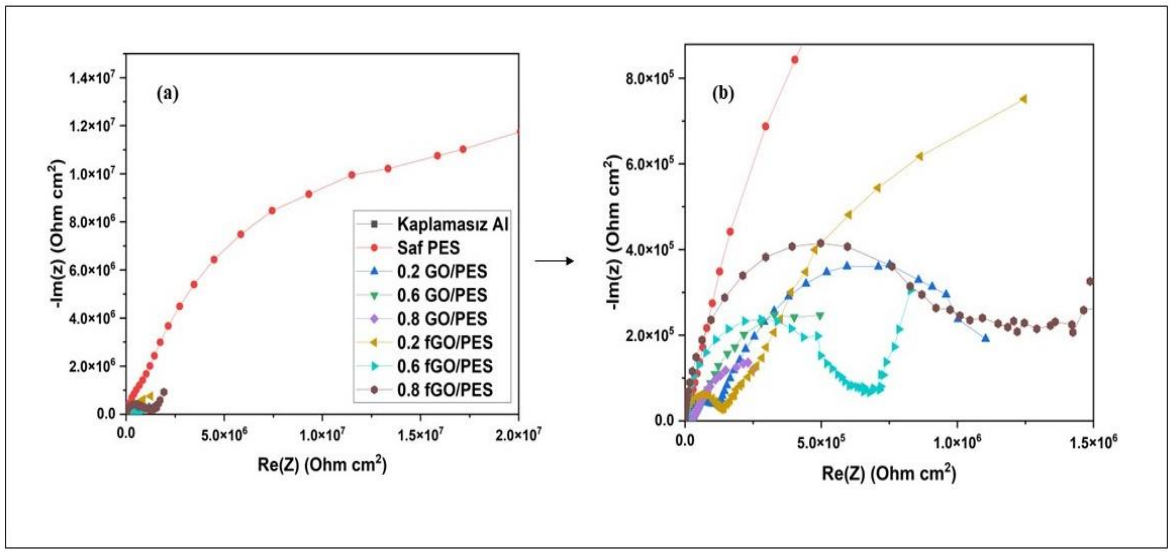

Şekil 4.9. Saf PES, GO/PES ve f-GO/PES nanokompozit kaplamaların 0,5M NaCl çözeltisinde 1 günlük maruziyet sonrası elde edilen Bode grafikleri a) frekans, b) faz açısı




Şekil 4.10. Saf PES, GO/PES ve fGO/PES nanokompozit kaplamaların 0,5M NaCl çözeltisinde 1 günlük maruziyet sonrası elde edilen a) Nyquist çizimi, b) kısmen büyütülmüş görüntüsü




Şekil 4.11. Saf PES, GO/PES ve f-GO/PES nanokompozit kaplamaların 0,5M NaCl çözetisinde 2 günlük maruziyet sonrası elde edilen Bode grafikleri a) frekans, b) faz açısı




Şekil 4.12. Saf PES, GO/PES ve fGO/PES nanokompozit kaplamaların 0,5M NaCl çözeltisinde 2 günlük maruziyet sonrası elde edilen a) Nyquist çizimi, b) kısmen büyütülmüş görüntüsü

Genel olarak Bode diyagramı üzerinde düşük frekansta okunan empedans değeri ($|Z|_{0.01Hz}$) kaplamanın korozyon direncini tanımlamak için kullanılmaktadır (Xie ve diğerleri, 2020). Şekil 4.7 (a)'da sunulan kaplamaların korozif ortama 1 saatlik maruziyet sonrasında elde edilen Bode diyagramı incelendiğinde kaplamasız alüminyum örnek için $|Z|_{0.01Hz}$ değeri $10^3$-$10^4$ $\Omega \cdot cm^2$ arasındadır. Saf PES, GO/PES ve fGO/PES ile kaplanmış tüm örneklerde ise empedans değerinin $10^6$-$10^8$ $\Omega \cdot cm^2$ arasına konumlandığı görülmektedir. Bu durum aşındırıcı ortam ile metal alt tabaka arasındaki doğrudan teması önleyen kaplamaların

bariyer etkisine atfedilebilir (Li ve diğerleri, 2021). Şekil 4.7 (a), Şekil 4.9 (a), ve Şekil 4.11 (a)'de görüldüğü gibi saf PES kaplamanın 1 saat, 1 gün ve 2 gün sonunda $|Z|_{0.01Hz}$ değeri yaklaşık $10^7$ $\Omega.cm^2$ ile en yüksek konumdadır.

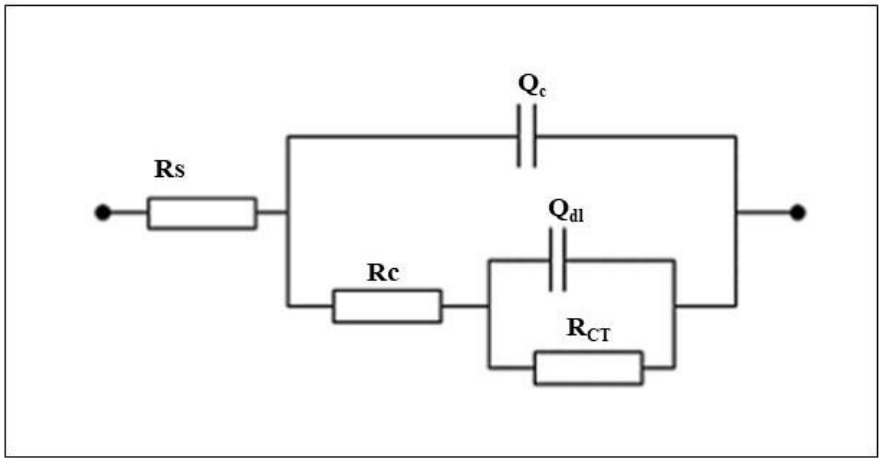
Nanokompozit kaplamalar kendi içlerinde değerlendirildiğinde ise korozif ortama 2 günlük maruziyet sonrasında 0.8-fGO/PES ve 0.6-fGO/PES en yüksek empedans değerine sahipken; 0.2-GO/PES ve 0.2-fGO/PES benzer, 0.6-GO/PES ve 0.8-GO/PES en düşük $|Z|_{0.01Hz}$ değerine sahiptir (Bkz. Şekil 4.11 (a)). Bode diyagramından %0,8 fGO ve %0,6 fGO içeren nanokompozit kaplamaların aynı oranda GO içeren kaplamalara kıyasla korozyon direncinin daha iyi olduğu belirlenmiştir. GO/PES nanokompozit kaplamalarda artan GO içeriği ile korozyon direnci düşerken, fGO/PES kaplamalarda artan fGO içeriği kaplamaların korozyon direncini arttırmıştır.

İkinci empedans verileri, Bode diyagramından elde edilen verileri daha iyi vurgulayan faz açısı grafikleri ile doğrulanmıştır. Kaplamaların frekans-faz açısı çizimlerinin birbirinden farklı olduğu Şekil 4.7 (b), Şekil 4.9 (b) ve 4.11 (b)'de açıkca görülmektedir. Kaplamasız alüminyum örneği düşük ve yüksek frekans bölgesinde minumum faz açısı sergilerken orta frekans aralığında maksimum faz açısı değerine ulaşmıştır. Buna karşılık tüm kaplamalar yüksek frekans bölgesinde (0.1 MHz) -80° ile -93° arasında çok daha büyük faz açıları sergilemiştir. Yüksek frekanstaki faz açısı ($\Theta_{0.1MHz}$) değeri kaplamanın korozyon direnci ile ilişkilendirilirken, orta ve yüksek frekans aralığında faz açısısının geniş değişimi belirgin korozyon etkisi ile ilişkilendirilmiştir (Yang, Zhu ve Hong, 2020). 2 günlük korozif ortama maruziyet süresi sonrasında elde edilen faz açısını temsil eden Şekil 4.11 (b)'de ok işareti ile gösterildiği yönde kaplamaların korozyon önleme performansı azalan sırasıyla saf PES kaplama, 0.8-fGO/PES, 0.6-fGO/PES, 0.2-fGO/PES, 0.2-GO/PES, 0.6-GO/PES ve 0.8-GO/PES şeklindedir.

Kaplamaların farklı daldırma sürelerindeki (1 saat, 1 gün ve 2 gün) Nyquist çizimleri Şekil 4.8 (a), Şekil 4.10 (a), Şekil 4.12 (a)'da ve kısmen büyütülmüş görüntüleri Şekil 4.8 (b), Şekil 4.10 (b) ve Şekil 4.12 (b)'de gösterilmektedir. Daha geniş çaplı Nyquist yarım daireleri gelişmiş korozyon direncini belirtmektedir (Rajitha ve Mohana, 2020). Nanokompozit kaplamaların kısmen büyütülmüş Nyquist çizimleri incelendiğinde yüksek ile orta frekans bölgesinde basık bir yarım daire ve düşük frekanslarda ise endüktif döngü gözlemlenmiştir. Nanokompozit kaplamalarda gözlemlenen tüm kapasitif lupların şekilleri aynı iken, değişen

GO ve fGO içeriği ile yarım dairenin çapları farklılık göstermektedir. Bu durum farklı oranlarda GO ve fGO ilavesi ile korozyon direncinin değiştiğini ancak korozyon olayının aynı mekanizma üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir (Li ve diğerleri, 2021). 2 günlük maruziyet sonrasında Nyguist eğrilerinin çapları Bode grafiklerinden elde edilen empedans verileri ile aynı düzene sahiptir. En iyi koruma saf PES kaplama ile sağlanırken, nanokompozit kaplamalarda korozyon koruma performansı azalan sıra ile 0.8-fGO/PES, 0.6-fGO/PES, 0.2-fGO/PES, 0.2-GO/PES, 0.6-GO/PES ve 0.8-GO/PES şeklindedir.

Kaplamaların korozyon koruma mekanizmasının daha iyi anlaşılabilmesi için kaplanmış örneklerin elektrokimyasal davranışı eşdeğer elektrik devre kullanılarak modellenmiştir. Modellenen eşdeğer elektrik devresi Şekil 4.13'de gösterilmektedir.




Şekil 4.13. EIS verilerini modellemek için kullanılan eşdeğer elektrik devresi

Şekil 4.13'de $R_s$ çözelti direncini, $R_C$ kaplama direncini, $Q_c$ kaplamanın sabit faz elemanını, $Q_{dl}$ çift katmanlı sabit faz elemanını, $R_{CT}$ ise yük transfer direncini ifade etmektedir. Devrenin modellenmesi ile elde edilen elektrokimyasal parametreler Çizelge 4.4'te sunulmuştur.

Çizelge 4.4. Eşdeğer devre elemanları kullanılarak elde edilen elektrokimyasal parametreler, (0,5M NaCl çözeltisi içerisinde 1 saat, 1 gün ve 2 gün daldırma sonrası)

| Örnek | Süre | $R_{c,}$ (KΩ.cm$^2$) | $R_{CT,}$ (MΩ.cm$^2$) |
|---|---|---|---|
| Kaplamasız alüminyum 2024T3 | 1 saat | 2,57 | 0,0049 |
| | 1 gün | 1,69 | 0,0128 |
| | 2 gün | 1,69 | 0,005 |
| Saf PES | 1 saat | 33,2 | 27,7 |
| | 1 gün | 33,5 | 31,8 |
| | 2 gün | 43,4 | 37,6 |
| 0.2 GO/PES | 1 saat | 191 | 3,4 |
| | 1 gün | 159 | 4,3 |
| | 2 gün | 105 | 1,23 |
| 0.6 GO/PES | 1 saat | 41,1 | 1,35 |
| | 1 gün | 34,5 | 1,23 |
| | 2 gün | 26,2 | 1,2 |
| 0.8 GO/PES | 1 saat | 25,8 | 0,916 |
| | 1 gün | 25,7 | 1,36 |
| | 2 gün | 24 | 0,464 |
| 0.2 fGO/PES | 1 saat | 86,7 | 3,2 |
| | 1 gün | 86,8 | 2,4 |
| | 2 gün | 123 | 7,5 |
| 0.6 fGO/PES | 1 saat | 332 | 2,1 |
| | 1 gün | 324 | 3,5 |
| | 2 gün | 569 | 2,8 |
| 0.8 fGO/PES | 1 saat | 557 | 1,8 |
| | 1 gün | 896 | 6,3 |
| | 2 gün | 648 | 7,7 |

Çizelge 4.4'te sunulan $R_c$ ve $R_{ct}$ değerleri kaplanmış yüzeylerin korozyon direncini değerlendirmek için kullanılan önemli iki parametredir. $R_c$ değeri kaplamanın elektrolit difüzyonuna karşı direnci olarak ifade edilirken, $R_{ct}$ değeri ise metal yüzey boyunca

elektron transferine karşı direnci ifade etmektedir (Pourhashem, Rashidi, Vaezi ve Bagherzadeh, 2017). Dolayısıyla kaplamaların korozyona karşı koruma performansı $R_c$ ve $R_{ct}$ değerinin büyüklüğü ile değerlendirilmektedir. Kaplamasız alüminyum örneğinin en küçük $R_c$ ve $R_{ct}$ değerne sahip olduğu Çizelge 4.4'te açıkça görülmektedir. PES, GO/PES ve fGO/PES kaplamaların tümü kaplamasız alüminyum örnek ile kıyaslandığında daha iyi korozyon koruma performansına atfedilen daha yüksek $R_c$ ve $R_{ct}$ değerlerine sahiptir. Tüm kaplamalar arasında korozif ortama maruz bırakılan tüm sürelerde (1 saat, 1 gün ve 2 gün) elde edilen en yüksek $R_c$ değerine (557 kΩ.cm$^2$, 896 kΩ.cm$^2$, 648 kΩ.cm$^2$) sahip kaplama 0.8-fGO/PES kaplama olmasına rağmen, saf PES kaplamanın toplam direncinin ($R_c$+$R_{ct}$) yüksek olması Bode ve Nyquist diyagramlarında en iyi korozyon korumasına sahip kaplama olmasını açıklamaktadır.

Metal/kaplama arayüzeyindeki korozyon reaksiyonlarının bir göstergesi olan yük transfer direnci ($R_{ct}$) değeri Çizelge 4.4'te görüldüğü üzere GO/PES nanokompozitlerde korozif ortama maruziyet süresinin uzaması ile düşmektedir. Aşındırıcı elektrolit türler, korozif ortama maruziyet süresinin uzaması ile birlikte kaplamaya nüfuz eder ve kaplama/metal arayüzüne ulaşır. Böylece, aktif bölgelerin oksidasyonu ve indirgenme reaksiyonları kaplama/metal arayüzünde oluşur (Priyanka ve Nalini, 2022). Bu bilgiden hareketle özellikle 0.6-GO/PES ve 0.8-GO/PES kaplamaların $R_{ct}$ değerinde gözlemlenen keskin düşüş kaplama metal arayüzünde korozyon olayının gerçekleşmesine ve kaplamanın delaminasyonuna atfedilebilir.

GO/PES nanokompozitlerde artan GO konsantrasyonu ile hem $R_c$ hem de $R_{ct}$ değerindeki düşüş ayrıca dikkat çekmektedir. Bu duruma iki açıdan yaklaşmak mümkündür. Birincisi, artan GO içeriği ile GO nanopartiküllerinde gözlemlenen aglomerasyon olgusudur. Literatürde benzer çalışmalarda polimer matrise eklenen GO konsantrasyonunun artması ile $R_c$ ve $R_{ct}$ değerinde düşüş gözlemlenmiş ve bu durum artan GO konsantrasyona bağlı olarak zayıf arayüzey etkileşimi ile ilişkilendirilmiştir (Yang, Zhu ve Hong, 2020). İkinci yaklaşım ise GO nanopartiküllerin varlığından kaynaklı kaplamaların iletkenliği olmuştur. Literatürde yürütülen benzer bir çalışmada Nezamdoust ve Seifzadeh (Nezamdoust ve Seifzadeh, 2017) indirgenmiş grafen oksit konsantrasyonun artması ile $R_c$ değerinin $R_{ct}$ değerine göre daha hızlı düştüğünü gözlemlemiş ve bu durumu grafen oksit nanoparçacıklarının iletkenliği ile ilişkilendirmiştir. Çalışmamızda da benzer şekilde GO/PES nanokompozit kaplamalarda artan GO içeriği ile $R_c$ değeri $R_{ct}$'ye kıyasla daha hızlı düşmüştür. Ayrıca, PES yalıtkan bir

polimerdir ve düşük elektriksel iletkenliğe ($5{,}32x10^{-12}$ S/cm) sahiptir. Ayrıca Ahmad ve arkadaşları (Ahmad ve diğerleri, 2020) PES matrisine grafen nanoparçacıkların eklenmesi ile iletkenliğin önemli ölçüde geliştirildiğini raporlamıştır. Bu bağlamda çalışmamız kapsamında geliştirilen GO/PES nanokompozit kaplamalarda, GO konsantrasyonunun artması ile iletkenliğin artmış olabileceği düşünülmektedir. GO/PES nanokompozit kaplamalarda korozif ortama maruziyet süresi uzadıkça aşındırıcı iyonik türler kaplama filmi boyunca difüze olmuş, özellikle 0.6-GO/PES ve 0.8-GO/PES kaplamalarda muhtemelen mevcut gözenek ve kusurlar kaplama iletkenliğinin etkisiyle korozyon reaksiyonlarını hızlandırıcı rol oynamıştır. Bu durum Çizelge 4.4'te GO/PES nanokompozit kaplamalarda korozif ortama maruziyet süresinin artmasıyla kaplama direnci ve yük transfer direncindeki sürekli azalmanın nedeni olarak açıklanabilir. Tafel analiz sonucundan elde edilen korozyon hız verileri göz önünde bulundurulursa EIS analizinden elde edilen sonuçlar Tafel analiz sonuçları ile de birbirini desteklemektedir.

fGO/PES nanokompozit kaplamalar GO/PES kaplamalar ile birlikte değerlendirildiğinde kaplama direnci ve yük transfer direnç değerlerinin GO/PES kaplamalara göre daha yüksek olduğu saptanmıştır (Bkz. Çizelge 4.4). Literatürde benzer çalışmalarda APTES ile modifiye edilmiş GO'in farklı polimerlere eklenmesi ile hazırlanan kaplamalarda $R_c$ ve $R_{ct}$ değerlerinin GO/polimer kaplamalara kıyasla daha yüksek olduğu raporlanmıştır (Pourhashem ve diğerleri, 2017). Bu durum fGO'in polimer matriste GO'e kıyasla daha üniform dağılımı ve güçlü arayüzey etkileşimleri sayesinde etkili bariyer koruma performansı ile ilişkilendirilmiştir. Çalışmamızda elde edilen bulgular literatürle paralellik göstermekte GO'e uygulanan APTES modifikasyonunun GO'in bariyer özelliklerini geliştirmek için uygun bir aday olduğunu göstermektedir.

fGO/PES nanokompozit kaplamalar ile ilgili elde edilen önemli bulgulardan biri de korozif ortama maruz kalma süresinin uzaması ile birlikte kaplama direnci ve yük transfer direnç değerlerinde gözlemlenen artış olmuştur. Nanokompozit kaplamalar arasında en yüksek $R_{ct}$ değeri 7,7 $M\Omega.cm^2$ ile korozit ortama 2 günlük maruziyet sonrasında 0.8-fGO/PES nanokompozit kaplama için elde edilmiştir. Bu gözlem korozyon reaksiyonundan kaynaklanan korozyon ürünlerinin yardımıyla difüzyon yollarını doldurmaya yardımcı olan fGO nanapartiküllerin işlevi ile açıklanabilir (Ma ve diğerleri, 2017). Görece yalıtkan oldukları bilinen fGO ile hazırlanan fGO/PES kaplamalar elektron transferini yavaşlatmış ve katodik reaksiyon hızının düşmesine neden olmuş olabilir (Parhizkar, Shahrabi ve

Ramezanzadeh, 2017). Buda fGO/PES nanokompozitlerin direnç değerlerinde artış gözlemlenmesine yol açmıştır.

# 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez çalışması kapsamında saf PES kaplama, GO/PES ve fGO/PES nanokompozit kaplamalar alüminyum 2024T3 alaşımı üzerinde daldırma kaplama yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. GO ve fGO içeriğinin saf PES kaplamanın korozyon direnci üzerindeki etkilerini araştırmak amacıyla farklı oranlarda (kütlece %0,2, %0,6 ve %0,8) GO ve fGO'ler PES matris yapısına dahil edilmiş ve korozyona karşı koruma performansları 0,5M NaCl çözeltisinde EIS ve Tafel polarizasyon yöntemleri kullanılarak araştırılmıştır. Bu bağlamda, elde edilen bulgular aşağıda sıralanmıştır.

- FTIR, XRD ve TGA analiz sonuçlarından GO'in Modifiye Hummer's yöntemi kullanılarak başarılı bir şekilde sentezlendiği ve GO'in APTES ile modifikasyonu doğrulanmıştır.

- Saf PES, kütlece %0,2 %0,6 ve %0,8 GO ve aynı oranda fGO içeren GO/PES ve fGO/PES nanokompozit filmler çözelti döküm yöntemi ile hazırlanmıştır. TGA-DTA analiz sonuçlarından, hazırlanan tüm filmlerin 558,36-572,79°C sıcaklık aralığında oldukça yüksek $T_{max}$ sergilediği saptanmıştır. En yüksek $T_{max}$ değerini 572,79°C ile 0.2-GO/PES nanokompozit film sergilemiştir. Dolayısıyla matris yapıya eklenen GO nanopartikülü PES'in termal kararlılığı üzerinde olumlu etki yaratmıştır. Artan GO ve fGO içeriğine paralel olarak ilgili nanokompozit filmin $T_{max}$ değeri düşmüştür.

- GO ve fGO eklenmesi ile saf PES filme göre daha hidrofilik özellikte nanokompozit filmler elde edilmiştir. Artan GO içeriği ile GO/PES nanokompozit filmler daha hidrofilik; artan fGO içeriği ile fGO/PES nanokompozit filmler daha hidrofobik özellik sergilemiştir.

- Kaplama işleminden önce nihai kaplama çözeltisinin konsantrasyonu optimize edilmiştir. %20 (m/v) konsantrasyonlu GO/PES ve fGO/PES kaplama çözeltileri ile hazırlanan kaplamaların daha iyi sonuç verdiği, ayrıca alüminyum 2024T3 plakalara uygulanan yüzey temizliği ile kaplamaların metal yüzeyine daha iyi yapıştığı görsel olarak tespit edilmiştir.

- Tafel polarizasyon analiz sonuçlarından, hazırlanan tüm kaplamaların $I_{corr}$ değerlerinde kaplamasız alüminyuma kıyasla bir-dört büyüklük mertebesinde azalma tespit edilmiştir. Bu duruma paralel olarak kaplamasız alüminyumun korozyon hızı önemli ölçüde düşmüş ve korozyon koruma etkinliği artmıştır. Saf PES kaplama için $I_{corr}$, korozyon hız ve korozyon koruma etkinlik değerleri sırasıyla $4{,}039 \times 10^{-4}$ $\mu A/cm^2$, $1{,}757 \times 10^{-6}$ mm/yıl ve %99,994 tespit edilmiştir. Nanokompozit kaplamalar arasında en iyi korozyon koruma performansını ($I_{corr}$: $1{,}890 \times 10^{-3}$ $\mu A/cm^2$, $C_R$: $8{,}222 \times 10^{-6}$ mm/yıl, %PE: 99,971) %0,8 fGO içeren fGO/PES nanokompozit kaplama göstermiştir. Artan GO içeriği ile kaplamaların korozyon koruma etkinliğinin düştüğü; bu durumun aksine artan fGO içeriği ile kaplamaların korozyon koruma etkinliğinin iyileştiği saptanmıştır.

- EIS ölçümleri ile elde edilen sonuçlar Tafel polarizasyon analizi ile elde edilen bulguları desteklemiştir. Saf PES kaplamanın alüminyum plaka üzerinde en iyi korozyon direncine sahip olduğu, artan GO içeriği ile kaplama korozyon direncinin olumsuz etkilendiği gözlemlenmiştir. Buna karşılık hazırlanan tüm nanokompozit kaplamalar arasında 0.8-fGO/PES düşük frekansta en yüksek empedans, yüksek frekansta en yüksek faz açısı ve en büyük Nyquist çapına sahip nanokompozit kaplama olmuştur.

- EIS ölçümleri eşdeğer devre kullanılarak modellenmiştir. Model ile deneysel verilerden elde edilen sonuçlar birbirini desteklemiştir. Modelden elde edilen parametreler değerlendirildiğinde artan GO içeriğinin kaplamaların iletkenliğinde artışa yol açmış olabileceği, kaplamada yer alan olası kusur ve gözeneklerin kaplama iletkenliğinin etkisiyle korozyon reaksiyonlarını hızlandırıcı rol oynamış olabileceği sonucuna varılmıştır. GO ile kıyaslandığında fGO'in PES bazlı nanokompozit kaplamaların korozyon direncinin geliştirilmesinde daha uygun bir aday olduğu tespit edilmiştir.

- Gelecek çalışmalarda daha yüksek fGO konsantrasyonu ile fGO/PES nanokompozitlerin hazırlanması, hazırlanan kaplamaların iletkenlik ölçümlerinin yapılması önerilmektedir. Ayrıca PES'e ilave modifikasyon işlemi uygulanarak fGO/mod-PES kaplamaların hazırlanması ve fGO/PES kaplamalar ile karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesi önerilmektedir.

# KAYNAKLAR


Abbasi, M., Sabzehmeidani, M. M., Ghaedi, M., Jannesar, R., and Shokrollahi, A. (2021). Synthesis of grass-like structured Mn-Fe layered double hydroxides/PES composite adsorptive membrane for removal of malachite green. *Applied Clay Science, 203*, 105946.

Ahmad, M. W., Dey, B., Al Saidi, A. K. A., and Choudhury, A. (2020). Functionalized-graphene reinforced polyethersulfone nanocomposites with improved physical and mechanical properties. *Polymer Composites, 41(10),* 4104-4116.

Ahmad, Z. (2006). *Principles of corrosion engineering and corrosion control (*1 st edition*).* Oxford: Butterworth-Heinemann, 1-56.

Alenazi, N. A., Hussein, M. A., Alamry, K. A., and Asiri, A. M. (2018). Nanocomposite-based aminated polyethersulfone and carboxylate activated carbon for environmental application. *A real sample analysis. C, 4(2),* 30.

Amiri, S., Asghari, A., Vatanpour, V., and Rajabi, M. (2021). Fabrication of chitosan-aminopropylsilane graphene oxide nanocomposite hydrogel embedded PES membrane for improved filtration performance and lead separation. *Journal of Environmental Management, 294*, 112918.

Asmatulu, R. (2012). Nanocoatings for corrosion protection of aerospace alloys. *Corrosion Protection and Control Using Nanomaterials*, 357-374.

Assal, M. E., Shaik, M. R., Kuniyil, M., Khan, M., Al-Warthan, A., Alharthi, A. I., ... and Adil, S. F. (2019). $Ag_2O$ nanoparticles/$MnCO_3$,–$MnO_2$ or–$Mn_2O_3$/highly reduced graphene oxide composites as an efficient and recyclable oxidation catalyst. *Arabian journal of chemistry, 12(1),* 54-68.

ASTM G3-14 (2019). Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing

Athira, V. B., Mohanty, S., and Nayak, S. K. (2020). Preparation and characterization of porous polyethersulfone (PES) membranes with improved biocompatibility by blending sulfonated polyethersulfone (SPES) and cellulose acetate (CA)–A comparative study. *Materials Today Communications, 25,* 101544.

Aurilia, M., Sorrentino, L., Sanguigno, L., and Iannace, S. (2010). Nanofilled polyethersulfone as matrix for continuous glass fibers composites: Mechanical properties and solvent resistance. *Advances in Polymer Technology*, *29*(3), 146-160.

Aydın, H., ve Bayram, A. (2010). Farklı Isıl İşlem Koşullarındaki 2024 Aluminyum Alaşımlarının Korozyon Sonrası Mekanik Özelliklerindeki Kaybın Belirlenmesi. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, *15*(1).

Balasubramanian, K. (2012). Reinforcement of poly ether sulphones (PES) with exfoliated graphene oxide for aerospace applications. *IOP Conf. Ser.: Materials Science and Engineering,* 40.

Barranco, V., Feliu Jr, S., and Feliu, S. (2004). EIS study of the corrosion behaviour of zinc-based coatings on steel in quiescent 3% NaCl solution. Part 1: directly exposed coatings. *Corrosion Science, 46(9),* 2203-2220.

Basheer, B. V., George, J. J., Siengchin, S., and Parameswaranpillai, J. (2020). Polymer grafted carbon nanotubes—Synthesis, properties, and applications: A review. *Nano-Structures and Nano-Objects*, *22*, 100429.

Boag, A., Hughes, A. E., Glenn, A. M., Muster, T. H., and McCulloch, D. (2011). Corrosion of AA2024-T3 Part I: Localised corrosion of isolated IM particles. *Corrosion Science*, *53*(1), 17-26.

Böhm, S. (2014). Graphene against corrosion. *Nature nanotechnology*, *9(10),* 741-742.

Brinker, C. J. (2013). *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films* (1st edition). Springer Vienna, 233-261.

Chauhan, D. S., Quraishi, M. A., Ansari, K. R., and Saleh, T. A. (2020). Graphene and graphene oxide as new class of materials for corrosion control and protection: Present status and future scenario. *Progress in Organic Coatings*, *147*, 105741

Chen, W., Liu, P., Min, L., Zhou, Y., Liu, Y., Wang, Q., and Duan, W. (2018). Non-covalently functionalized graphene oxide-based coating to enhance thermal stability and flame retardancy of PVA film. *Nano-micro letters, 10,* 1-13.

Cherepy, N. J., Shen, T. H., Esposito, A. P., and Tillotson, T. M. (2005). Characterization of an effective cleaning procedure for aluminum alloys: surface enhanced Raman spectroscopy and zeta potential analysis. *Journal of colloid and interface science*, *282*(1), 80-86.

Chiong, S. J., Goh, P. S., and Ismail, A. F. (2017). Novel hydrophobic PVDF/APTES-GO nanocomposite for natural gas pipelines coating. *Journal of Natural Gas Science and Engineering, 42,* 190-202.

Cui, C., Lim, A. T. O., and Huang, J. (2017). A cautionary note on graphene anti-corrosion coatings. *Nature nanotechnology*, *12*(9), 834-835.

Cui, G., Bi, Z., Zhang, R., Liu, J., Yu, X., and Li, Z. (2019). A comprehensive review on graphene-based anti-corrosive coatings. *Chemical Engineering Journal*, *373*, 104-121.

Davis, J. R. (Ed.). (2000). *Corrosion: Understanding the basics*. Asm International**.** Materials Park, Ohio.

Dilmeç, M., Tinkir, M., ve Arıkan, H. (2015). Al 2024 Alaşımının Çökelme Sertleşmesi İşlemi Koşullarının Şekillendirilebilirliğe Etkisinin İncelenmesi. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, *30*(1), 231-248.

Ding, R., Li, W., Wang, X., Gui, T., Li, B., Han, P., ... and Song, L. (2018). A brief review of corrosion protective films and coatings based on graphene and graphene oxide. *Journal of Alloys and Compounds*, *764*, 1039-1055.

Doruk, M. (1982). *Korozyon ve önlenmesi*. Ortadoğu Teknik Üniversitesi.

Du, S.S., Li, F., Xiao, H.M., Li, Y.Q., Hu, N., and Fu, S.Y. (2016). Tensile and flexural properties of graphene oxide coated-short glass fiber reinforced polyethersulfone composites. *Composites Part B: Engineering, 99,* 407-415.

Ehsani, A., Heidari, A. A., and Sajedi, M. (2020). Graphene and graphene/polymer composites as the most efficient protective coatings for steel, aluminum and copper in corrosive media: A review of recent studies. *The Chemical Record*, *20*(6), 467-493.

Farivar, F., Yap, P. L., Karunagaran, R. U., and Losic, D. (2021). Thermogravimetric analysis (TGA) of graphene materials: effect of particle size of graphene, graphene oxide and graphite on thermal parameters. *C, 7(2),* 41.

Farrokhnia, M., Rashidzadeh, M., Safekordi, A., and Khanbabaei, G. (2015). Fabrication and evaluation of nanocomposite membranes of polyethersulfone/α-alumina for hydrogen separation. *Iranian Polymer Journal, 24*, 171-183.

Ganesh, B. M., Isloor, A. M., and Ismail, A. F. (2013). Enhanced hydrophilicity and salt rejection study of graphene oxide-polysulfone mixed matrix membrane. *Desalination, 313*, 199-207.

Gerengi, H., ve Kurtay, M. (2014). Dinamik Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (DEIS). *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi, 2(1),* 71-78.

Grundmeier, G., Schmidt, W., and Stratmann, M. J. E. A. (2000). Corrosion protection by organic coatings: electrochemical mechanism and novel methods of investigation. *Electrochimica Acta*, *45*(15-16), 2515-2533

Gupta, A., Jamatia, R., Patil, R. A., Ma, Y. R., and Pal, A. K. (2018). Copper oxide/reduced graphene oxide nanocomposite-catalyzed synthesis of flavanones and flavanones with triazole hybrid molecules in one pot: a green and sustainable approach. *ACS omega, 3(7),* 7288-7299.

Gupta, S., and Subramanian, V. (2014). Encapsulating Bi2Ti2O7 (BTO) with reduced graphene oxide (RGO): an effective strategy to enhance photocatalytic and photoelectrocatalytic activity of BTO. *ACS applied materials and interfaces, 6(21),* 18597-18608.

Hihara, L. H. (2015). Electrochemical aspects of corrosion-control coatings. *In Intelligent Coatings for Corrosion Control*, Butterworth-Heinemann, 1-15.

Hu, R. G., Zhang, S., Bu, J. F., Lin, C. J., and Song, G. L. (2012). Recent progress in corrosion protection of magnesium alloys by organic coatings. *Progress in Organic Coatings*, *73*(2-3), 129-141.

Hummers Jr, W. S., and Offeman, R. E. (1958). Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, *80*(6), 1339-1339.

Idumah, C. I. (2021). Novel advancements in green and sustainable polymeric nanocomposites coatings. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, *4*, 100173.

Jena, G., and Philip, J. (2022). A review on recent advances in graphene oxide-based composite coatings for anticorrosion applications. *Progress in Organic Coatings*, *173*, 107208.

Junaidi, N. F. D., Othman, N. H., Shahruddin, M. Z., Alias, N. H., Marpani, F., Lau, W. J., and Ismail, A. F. (2020). Fabrication and characterization of graphene oxide–polyethersulfone (GO–PES) composite flat sheet and hollow fiber membranes for oil–water separation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 95(5),* 1308-1320.

Kadhim, R. J., Al-Ani, F. H., Al-Shaeli, M., Alsalhy, Q. F., and Figoli, A. (2020). Removal of dyes using graphene oxide (GO) mixed matrix membranes. *Membranes, 10(12),* 366.

Karimipour, H., Shahbazi, A., and Vatanpour, V. (2021). Fouling decline and retention increase of polyethersulfone membrane by incorporating melamine-based dendrimer amine functionalized graphene oxide nanosheets (GO/MDA*). Journal of Environmental Chemical Engineering, 9(1),* 104849.

Kausar, A. (2018). Nanocomposite coatings of poly (3-Fluoro-p-anisidine)/modified polyethersulfone filled with graphene. *Journal of the Chinese Advanced Materials Society, 6(4)*, 459-477.

Kausar, A. (2019). Corrosion prevention prospects of polymeric nanocomposites: A review. *Journal of Plastic Film and Sheeting*, *35(2*), 181-202.

Kiran, S. A., Thuyavan, Y. L., Arthanareeswaran, G., Matsuura, T., and Ismail, A. F. (2016). Impact of graphene oxide embedded polyethersulfone membranes for the effective treatment of distillery effluent. *Chemical Engineering Journal, 286*, 528-537.

Koch, G. (2017). Cost of corrosion. *Trends in oil and gas corrosion research and technologies*, Woodhead Publishing Series in Energy, 3-30.

Kumar, A., Sharma, K., ve Dixit, A. R. (2019). A review of the mechanical and thermal properties of graphene and its hybrid polymer nanocomposites for structural applications. *Journal of materials science*, *54*(8), 5992-6026.

Kumar, S. S. A., Bashir, S., Ramesh, K., and Ramesh, S. (2021). New perspectives on Graphene/Graphene oxide based polymer nanocomposites for corrosion applications: The relevance of the Graphene/Polymer barrier coatings. *Progress in Organic Coatings*, *154*, 106215.

Kumar, S. S. A., Bashir, S., Ramesh, K., and Ramesh, S. (2022). A comprehensive review: Super hydrophobic graphene nanocomposite coatings for underwater and wet applications to enhance corrosion resistance. *FlatChem, 31,* 100326.

Lawal, A. T. (2019). Graphene-based nano composites and their applications. A review. *Biosensors and Bioelectronics, 141,* 111384.

Leaper, S., Abdel-Karim, A., Faki, B., Luque-Alled, J. M., Alberto, M., Vijayaraghavan, A., ... and Gorgojo, P. (2018). Flux-enhanced PVDF mixed matrix membranes incorporating APTS-functionalized graphene oxide for membrane distillation. *Journal of Membrane Science, 554*, 309-323.

Lee, J. H., and Kim, S. H. (2020). Fabrication of silane-grafted graphene oxide and its effect on the structural, thermal, mechanical, and hysteretic behavior of polyurethane. *Scientific reports, 10(1)*, 19152.

Li, A., Chen, S., Ma, Z., Sun, M., Zhu, G., Zhang, Y., and Wang, W. (2021). Corrosion protection properties of polyvinyl butyral/polyaniline-graphene oxide/poly (methylhydrosiloxane) composite coating for AA2024 aluminum alloy. *Diamond and Related Materials, 116*, 108397.

Li, F., Liu, Y., Qu, C.B. Xiao, H. M., Hua, Y., Sui, G.X., Fu, S. Y. (2015). Enhanced mechanical properties of short carbon fiber reinforced polyethersulfone composites by graphene oxide coating. *Polymer 59,*155-165.

Li, F., Qu, C.B. Hua, Y., Xiao, H.M., and Fu S.Y. (2017). Largely improved dimensional stability of short carbon fiber reinforced polyethersulfone composites by graphene oxide coating at a low content. *Carbon, 119,* 339-349

Li, W., Zhou, B., Wang, M., Li, Z., and Ren, R. (2015). Silane functionalization of graphene oxide and its use as a reinforcement in bismaleimide composites. *Journal of Materials Science, 50*, 5402-5410.

Luque-Alled, J. M., Abdel-Karim, A., Alberto, M., Leaper, S., Perez-Page, M., Huang, K., ... and Gorgojo, P. (2020). Polyethersulfone membranes: From ultrafiltration to nanofiltration via the incorporation of APTS functionalized-graphene oxide. *Separation and Purification Technology, 230*, 115836.

Ma, I. W., Sh, A., Ramesh, K., Vengadaesvaran, B., Ramesh, S., and Arof, A. K. (2017). Anticorrosion properties of epoxy-nanochitosan nanocomposite coating. *Progress in Organic Coatings, 113,* 74-81.

Mandal, L., Verma, B., and Patel, P. K. (2020). Review on polymer nanocomposite for ballistic and aerospace applications. *Materials Today: Proceedings*, *26*, 3161-3166.

Mansfeld, F. (1995). Use of electrochemical impedance spectroscopy for the study of corrosion protection by polymer coatings. *Journal of applied electrochemistry*, *25*(3), 187-202

Mansor, M. R., Nurfaizey, A. H., Tamaldin, N., and Nordin, M. N. A. (2019). Natural fiber polymer composites: Utilization in aerospace engineering. In *Biomass, biopolymer-based materials, and bioenergy*, Woodhead Publishing, 203-224.

McCafferty, E. (2010). *Introduction to corrosion science (1st edition)*. Springer New York, 24-432.

Mills, T., Prost-Domasky, S., Honeycutt, K., and Brooks, C. (2009). Corrosion and the threat to aircraft structural integrity. *In Corrosion control in the aerospace industry*, Woodhead Publishing, 35-66.

Mohan, V. B., Lau, K. T., Hui, D., and Bhattacharyya, D. (2018). Graphene-based materials and their composites: A review on production, applications and product limitations. *Composites Part B: Engineering*, *142*, 200-220.

Montemor, M. F. (2014). Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances. *Surface and Coatings Technology, 258,* 17-37.

Moutarlier, V., Viennet, R., Rolet, J., Gigandet, M. P., and Hihn, J. Y. (2015). Power ultrasound irradiation during the alkaline etching process of the 2024 aluminum alloy. *Applied Surface Science*, *355*, 26-31.

Muniyalakshmi, M., Sethuraman, K., Silambarasan, D. (2020). Synthesis and characterization of graphene oxide nanosheets. *Materials Today: Proceedings, 21*, 408-410.

Nezamdoust, S., and Seifzadeh, D. (2017). rGO@ APTES/hybrid sol-gel nanocomposite for corrosion protection of 2024 aluminum alloy. *Progress in Organic Coatings, 109,* 97-109.

Nguyen-Tri, P., Nguyen, T. A., Carriere, P., and Ngo Xuan, C. (2018). Nanocomposite coatings: preparation, characterization, properties, and applications. *International Journal of Corrosion*, *2018*.

Ollik, K., and Lieder, M. (2020). Review of the application of graphene-based coatings as anticorrosion layers. *Coatings*, *10*(9), 883.

Othman, N. H., Ismail, M. C., Mustapha, M., Sallih, N., Kee, K. E., Jaal, R. A. (2019). Graphene-based polymer nanocomposites as barrier coatings for corrosion protection. *Progress in Organic Coatings, 135,* 82-99.

Papiya, F., Das, S., Pattanayak, P., and Kundu, P. P. (2019). The fabrication of silane modified graphene oxide supported Ni–Co bimetallic electrocatalysts: a catalytic system for superior oxygen reduction in microbial fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy, 44(47),* 25874-25893.

Parhizkar, N., Shahrabi, T., and Ramezanzadeh, B. (2017). A new approach for enhancement of the corrosion protection properties and interfacial adhesion bonds between the epoxy coating and steel substrate through surface treatment by covalently modified amino functionalized graphene oxide film. *Corrosion science, 123,* 55-75.

Phiri, J., Gane, P., and Maloney, T. C. (2017). General overview of graphene: Production, properties and application in polymer composites. *Materials Science and Engineering: B*, *215*, 9-28.

Pinc, W., Geng, S., O'keefe, M., Fahrenholtz, W., and O'keefe, T. (2009). Effects of acid and alkaline based surface preparations on spray deposited cerium based conversion coatings on Al 2024-T3. *Applied Surface Science*, *255*(7), 4061-4065.

Potts, J. R., Dreyer, D. R., Bielawski, C. W., and Ruoff, R. S. (2011). Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer*, *52*(1), 5-25.

Pourhashem, S., Rashidi, A., Vaezi, M. R., and Bagherzadeh, M. R. (2017). Excellent corrosion protection performance of epoxy composite coatings filled with amino-silane functionalized graphene oxide. *Surface and Coatings Technology, 317,* 1-9.

Pourhashem, S., Saba, F., Duan, J., Rashidi, A., Guan, F., Nezhad, E. G., and Hou, B. (2020). Polymer/Inorganic nanocomposite coatings with superior corrosion protection performance: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *88*, 29-57

Priyanka, D., and Nalini, D. (2022). Designing a corrosion resistance system using modified graphene oxide-epoxy microcapsules for enhancing the adhesion strength of the epoxy coatings. *Applied Surface Science Advances, 10*, 100269.

Prolongo, S. G., and Ureña, A. (2009). Effect of surface pre-treatment on the adhesive strength of epoxy–aluminium joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, *29*(1), 23-31.

Puetz, J., and Aegerter, M. A. (2004). Dip coating technique. *Sol-gel technologies for glass producers and users,* Boston, Springer, 37-48.

Radhamani, A. V., Lau, H. C., and Ramakrishna, S. (2020). Nanocomposite coatings on steel for enhancing the corrosion resistance: A review. *Journal of Composite Materials*, *54*(5), 681-701.

Radmilovic, V., Kilaas, R., Dahmen, U., and Shiflet, G. J. (1999). Structure and morphology of S-phase precipitates in aluminum. *Acta Materialia*, *47*(15-16), 3987-3997.

Rajitha, K., and Mohana, K. N. (2020). Application of modified graphene oxide–Polycaprolactone nanocomposite coating for corrosion control of mild steel in saline medium. *Materials Chemistry and Physics, 241,* 122050.

Ren, S., Cui, M., Liu, C., and Wang, L. (2022). A comprehensive review on ultrathin, multi-functionalized, and smart graphene and graphene-based composite protective coatings. *Corrosion Science*, 110939.

Riaz, U., Nwaoha, C., Ashraf, S. M., and Laboratory, M. R. (2014). Recent advances in corrosion protective composite coatings based on conducting polymers and natural resource derived polymers. *Progress in Organic Coatings, 77*(4), 743-756.

Roberge, P. R. (2019). *Handbook of corrosion engineering*. New York: McGraw-Hill Education (3rd edition). 486-576

Sabet, M., and Soleimani, H. (2022). Influence of graphene oxide on the mechanical, thermal and roughness of polyethersulphone. *Bulletin of Materials Science, 45(1),* 42.

Safdari, M., and Al-Haik, M. S. (2018). A review on polymeric nanocomposites: effect of hybridization and synergy on electrical properties. *Carbon-Based Polymer Nanocomposites for Environmental and Energy Applications*, 113-146.

Singh, B. P., Jena, B. K., Bhattacharjee, S., and Besra, L. (2013). Development of oxidation and corrosion resistance hydrophobic graphene oxide-polymer composite coating on copper. *Surface and Coatings Technology, 232*, 475-481.

Smith, A. T., LaChance, A. M., Zeng, S., Liu, B., and Sun, L. (2019). Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites. *Nano Materials Science*, *1(1),* 31-47.

Smith, C.J.E. (2010). Management of Corrosion of Aircraft. *Shreir's Corrosion, 4,* 3175-3197

Snihirova, D., Lamaka, S. V., and Montemor, M. F. (2016). Smart composite coatings for corrosion protection of aluminium alloys in aerospace applications. *Smart Composite Coatings and Membranes*, 85-121.

Sontakke, A. D., Tiwari, S., and Purkait, M. K. (2023). A comprehensive review on graphene oxide-based nanocarriers: Synthesis, functionalization and biomedical applications. *FlatChem*, 100484.

Sreenivasulu, B., Ramji, B. R., and Nagaral, M. (2018). A review on graphene reinforced polymer matrix composites. *Materials Today: Proceedings*, *5*(1), 2419-2428.

Stankovich, S., Dikin, D. A., Dommett, G. H., Kohlhaas, K. M., Zimney, E. J., Stach, E. A., ... and Ruoff, R. S. (2006). Graphene-based composite materials. *Nature*, *442*(*7100),* 282-286.

Sugama, T. (2005). *Polyethersulfone Coating For Mitigating Corrosion Of Steel In Geothermal Environment* (No. BNL-75362-2006-IR). Brookhaven National Lab. (BNL), Upton, NY (United States).

Surekha, G., Krishnaiah, K. V., Ravi, N., and Suvarna, R. P. (2020). FTIR, Raman and XRD analysis of graphene oxide films prepared by modified Hummers method. *In Journal of Physics: Conference Series, 1495(1),* 012012.

Tang, X., and Yan, X. (2017). Dip-coating for fibrous materials: Mechanism, methods and applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology, 81*, 378-404.

Treu, B. L., Joshi, S., Pinc, W. R., O'Keefe, M. J., and Fahrenholtz, W. G. (2010). Characterization of localized surface states of Al 7075-T6 during deposition of cerium-based conversion coatings. *Journal of the Electrochemical Society*, *157*(8), C282.

Trivedi, D. N., and Rachchh, N. V. (2022). Graphene and its application in thermoplastic polymers as nano-filler-A review. *Polymer*, *240*, 124486.

Tsehaye, M. T., Velizarov, S., and Van der Bruggen, B. (2018). Stability of polyethersulfone membranes to oxidative agents: A review. *Polymer degradation and stability*, *157*, 15-33.

Uhlig, H. H., and Revie, R. W. (1985). *Corrosion and corrosion control (*Third edition). United States.

Umoren, S. A., and Solomon, M. M. (2019). Protective polymeric films for industrial substrates: A critical review on past and recent applications with conducting polymers and polymer composites/nanocomposites. *Progress in Materials Science*, *104*, 380-450.

Vazirinasab, E., Jafari, R., and Momen, G. (2018). Application of superhydrophobic coatings as a corrosion barrier: A review. *Surface and Coatings Technology, 341*, 40-56

Wan, Y. J., Gong, L. X., Tang, L. C., Wu, L. B., and Jiang, J. X. (2014). Mechanical properties of epoxy composites filled with silane-functionalized graphene oxide. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 64,* 79-89.

Wang, F., Drzal, L. T. (2018). Development of stiff, tough and conductive composites by the addition of graphene nanoplatelets to polyethersulfone/epoxy composites. *Materials, 11(11)*, 2137

Wang, J., Jin, X., Li, C., Wang, W., Wu, H., and Guo, S. (2019). Graphene and graphene derivatives toughening polymers: Toward high toughness and strength. *Chemical Engineering Journal*, *370*, 831-854.

Xia, D. H., Deng, C. M., Macdonald, D., Jamali, S., Mills, D., Luo, J. L., ... and Hu, W. (2022). Electrochemical measurements used for assessment of corrosion and protection of metallic materials in the field: A critical review. *Journal of Materials Science and Technology*, *112*, 151-183.

Xie, Y., Liu, C., Liu, W., Liang, L., Wang, S., Zhang, F., ... and Yang, M. (2020). A novel approach to fabricate polyacrylate modified graphene oxide for improving the corrosion resistance of epoxy coatings. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *593,* 124627.

Yalçın, H., ve Koç, T. (1998). *Mühendisler için korozyon.* Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği Kimya Mühendisleri Odası.

Yan, S., Yang, Y., Song, L., Qi, X., Xue Y., Fan, B. (2016). Influence of 3-aminopropyltriethoxysilane graphite oxide composite on thermal stability and mechanical property of polyethersulfone. *High Performance Polymers* 1–16.

Yan, S., Yang, Y., Song, L., Qi, X., Xue, Y., and Duan, C. (2018). Tribological behavior of graphite oxide reinforced polyethersulfone composite under drying sliding condition. *Polymer Composites, 39(7),* 2320-2335.

Yan, S., Yang, Y., Song, L., Qi, X., Zuo, Z., and Xue, Y. (2016). Tribological property of 3-aminopropyltriethoxysilane-graphite oxide nanosheets reinforced polyethersulfone composite under drying sliding condition. *Tribology International, 103,* 316-330.

Yang, S., Zhu, S., and Hong, R. (2020). Graphene oxide/polyaniline nanocomposites used in anticorrosive coatings for environmental protection. *Coatings, 10(12),* 1215.

Yasakau, K. A., Zheludkevich, M. L., Lamaka, S. V., and Ferreira, M. G. (2006). Mechanism of corrosion inhibition of AA2024 by rare-earth compounds. *The Journal of Physical Chemistry B*, *110*(11), 5515-5528.

Yu, L., Zhang, Y., Zhang, B., Liu, J., Zhang, H., and Song, C. (2013). Preparation and characterization of HPEI-GO/PES ultrafiltration membrane with antifouling and antibacterial properties. *Journal of membrane science, 447,* 452-462.

Yurdakul, M., Özbay, O., ve Yusuf, İ. Ç. (2002). Havacılık Alanında Kullanılan Alüminyum Alaşımlarının Seçimi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 17(2),* 1-23.

Zarras, P., and Stenger-Smith, J. D. (2014). Corrosion processes and strategies for prevention: an introduction. *Handbook of Smart Coatings for Materials Protection*, USA: Woodhead Publishing, 3-28.

Zhang, B., Di, Y., Zhu, S., Wang, H., Cao, G., Yao, H., ... and Guan, S. (2019). Incorporation of different proportions of polytetrafluoroethylene and graphene into polyethersulfone matrix as efficient anticorrosive coatings. *Journal of Applied Polymer Science, 136(37),* 47942.

Zhang, B., Wang, H., Zhu, S., Yao, H., Di, Y., Cao, G., ... and Guan, S. (2020). Effect of crosslinking agent on the properties of low-temperature curing PES/PTFE anticorrosive coating. *Journal of Applied Polymer Science, 137(22),* 48740.

Zhang, R., Yu, X., Yang, Q., Cui, G., and Li, Z. (2021). The role of graphene in anti-corrosion coatings: A review. *Construction and Building Materials*, *294*, 123613.

Zhang, S., Yin, S., Rong, C., Huo, P., Jiang, Z., Wang, G. (2013). Synergistic effects of functionalized graphene and functionalized multi-walled carbon nanotubes on the electrical and mechanical properties of poly(ether sulfone) composites. *European Polymer Journal, 49,* 3125–3134

Zhang, X., Chen, Y., and Hu, J. (2018). Recent advances in the development of aerospace materials. *Progress in Aerospace Sciences*, *97*, 22-34.

Zhang, X., Wang, H., Liu, Z., Zhu, Y., Wu, S., Wang, C., and Zhu, Y. (2017). Fabrication of durable fluorine-free superhydrophobic polyethersulfone (PES) composite coating enhanced by assembled MMT-SiO2 nanoparticles. *Applied Surface Science, 396,* 1580-1588.

Zhao, Z., Wang, H., Liu, Z., Zhang, X., Zhang, W., Chen, X., and Zhu, Y. (2019). Durable fluorine-free superhydrophobic polyethersulfone (PES) composite coating with uniquely weathering stability, anti-corrosion and wear-resistance. *Progress in Organic Coatings*, *127*, 16-26.

Zhu, C., Lv, K., and Chen, B. (2020). On the S-phase precipitates in 2024 aluminum alloy: An atomic-scale investigation using high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy. *Journal of Materials Research*, *35*(12), 1582-1589.

Zhu, D., and Van Ooij, W. J. (2003). Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl) propyl] tetrasulfide in neutral sodium chloride solution. Part 1: corrosion of AA 2024-T3. *Corrosion Science*, *45(10*), 2163-2175.

Zuo, Z., Song, L., and Yang, Y. (2015). Tribological behavior of polyethersulfone-reinforced polytetrafluoroethylene composite under dry sliding condition. *Tribology International, 86*, 17-27.

*Gazili olmak ayrıcalıktır*