

TOBB EKONOMİ VE TEKNOLOJİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KOROZYON ÖNLEYİCİ UYGULAMALAR İÇİN GRAFEN OKSİT – EPOKSİ
BAZ ASTAR NANOKOMPOZİT KAPLAMA GELİŞTİRME**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Taha BİLGİN

Mikro ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Zeynep TUTUMLU
Eş Tez Danışmanı: Doç. Dr. Zarife Göknur BÜKE

AĞUSTOS, 2021

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, alıntı yapılan kaynaklara eksiksiz atıf yapıldığını, referansların tam olarak belirtildiğini ve ayrıca bu tezin TOBB ETÜ Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlandığını bildiririm.

Taha BİLGİN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KOROZYON ÖNLEYİCİ UYGULAMALAR İÇİN GRAFEN OKSİT – EPOKSİ BAZ ASTAR NANOKOMPOZİT KAPLAMA GELİŞTİRME

Taha BİLGİN

TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Mikro ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Zeynep TUTUMLU

Eş Danışman: Doç. Dr. Zarife Gökür BÜKE

Tarih: Ağustos 2021

Grafen oksit (GO) kromat içermeyen epoksi baz astarın (EBP) korozyon önleme direncine olan etkisi araştırılmıştır. Nanokompozit kaplamalar, ağırlıkça %0,25, %0,5, %0,75 ve %1 GO içerecek şekilde hazırlanmış ve kaplama kalınlığı 50 µm'yi geçmeyecek şekilde uygulanmıştır. GO kullanılmadan önce Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM), Raman Spektroskopisi ve Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) kullanılarak karakterize edilmiştir. Optik tensiyometre ile ölçülen yüzey gerilim açıları, GO – EBP nanokompozitlerin, yalnız EBP kaplamaya göre daha hidrofobik olduğunu göstermiştir. En yüksek yüzey gerilim açısı ağırlıkça %0,75 GO içeren nanokompozit kaplamada elde edilmiştir. Kaplamanın korozyon direncinin analiz edilebilmesi için Tuz Sisi Püskürtme testi gerçekleştirilmiştir. Kaplamanın termal davranışı Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ve Termogravimetrik Analiz (TGA) ile incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Grafen oksit, Epoksi, Korozyon, Nanokompozit, Kaplama.

ABSTRACT

Master of Science

DEVELOPMENT OF GRAPHENE OXIDE – EPOXY BASE PRIMER NANOCOMPOSITE COATINGS FOR ANTI-CORROSION APPLICATION

Taha BILGIN

TOBB University of Economics and Technology
Institute of Natural and Applied Sciences
Micro and Nanotechnology Science Programme

Supervisor: Assist. Prof. Zeynep TUTUMLU
Co-Supervisor: Assoc. Prof. Zarife Goknur BUKE
Date: August 2021

The effect of graphene oxide (GO) on the corrosion protection of non-chromate epoxy base primer (EBP) was investigated. Nanocomposite coatings, less than 50 μm thickness, were prepared adding various amount of (0.25, 0.5, 0.75, 1 wt%) GO and characterized using Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Raman Spectroscopy. Contact angle measurement results revealed that GO – EBP nanocomposites are more hydrophobic than neat EBP. The higher contact angle result was obtained for EBP containing 0.75 wt% of GO. Optical tensiometer and salt spray fog testing were used to characterize the protection performance of coatings. The thermal behaviour of the coating had been investigated by using Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetric Analysis (TGA).

Keywords: Graphene oxide, Epoxy, Corrosion, Nanocomposite, Coating.

TEŞEKKÜR

Kendisiyle çalıştığım için çok şanslı hissettiğim, beni öğrencisi olarak kabul ederek bana bu fırsatı veren danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Zeynep TUTUMLU'ya, bu süreçte her zaman yol gösterdiği ve destek olduğu, kıymetli bilgi ve birikimlerini bana aktardığı ve bana güvendiği için,

İlk kez üniversite tanıtım günlerinde tanıştığım, o gün eğitim hayatıma nasıl devam etmem gerektiğini anlatırken çizdiği "T" harfi ile aslında geleceğimi de belirleyen, en zor günlerimde bile hep yanımda olan, benim için kelimelerle anlatılmayacak kadar özel olan, yüksek lisans çalışmamda da beni yalnız bırakmayan eş danışmanım Doç. Dr. Gökür BÜKE'ye,

Kapısından ilk kez 2016 yılında stajyer olarak girdiğim, çalışmanı olmaktan gurur duyduğum, deneysel çalışmalarımı destekleyen ve tanıdığı akademik çalışma hakkı sayesinde beni teşvik eden şirketim Türk Havacılık ve Uzay Sanayii'ne ve Malzeme Müdürlüğü ekibine,

Deneysel çalışmalarım sırasında bana çok yardımcı olan başta Ömer Refet ÇAYLAN olmak üzere tüm TOBB ETÜ Nano Malzemeler Grubu (NMG) ekibine,

Bana iyi bir eğitim ortamı yaratan, bilimsel ve burs olanaklarıyla beni destekleyen, her zaman öğrencisi olmaktan gurur duyduğum TOBB ETÜ'ye,

Tüm başarılarımın mimarı olan, bugünlere gelmemi sağlayan, her zaman desteklerini hissettiğim annem Ayşe Bilgin ve babam Yılmaz Bilgin'e,

Sahip olduğu potansiyeli doğru kullanıp nice başarı basamaklarını hızla çıkacağına inandığım kardeşim Elif'e,

Lisans sürecimden bu yana her günümü birlikte geçirdiğim, her zaman beni destekleyen, karşılaştığım zorluklara göğüs germemi kolaylaştıran, sevgisiyle beni motive eden, hayat arkadaşım, eşim Seda'ya,

Çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
ABSTRACT	ivii
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vviii
ÇİZELGE LİSTESİ	ix
KISALTMALAR	vii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	3
2.1 Korozyon	3
2.1.1 Korozyonun Temel Prensipleri	4
2.1.2 Korozyon Oluşumuna Etki Eden Faktörler	5
2.1.3 Korozyon Çeşitleri	7
2.1.3.1 Yüzeysel Korozyon	8
2.1.3.2 Elektrokimyasal (Galvanik) Korozyon	9
2.1.3.3 Çukurcuk Korozyonu	10
2.1.3.4 Çatlak Korozyonu	10
2.1.3.5 Aşındırma Korozyonu	11
2.1.3.6 Taneler Arası Korozyon	11
2.1.3.7 Gerilme Korozyonu	12
2.1.3.8 Yorulma Korozyonu	12
2.1.3.9 Pullanma Korozyonu	12
2.1.4 Korozyonu Önlemek için Kullanılan Yöntemler	13
2.1.4.1 Korozyon İnhibitörü	13
2.1.4.2 Bariyer Kaplama	14
2.1.4.3 Katodik Koruma	14
2.1.4.4 Tükenebilen Kaplama	14
2.1.5 Korozyonun Önlenmesinde Grafenin Rolü	14
2.2.1 Mekanik Soyma Metodu	17
2.2.2 Kimyasal Soyma Metodu	18
2.2.3 Kimyasal Buharda Çöktürme Metodu	18
2.2.4 Grafen Oksit Sentezi	19
2.2.5 Grafen Oksit Sentezinde Tour Metodu	19
2.3 Grafen ile Korozyon Alanında Yapılan Çalışmalar	20
3. MATERYAL VE YÖNTEMLER	25
3.1 Malzemeler	25
3.1.1 Grafen Oksit	25
3.1.2 Epoksi Baz Astar	25
3.1.3 Alüminyum Plaka	25
3.1.4 Yüzey İşlemi Kimyasalı	25
3.2 Deneysel Çalışmalar	25
3.2.1 Plaka Hazırlığı ve Ön İşlemler	25

3.2.2 Grafen Oksitin Dispersiyonu ve Reçinenin Hazırlanması	26
3.2.3 Plakaların Kaplanması ve Reçinenin Kürlenmesi	26
3.2.4 Deneysel Parametreler	26
3.3 Karakterizasyon	28
3.3.1 Optik Tensiyometre	28
3.3.2 Tuz Sisi Kabini	28
3.3.3 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	29
3.3.4 Termogravimetrik Analiz (TGA)	29
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	31
4.1 Grafen Oksit Karakterizasyon Test Sonuçları	31
4.2 Tuz Sisi Test Sonuçları	32
4.3 Temas Açısı Test Sonuçları	36
4.4 Termal Davranış Analizi Test Sonuçları	37
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	41
KAYNAKLAR	43



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	: Basit bir elektrokimyasal hücrenin şematik görüntüsü.....	5
Şekil 2.2	: Korozyon önleyici kaplamanın çalışma prensibini anlatan şematik gösterim.....	5
Şekil 2.3	: Korozyon türleri ve etkilerinin şematik gösterimi.....	8
Şekil 2.4	: Yüzeysel korozyona uğramış, düşük karbon çeliği bir kapı vanasına ait görsel.....	9
Şekil 2.5	: Galvanik korozyona uğramış bir vida görüntüsü.....	10
Şekil 2.6	: Aşındırma korozyonunun şematik gösterimi.....	11
Şekil 2.7	: Taneler arası korozyon bölgesine ait mikroskop görüntüsü.....	12
Şekil 2.8	: Pullanma korozyon bölgesine ait mikroskop görüntüsü.....	13
Şekil 2.9	: Bariyer kaplamanın çalışma mekanizması.....	14
Şekil 2.10	: Yaygın karbon yapılarının gösterimi.....	15
Şekil 2.11	: Scotch tape yönteminin şematik gösterimi.....	16
Şekil 2.12	: 2B grafenin 0B fullerene, 1B nanotüpe ve 3B grafitte dönüşümü.....	17
Şekil 2.13	: Grafen üretim yöntemleri.....	18
Şekil 3.1	: Deney akış şeması.....	27
Şekil 4.1	: GO karakterizasyonuna ait SEM görüntüleri.....	31
Şekil 4.2	: GO karakterizasyonuna ait Raman Kayması grafiği.....	31
Şekil 4.3	: GO karakterizasyonuna ait FTIR test grafiği.....	32
Şekil 4.4	: Tuz sisi testinden sonra Al plakalara ait görseller.....	33
Şekil 4.5	: Temas açısının GO miktarına bağlı olarak değişimini gösteren grafik...	37
Şekil 4.6	: DSC sonuç grafiği.....	38
Şekil 4.7	: TGA sonuç grafiği.....	39

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Metalik korozyonun Amerika Birleşik Devletlerinde verdirdiği ekonomik kayıp	4
Çizelge 2.2 : Elektrokimyasal seri çizelgesi.	6
Çizelge 3.1 : Numune isimlendirme çizelgesi.....	27



KISALTMALAR

DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi
GO	: Grafen Oksit
NMG	: Nanomaterials Group, TOBB ETÜ
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	: Termogravimetrik Analiz
TOBB ETÜ	: Türkiye Odalar ve Borsalar Birliği Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi
TUSAŞ	: Türk Havacılık ve Uzay Sanayii A.Ş.

1. GİRİŞ

Havacılık endüstrisinde metal yüzeyler sürekli olarak korozyona, darbeye, termal ve UV bozunmaya maruz kalmaktadır. Havacılık uygulamalarının maruz kaldığı zorlu çevresel koşullarla birlikte bu bozunma çeşitlerine ait bozunma oranları nispeten daha yüksektir. Örneğin korozyona bağlı metal bozunma hızı hava araçlarında kara araçlarına göre daha yüksektir. Ayrıca bu bozunma zaman zaman ölümcül kazalara sebebiyet verecek boyutlara ulaşabilir. Bundan dolayı sivil havacılık sertifikasyon sürecinin en önemli konu başlıklarından birisi konumunda bulunan korozyonun, kontrol altında tutulması büyük bir önem taşımaktadır.

Korozyon ekonomik olarak oldukça büyük bir maliyet meydana getirmektedir. Sadece güvenlik konusundaki endişelerden dolayı değil, bu maliyetten kurtulabilmek için de korozyon oranını azaltmak ve metal yüzeylerin ömrünü uzatmak oldukça önemlidir. Birçok yöntem, korozyon hızını yavaşlatmak ve korozyonu kontrol altında tutmak için kullanılmasına rağmen bu alandaki iyileştirme çalışmaları devam etmektedir. Yeni malzeme kullanımı, farklı tasarımlar, malzemelerin farklı çevrelere maruz kalacak olması çalışmaların devam etmesinin ardındaki en büyük etmendir.

Koruyucu kaplamalar ve boyalar, yüzey işlemleri, tasarım değişiklikleri, malzeme kombinasyonunun korozyon koşullarına göre seçilmesi gibi birçok yöntem günümüzde kullanılmaktadır. Koruyucuyu kaplamalar korozyon önlemek için kullanılan yaygın bir yöntem olmasına rağmen çevresel koşullara bağlı olarak darbelere, sürtünmelere, UV ve termal bozunmalara maruz kalabilirler ve bu şekilde zarar görebilirler. Bu yüzden koruyucu kaplamalar, yüksek korozyon direncine ek olarak diğer bozunmalara karşı da dirençli olmak zorundadır. Bu yüzden, yürütülen son çalışmalarda kaplamalara çeşitli katkılamalar yapılarak nanokompozit yapılar oluşturulmuştur. Bu sayede kaplamayı oluşturan malzemenin mekanik ve fiziksel özelliklerinde de iyileştirme sağlanmış ve kaplamalar havacılık uygulamaları için daha uygun hale getirilmişlerdir.

Havacılık endüstrisinde, kontrol altında tutulması gereken en önemli parametrelerden birisi olduğu yukarıda açıklanan korozyon problemine odaklanan bu tez çalışmasında, korozyon direncini arttırabilmek için grafen oksit katkılı, kromat içermeyen, epoksi baz astar nanokompozit kaplama geliştirilmiştir. Geliştirilen kaplama, AMS-QQ-A-250/4 standardına kalifiye alüminyum plakalar (2024 Al) üzerine uygulanarak kaplamanın korozyon direncine olan katkısı araştırılmıştır.

GO'nun epoksi baz astar içerisindeki ağırlıkça yüzdesi, dağıtım süresi ve metal yüzeye kaplama öncesi kimyasal işlem uygulanıp uygulanmaması deneysel çalışmalarda değişken parametreler olarak belirlenmiştir. GO'nun karakterizasyonu FTIR, SEM ve Raman Spektroskopisi kullanılarak yapılmıştır. FTIR ve Raman Spektroskopisi yöntemleri ile GO'nun kimyasal analizi yapılmıştır. Raman spektrasında, karbon ve oksijen atomlarının yoğunlukları ile grafitin başarılı bir şekilde oksitlendiği anlaşılmaktadır. SEM görüntüleri analiz edilerek, grafen oksit tabakalarının başarılı bir şekilde ayrıldıkları görülmektedir.

Hazırlanan koruyucu kaplamanın korozyon özelliklerinin analizi için temas açıları ölçülmüştür ve tuz sisi testine maruz bırakılmıştır. Temas açısı ölçümü optik tensiyometre ile yapılmış, tuz sisi testi ise ASTM B117 standardına göre 1000 saat kabinde gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, epoksi baz astarın termal bozunma davranışının GO katkısı ile değişimi Termogravimetrik Analiz (TGA) kullanılarak incelenmiştir. GO katkısının baz astarın erime sıcaklığına etkisini incelemek için Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) kullanılmıştır.

Çalışmalar, GO katkısının baz astarın temas açısını ve termal bozunma direncini arttırdığını, ayrıca erime sıcaklığını arttırarak yüksek sıcaklık dayanımı sağladığını gösterirken ek olarak korozyon direnci özelliklerini arttıracağını da ortaya koymaktadır. Ağırlıkça %0,75 GO katkısı ile elde edilen kaplamaların test sonuçları diğer GO oranlı kaplamalara nispeten en iyi sonuçları vermiştir. Dispersiyon süresi 180 dakika ve 300 dakika olan numuneler kıyaslandığında GO katkı oranından bağımsız olarak uzun dispersiyonla daha iyi korozyon direnci sağlanmıştır. Bu durum 180 dakika dispersiyonla GO'nun tam dağılamadığını ve özelliklerini tam gösteremediğini göstermektedir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Korozyon

Malzemelerin, çevreleriyle kimyasal ya da elektrokimyasal reaksiyonlara girerek tahribata uğramasına korozyon denilir. Bu süreç genellikle elektron transferi şeklinde olur. Metalleri korozyona sürükleyen ortam çoğu zaman sıvı ortamlar olsa da gaz ortamlar veya katı ortamlar da korozyona sebebiyet verebilirler. Bir damla sıvı korozyonun başlaması için yeterli olabilmektedir. Ayrıca metallerin maruz kaldığı ortama, maruz kalma süresine, ortamın sıcaklığına ve nemine bağlı olarak korozyon hızı değişir [1].

Çoğu metaller doğada kararlı yapılar olan bileşik halinde ve oksitlenmiş formlarda bulunurlar. Endüstriyel süreçlerde bu bileşiklere enerji verilerek kararsız yapıya dönüşmesi yani saflaştırılması sağlanır. Termodinamik yasalarına göre kararsız hale getirilerek saflaştırılan metaller tekrar kararlı yapıya ulaşabilmek için kaçınılmaz bir oksit yapma eğilimine sahiptirler. Doğal ortamlarında tüm metallerde korozyonun görülmesinin sebebi de bu enerji değişimi isteğidir [2-5].

Bronz, pirinç, paslanmaz çelik, çinko, saf alüminyum için korozyon hızı oldukça düşükken, dökme demir, çelik, 400 serisi paslanmaz çelik ve bazı alüminyum alaşımlarında korozyon hızı oldukça yüksektir. Günümüzde hala en çok kullanılan yapısal malzeme olan metaller için korozyon riski oldukça büyük bir sorundur. Amerika Birleşik Devletleri'nde Ulusal Korozyon Mühendisleri Birliği'nin (NACE) yayınladığı rapora göre 2013 yılında korozyonun yaratmış olduğu ekonomik kayıp tüm dünyada 2,5 trilyon Amerikan doları olarak hesaplanmıştır. Bu ekonomik kaybın devletlerin gayri safi milli hasılasına oranı ise yüzde 3,4'ü bulmaktadır (Tablo 2.1). Kaybın bu denli büyük olması korozyonun yavaşlatılmasını oldukça önemli kılmıştır [6].

Çizelge 2.1: Metalik korozyonun Amerika Birleşik Devletlerinde verdirdiği ekonomik kayıp. ([6]'dan uyarlanmıştır.)

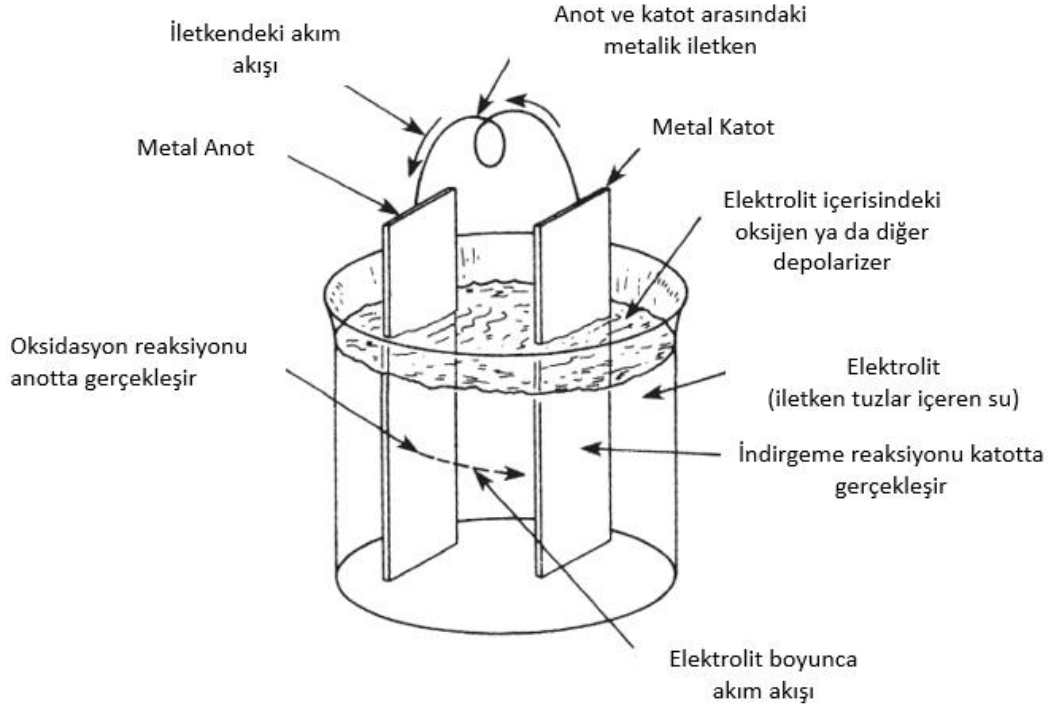
Endüstri	Ekonomik Kayıp (Milyar Amerikan Doları)	
	1975	1995
Motorlu Taşıtlar	31,4	94
Hava Araçları	3	13
Diğer Endüstriler	47,6	189
TOPLAM	82	296

2.1.1 Korozyonun Temel Prensipleri

Metaller, atmosferik ortamda, su altında ya da toprak altında, doğal koşullarda elektrokimyasal korozyona maruz kalabilirler. Elektrokimyasal korozyon bir metalden diğer metale elektron transferi şeklinde olacağı gibi aynı metalin yüzeyleri arasında elektron transferi şeklinde de olabilir [7].

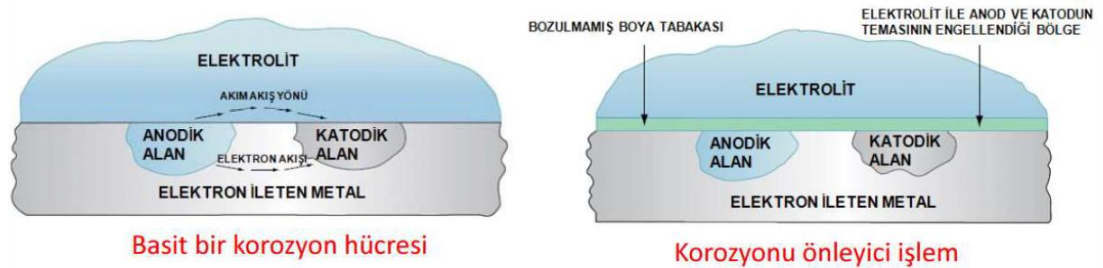
Pozitif ve negatif yüklü iki alan (anot ve katot), anot ve katodu birbirine bağlayacak bir metal iletken ve bir elektrolit elektrokimyasal korozyonu tetikler. Örneğin demir anot, bakır katot gibi davranarak korozyona uğrayabilirler. Anot ve katot arasında elektron akışı gerçekleşir, anot metalik iyonlarını kaybederek paslanır. Böylelikle anot paslanarak malzeme kaybına uğrarken, katotta herhangi bir paslanma ve malzeme kaybı görülmez. Metal iletkenin bu süreçteki rolü ise elektronların anottan katota iletimini sağlamaktır (Şekil 2.1). Havacılık sektöründe uçak kaporta yüzeyi, perçin, cıvata ya da kaynak metalik iletken görevini üstlenebilir [8,9].

Korozyon sürecindeki en önemli faktör elektrolittir. Sulu çözeltileri elektrik akımını ileten, iyonları barındıran maddeler elektrolit olarak isimlendirilir. Elektrolitin olmadığı bir ortamda anot metal iyonu kaybetmez, bu sayede korozyon oluşmaz. Su, özellikle de tuzlu su mükemmel bir elektrolit örneğidir. Bundan dolayı havacılık uygulamalarında nem çok tehlikeli ve kaçınılması çok zor bir elektrolittir [10].



Şekil 2.1: Basit bir elektrokimyasal hücrenin şematik görüntüsü. ([2]'den uyarlanmıştır.)

Korozyon oluşmasını sağlayan 4 etmenden birisinin ortamda olmaması korozyonun başlamasını engeller. Bu yüzden elektrolitin, diğer etmenlerle temasını keserek korozyonun önlenmesi için koruyucu kaplamalar (Şekil 2.2) kullanılır [11].



Şekil 2.2: Korozyon önleyici kaplamanın çalışma prensibini anlatan şematik gösterim.

2.1.2 Korozyon Oluşumuna Etki Eden Faktörler

Oksijen ve suyun birlikte bulunduğu ortamlar demir ve çeliğin korozyona uğramasına sebebiyet verebilir. Suyun asitlik derecesi, alkaliler, tuzlar, metalin hareketi, sıcaklık değişimleri, nem ve bakteri varlığı korozyon hızını etkileyen temel faktörlerdir. Suyun korozyon üzerindeki etkisi içerisinde çözünen oksijen miktarına bağlıdır [12]. Eğer içerisinde çözülmüş oksijen bulunmuyorsa su, çok korozif bir etki gösteremez.

Hayvan ve insan atıklarının oluşturduğu organik asitlerin ve sülfirik asidin metal ile temas etmesi halinde korozyon için uygun ortam oluşmuş olur [13]. Ayrıca asidik ortam, anodik metale saldırıp hızlı bir korozyona sebep verebilir. Alkaliler, asitler kadar korozif ortam oluşturamazlar da özellikle soda ve potasyum oksit alüminyum için risk teşkil eder. Tuzların korozyona sebebiyet vermelerinde temel sebep ise çözeltilerinin iyi birer elektrolit çözeltisi oluşturmasıdır [14,15]. Atmosferik ortamların korozyona sebebiyet vermesini içerdiği nem sağlamaktadır [16]. Diğer taraftan endüstriyel atmosferlerde bulunan asit, deniz atmosferinde bulunan tuz da korozyona neden olur.

Elektrolitin iletkenlik derecesine bağlı olarak korozyon hızı çok değişebilmektedir. Saf su, tuzlu suya göre daha az iletken, bu yüzden elektrolit olarak saf suyun olduğu bir ortamda korozyon hızı yavaştır [16].

Elektrokimyasal seride (Tablo 2.2) metaller, katodik ve anodik davranışlarına göre sıralanmaktadır. En anodik davranışı gösteren metal serinin üst ucuna, en katodik davranışı gösteren metal ise serinin alt ucuna yazılır. Diğer metaller ise araya sıralanır. Birbiriyle temas eden iki metalden, bu seride üstte olan, yani anot olarak hareket eden metal korozyona uğrar. Ayrıca metaller birbirlerine ne kadar yakın olurlarsa korozyon hızları o kadar düşük olur [17].

Çizelge 2.2: Elektrokimyasal seri çizelgesi. ([17]'den uyarlanmıştır.)

	Platin
	Altın
	Grafit
	Titanyum
	316 Paslanmaz çelik (pasif)
	304 Paslanmaz çelik (pasif)
	İnkonel (80Ni-13Cr-7Fe) (pasif)
	Nikel (pasif)
	Monel (70Ni-30Cu)
	Bakır-Nikel alaşımları
	Bronzlar (Cu-Sn alaşımları)
	Bakır
	Pirinçler (Cu-Zn alaşımları)
	İnkonel (aktif)
	Nikel (aktif)
	Kalay
	Kurşun
İnertlik artar (katodik)	

Aktiflik artar (anodik)



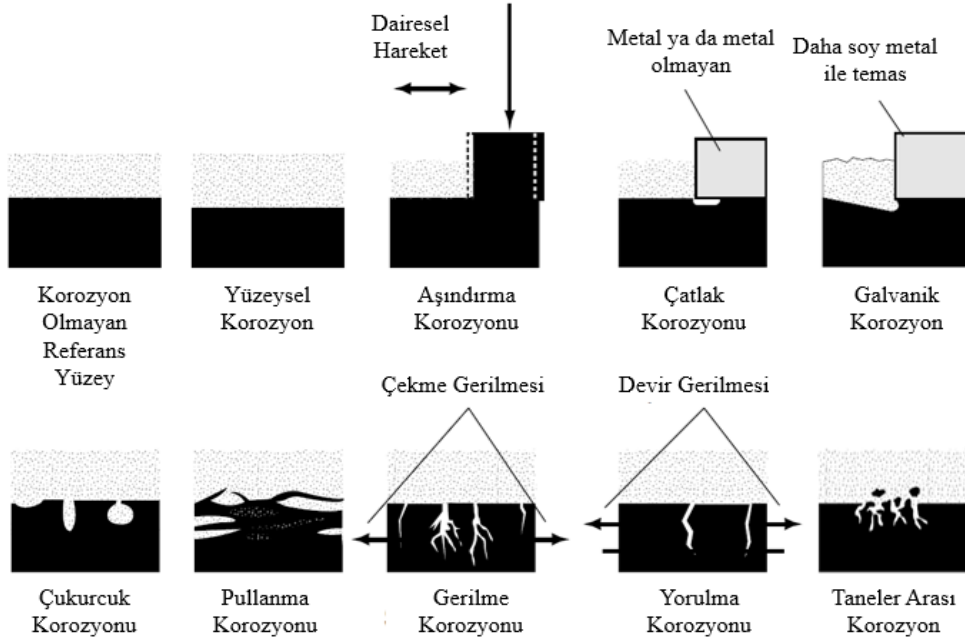
316 Paslanmaz çelik (aktif)
304 Paslanmaz çelik (aktif)
Dökme demir
Demir ve çelik
Alüminyum alaşımları
Kadmiyum
Ticari saflıkta alüminyum
Çinko
Magnezyum ve alaşımları

Elektrokimyasal seriye göre temas halinde olan iki metalden, listede yukarıda yer alan, anodik metal temas halinde olduğu diğer metale göre boyutça küçükse korozyon hızı ve hasarı oldukça artar. Tam tersi durumda, anodik malzemenin boyutça büyük olması durumunda ise korozyon hızı ve hasarı azalır [17].

Korozyon sonrası oluşan ve pas olarak tanımlanan oksit tabaka metalin çeşidine göre farklı görünümde olabilir. Örneğin çelik pası kırmızıyken, bakır ve bakır alaşımlarında yeşilimsi film halinde bir pas görülür [18].

2.1.3 Korozyon Çeşitleri

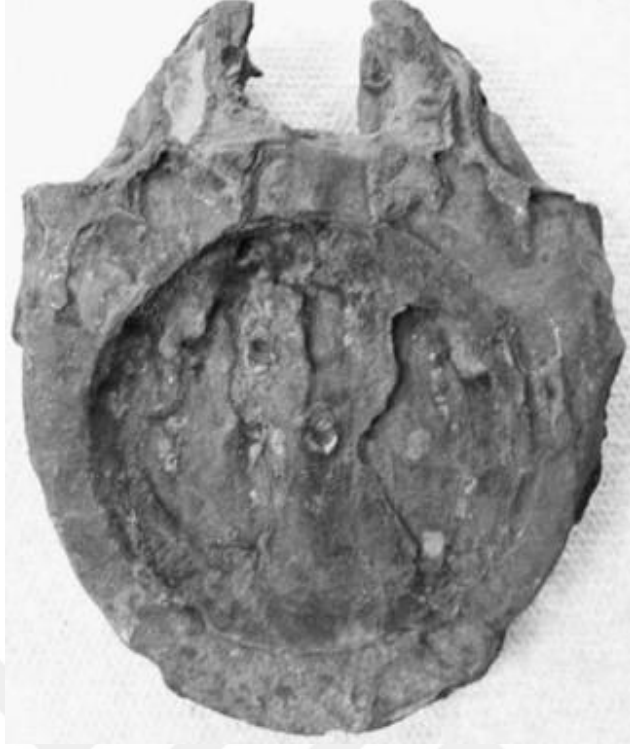
Yüzeysel korozyon, Elektrokimyasal (galvanik) korozyon, çukurcuk korozyonu, çatlak korozyonu, pullanma korozyonu, gerilme korozyonu, yorulma korozyonu, aşındırma korozyonu, taneler arası korozyon başlıca korozyon tipleridir (Şekil 2.3). [18].



Şekil 2.3: Korozyon türleri ve etkilerinin şematik gösterimi. ([2]'den uyarlanmıştır.)

2.1.3.1 Yüzeysel Korozyon

Korozif ortama maruz kalan tüm metal yüzeyinde, homojen olarak görülen korozyondur. Atmosferik ortamlar, tuzlu su ve kimyasallar yüzeysel korozyona sebebiyet verebilirler. Tüm metallerde görülebilen ve en sık karşılaşılan korozyon tipidir. (Şekil 2.4). Tüm metal yüzeyinde olduğu için tespiti çok kolaydır, bu yüzden büyük hasarlara sıklıkla sebep olmaz. Çeliğin paslanması, bakır üzerinde oluşan yeşil pas ve gümüşün kararması bu korozyon tipinin en bilinen örnekleridir. Uygun malzeme seçimi, kaplama kullanımı, inhibitör kullanımı veya katodik koruma gibi yöntemlerin biriyle ya da birkaçıyla bu tip korozyonların gecikmesi sağlanabilir [18].

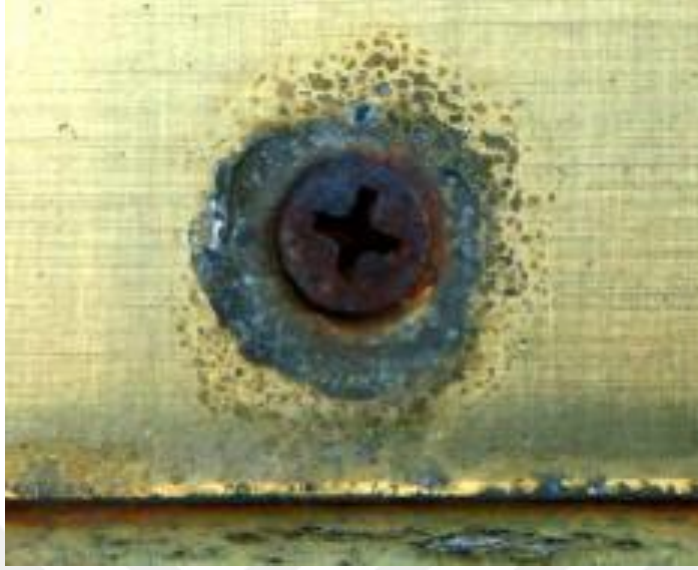


Şekil 2.4: Yüzeysel korozyona uğramış, düşük karbon çeliği bir kapı vanasına ait görsel. ([19]'dan alıntılanmıştır.)

2.1.3.2 Elektrokimyasal (Galvanik) Korozyon

Doğada metaller anodik ya da katodik özellik gösterirler. Potansiyel farkı ne kadar büyürse elektron transferi ihtimali de o kadar artmaktadır. Birbiriyle temas halinde olan ve potansiyel farkları fazla olan iki metal arasında oluşan korozyona galvanik korozyon denilmektedir. Bu yüzden temas halindeki metallerin galvanik uyumsuzluklarına dikkat edilmelidir (Şekil 2.5). Metal yüzeyinde beyaz veya gri toz şeklindeki tabaka bu korozyonun sonucu oluşur. Katodik metalin yüzey alanının anodik metale göre küçük olması korozyon hızını olumlu yönde etkiler. Demir – bakır, bronz – çelik çiftleri bu korozyona karşı en hassas metal çiftleridir. Galvanik korozyon sadece iki farklı metal arasında oluşmaz, aynı zamanda aynı metalin ısı işlem görmüş hali ile soğuk işlenmiş halinin temasıyla da oluşabilir. Havacılık endüstrisinde alüminyum veya magnezyum yüzeyde çelik cıvata ya da perçin kullanılması galvanik korozyonun en bilinen örneğidir. Koruyucu kaplama, metal olmayan film uygulamaları bu tip korozyonu engellemek için tercih edilir. Havacılıkta, alüminyum – çelik temaslarında kadmiyum koruyucu kaplama malzeme olarak tercih edilir. Kadmiyum elektrokimyasal seride çelik ile alüminyumun arasında yer aldığı için alüminyum – çelik hücresi yerine, alüminyum – kadmiyum ve kadmiyum – çelik

hücreleri oluşur. Oluşan bu kadmiyum hücreleri galvanik korozyon hızını oldukça düşürür [20].



Şekil 2.5: Galvanik korozyona uğramış bir vida görüntüsü. ([21]'den alıntılanmıştır.)

2.1.3.3 Çukurcuk Korozyonu

Özellikle alüminyum ve magnezyumda görülen, lokal bir alanda ilerleyen korozyon türüdür. Önce metalin yüzeyinde başlayan ve beyaz tozumsu bir atık oluşturan çukurcuk korozyonu, dik olarak malzemenin içine doğru devam eder. Bundan dolayı metal malzeme kaybı çok az olmasına rağmen malzemede delinmeye yol açabildiği için oldukça riskli bir korozyon türüdür. Ayrıca, bu tip korozyon taneler arası korozyonun başlangıcını da oluşturabilmektedir. Çukurcukların çapı, derinliği, sıklığı malzemeye ve ortam koşullarına göre değişkenlik gösterir. Ayrıca metal yüzeyinde çok büyük bir belirti oluşturmadığı için tespit edilmesi oldukça güç olabilir. Bu yüzden oluşmasını önlemek oldukça önemlidir, koruyucu bariyer kaplamalar en etkili önleme yöntemidir [20].

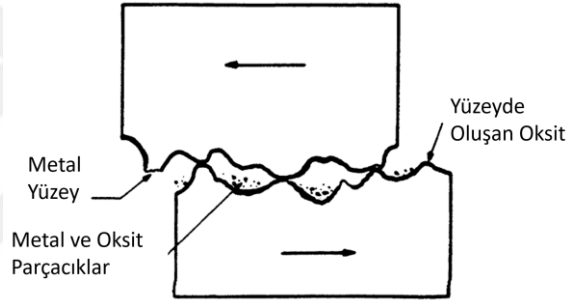
2.1.3.4 Çatlak Korozyonu

Malzemede oluşan çatlakların anodik, dış ortamın katodik görev gördüğü ve korozyonun oluştuğu durumdur. Çatlaklar tasarımsal hatadan ya da kazalar sonucunda oluşabilir. Bu yüzden sıklıkla oluşması muhtemeldir. Çatlakların önlenmesi, oluşan

çatlakların temizlenmesi, korozyona dayanıklı malzeme seçilmesi, kaplama uygulamaları bu tip korozyonları önlemektedir [22].

2.1.3.5 Aşındırma Korozyonu

Mekanik aşınma ve korozyonun aşındırıcı etkisi sebebiyle metalde oluşan korozyon çeşididir. Hem mekanik hem de kimyasal aşınma ile oluşabilir. Genellikle birbirine sürtünen bağlantı parçaları arasında görülür (Şekil 2.6). Sürtünme esnasında oluşan titreşim ve kayma hareketi koruyucu bölgelere zarar verdiği için korozyon oluşur. Metal yüzeyinin yük altında olması, birbirine temas eden metaller arasında kaymanın olabileceği yüzeyin olması bu korozyonun gelişmesi için gereklidir. Tasarımsal iyileştirmeler ile çarpma ve sürtme etkisini azaltma, inhibitör kullanımı ile bu tip korozyonu yavaşlatmak mümkündür [23].

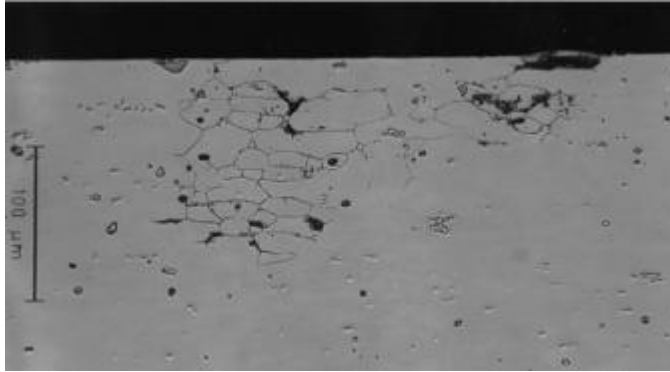


Şekil 2.6: Aşındırma korozyonunun şematik gösterimi. ([2]'den uyarlanmıştır.)

2.1.3.6 Taneler Arası Korozyon

Bir alaşımda, tane sınırlarında birbiriyle temas halinde olan iki farklı yapı olabilir. Oluşan potansiyel farkta tane sınırları daha anodik davranış sergiler ve korozyona uğrayarak madde kaybına maruz kalır. Alaşım dayanımını tanecikler arasındaki bağ oluşturmaktadır. Taneler arası korozyonda tane sınırları korozyona maruz kalırken,

tanecikler arası bağlar da tahrip edilir (Şekil 2.7). Bundan dolayı, bu korozyon alaşımlarda görülen tehlikeli bir korozyon türüdür [24].



Şekil 2.7: Taneler arası korozyon bölgesine ait mikrosop görüntüsü. ([25]'ten alıntılanmıştır.)

2.1.3.7 Gerilme Korozyonu

Metalde oluşacak çekme gerilimi korozyona müsait bir ortam oluşturur. Korozyon şartları çekme gerilimi ile sağlandıktan sonra oluşan korozyona gerilme korozyonu denilir. Bu korozyon taneler arası korozyonun özel bir türüdür. Çekme gerilmesi dış yüklemelerden oluşabileceği gibi, montaj sırasında oluşan iç yüklemelerden de oluşabilir [26].

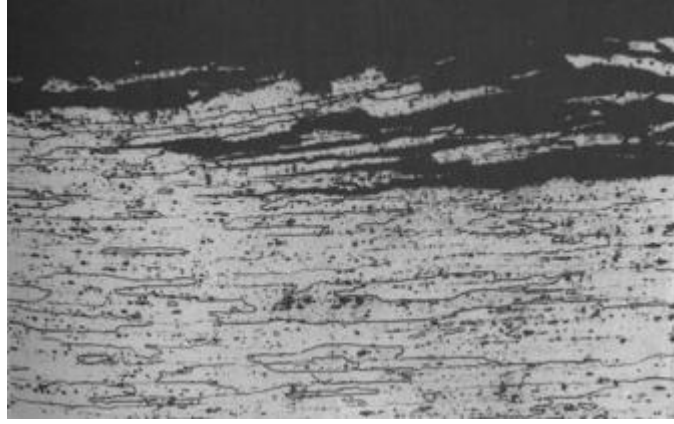
2.1.3.8 Yorulma Korozyonu

Döngüsel gerilme ve korozyonun metali birlikte etkilediği durumlarda yorulma korozyonu oluşur. Öncelikle döngüsel gerilme metalde çatlaklar oluşturur. Daha sonra çatlakla birlikte oluşan korozif ortamda korozyon başlar [26].

2.1.3.9 Pullanma Korozyonu

Pullanma korozyonu, taneler arası korozyonun ilerlemiş şeklidir. Haddeme veya kalıptan çıkarma işlemi sırasında metallerin tane yapılarında bozulmaların oluşması muhtemeldir. Tane şekilleri uzayıp yassılaşabilir. Bu metalde korozyonun da

başlamasıyla birlikte pul pul tabakalar meydana gelebilir (Şekil 2.8). Üretim tekniği sebebiyle oluşmaktadır [27].



Şekil 2.8: Pullanma korozyon bölgesine ait mikrosop görüntüsü. ([28]'den alıntılanmıştır.)

2.1.4 Korozyonu Önlemek için Kullanılan Yöntemler

Korozyon doğal bir sürecin sonunda oluştuğu için ve çoğu metal için tehlikeli sonuçlar doğurduğu için önlenmesi ya da kontrol altında tutulması gerekmektedir. Özellikle havacılık endüstrisinde dikkate alınmaması halinde korozyon, telafisi imkânsız sorunlara sebebiyet verebilir. Bu yüzden korozyonu önlemek için birçok farklı yöntem denenmiştir. Tasarım sırasında korozyonun hesaba katılması ve koruyucu kaplama kullanılması en yaygın önleme yöntemleridir. Boya ve astar uygulamaları, epoksi, poliester, poliüretan gibi organik kaplamalar korozyon önlemede başarılı olan diğer tekniklerdir. Ayrıca pasivasyon, galvanik koruma, inhibitör kullanımı ve mekanik ya da elektriksel bariyer kullanımı da tercih edilebilmektedir [29].

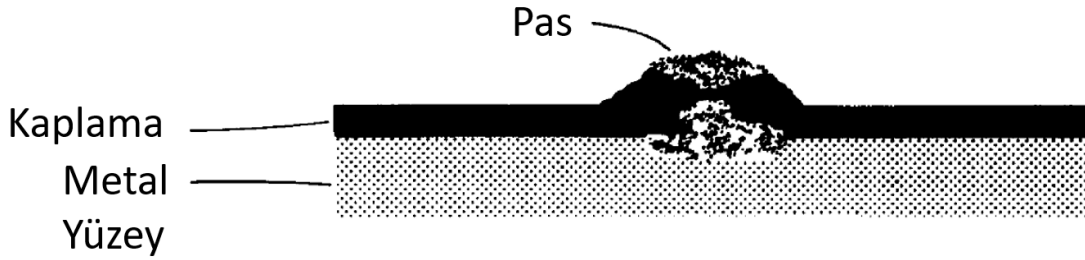
2.1.4.1 Korozyon İnhibitörü

Suda çözünebilen korozyon inhibitörler, metali pasivize ederek ya da anotta, katotta veya ikisinde birden yalıtkan bir tabaka oluşturarak galvanik etkileşimi azaltır. Çok küçük miktarda kromat, polifosfat ya da silikat suya eklenerek, suda çözünebilen korozyon inhibitör oluşturulabilir. Boya astarlar, suda çözünemeyen korozyon inhibitörlerdir. Boya astarların uygulanması sonrasında elde edilen tabakada delik

olmaması başarılı bir inhibitör olduğunu göstermektedir. Boya astarlar genellikle kromat, fosfat, molibden içermektedir [30].

2.1.4.2 Bariyer Kaplama

Bariyer kaplamanın, korozyon koruma mekanizması elektrolitin metal yüzeylere ulaşmasını engellemeye dayanır (Şekil 2.9). Kaplamada sızıntı oluşması halinde ya da çukur, çatlak, gözenek ve yıpranma gözlemlenmesi durumunda kaplamanın korozyon koruyuculuğu azalır [30].



Şekil 2.9: Bariyer kaplamanın çalışma mekanizması ([30]'dan uyarlanmıştır.)

2.1.4.3 Katodik Koruma

Katodik koruma metoduyla, korozyonun oluşmasını sağlayan elektron akışı engellenir ve metal yüzey korunmuş olur. Bu yöntem, uzun vadede gösterdiği başarılı koruma özelliği sayesinde deniz araçlarında tercih edilmektedir [31].

2.1.4.4 Tükenebilen Kaplama

Korozyona uğrayıp hasar görmesine müsaade edilen, bu sayede korunmak istenilen metalin korunabildiği, koruma metodudur. Çoğu zaman, tükenen kaplama korozyona uğradıktan sonra oluşan yapı metali koruyabilen bir tabaka oluşturur [31].

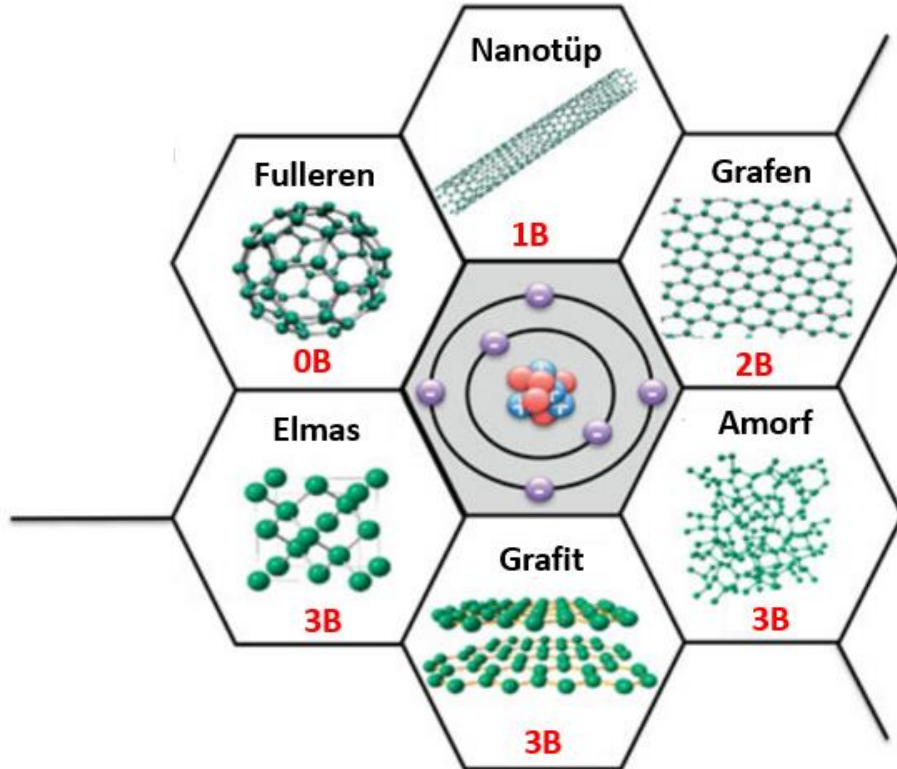
2.1.5 Korozyonun Önlenmesinde Grafenin Rolü

Grafen son derece geçirimsiz bir malzeme olduğu için oldukça iyi bir bariyerdir. Atom yarıçapı çok küçük olan helyum atomları bile grafenin içerisinden geçemezler. Ayrıca hidrofobik olduğu için korozyon önleyici kaplamalar için mükemmel bir adaydır. İki boyutlu yapıda oluşu, kimyasal olarak inert davranması, üstün mekanik özellikleri de grafenin korozyon özelliklerinin araştırılmasındaki diğer etmenlerdir. Kimyasal buharda çöktürme yöntemiyle üretilen grafenin, metallerin korozyon direncini

arttırmadaki başarısını anlatan birçok çalışma yayınlanmıştır [32-36]. Kimyasal buharda çöktürme yöntemi ile üretilen grafenin maliyetinin çok yüksek olması ve endüstriyel ölçülerde üretim yapılamaması nedeniyle farklı yöntemler denenmektedir [37]. Bu tez çalışması kapsamında da üretimi kolay ve ekonomik olan grafen oksit ile geliştirilen kaplamanın alüminyum üzerindeki korozyon önleme başarısı incelenmiştir.

2.2 Grafen

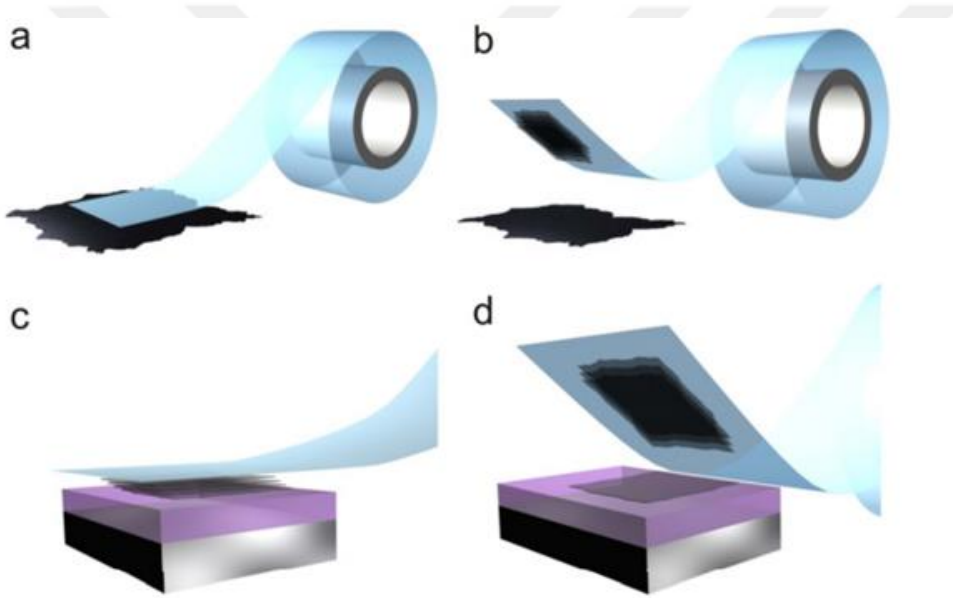
sp , sp^2 ve sp^3 hibritleşmesi yapabilme kabiliyetine sahip olan karbon, karbini sp ile, grafiti, grafeni, fullereni ve nanotüpleri sp^2 ile, elması ve allotroplarını ise sp^3 ile oluşturabilmektedir. Karbon bu hibritleşmelerle farklı formlar oluşturmakla kalmaz, aynı zamanda 0B, 1B, 2B ve 3B formlar da oluşturmuş olur. Fulleren 0B, nanotüp 1B, grafen 2B, elmas ve grafit ise 3B'lu formlara örnek verilebilir (Şekil 2.10) [38]. Bu hibritleşmeler sonucunda oluşan elmas ve grafit gibi formlar doğada bulunabilmektedir ve kullanımı oldukça yaygındır.



Şekil 2.10: Yaygın karbon yapılarının gösterimi. ([38]'den uyarlanmıştır.)

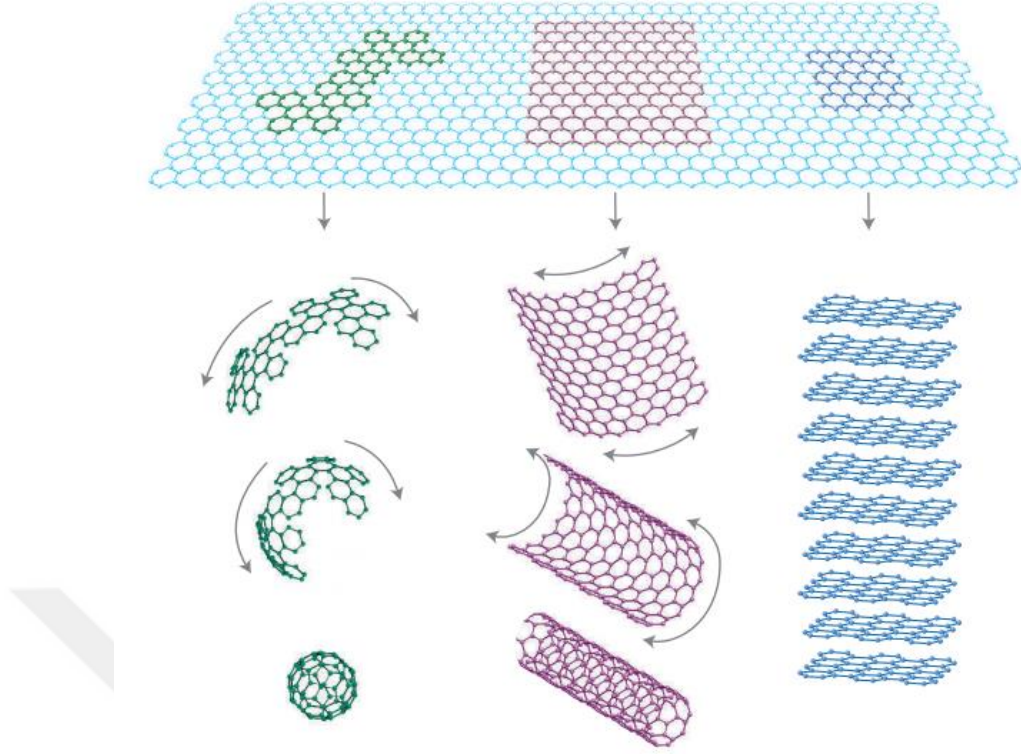
19. yüzyılda başlayan çalışmalarla grafitin yapısı incelenmeye başlanılmıştır ve bu araştırmalar 21. yüzyılda da devam etmiştir [39]. Van der Waals bağları ile bağ yapan

ve aralarında belirli bir uzaklık bulunan grafen tabakalarının grafiti oluşturduğu bu çalışmalar neticesinde kanıtlanmıştır [40]. İlk kez 2004 yılında, Manchester Üniversitesi'nden Konstantin Novoselov ve Andre Geim'in grafit yüzeyinden tek katmanlı olarak soymayı başardığı grafen, tek atom kalınlığında, iki boyutlu ve bal peteği örgüsündedir [41]. Bu çalışmada kullanılan yöntem mekanik soyma olarak değerlendirilmektedir ve "Scotch Tape" olarak bilinmektedir (Şekil 2.11). Karbon atomları grafen yapısında altıgen şeklinde dizilmişlerdir ve aralarında 0,142 nm'lik bağ uzunluğu bulunmaktadır [42]. Grafen, karbonun birçok formuna dönüşebilmektedir. 2B'lu grafen bükülerek küre şekline gelebilir ve 0B'lu fullereni oluşturabilir. Katlanarak 1B'a geçiş yapar ve nanotüp şeklini alabilir. Üst üste birikerek de 3B'ya geçiş yapar ve grafiti oluşturur (Şekil 2.12).



(a) Yüksek düzenlilikte pirolitik grafit üzerine yapışkan bant uygulanması (b) Grafitin yapışkan bant ile tabakalara ayrılması ve grafeni oluşturması (c) Grafen tabakalarının alttaş üzerine transfer edilmesi (d) Grafen tabakalarının yapışkan bandın ayrılmasıyla alttaş üzerinde kalması

Şekil 2.11: Scotch tape yönteminin şematik gösterimi. ([43]'ten uyarlanmıştır.)



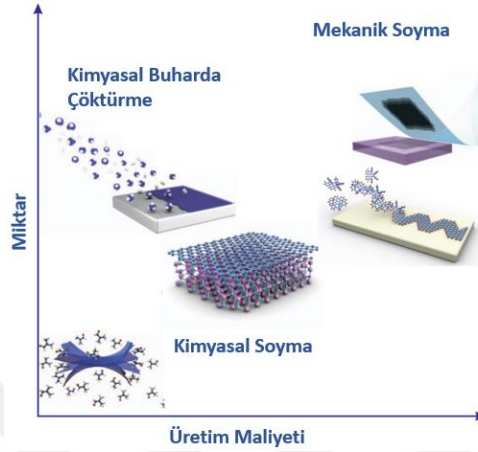
Şekil 2.12: 2B grafenin 0B fullere, 1B nanotüpe ve 3B grafitte dönüşümü. ([44]'den uyarlanmıştır.)

Keşfiyle birlikte 2010 yılında Geim ve Novoselov'a Nobel Ödülü kazandıran grafenin, oda sıcaklığında kararlı yapıda olması, geniş yüzey alanına sahip olması, fiziksel olarak esnek ve şeffaf bir yapıda olması, yüksek ısı iletkenlik göstermesiyle birlikte birçok potansiyel uygulama alanı oluşturmuştur [45]. Bu durum grafenin eldesini çok önemli bir hale getirmiştir. Bundan dolayı uygulama gereksinimlerine göre farklı üretim metotları denenmiştir. Grafen oksit, kimyasal soyma metotları ile sentezlenebilmektedir ve sentezlenen GO miktarı yüksek olabilmektedir. Bu yüzden GO çoğunlukla tercih edilmektedir. Polimerlere katkılama ile GO nanokompozit yapıları oluşturabilmektedir [46-48]. Oluşturulan nanokompozit yapıların ise mekanik, elektronik, termal özelliklerinden faydalanılabildiği gibi korozyon direncinde de iyileştirme gözlemlenmiştir [49].

2.2.1 Mekanik Soyma Metodu

Geim ve Novoselov'un grafeni elde ederken kullandığı bu metot, grafit tabakalarının zayıf Van Der Waals bağlarını kırarak grafen eldesini amaçlamaktadır. Bunun için grafitin yüzeyine bir bant yapıştırarak çekilir. Bu işlem birkaç kez tekrar edildikten

sonra bantın yüzeyinde grafen kalmış olur. Bu grafenin alttaşa da transferiyle birlikte istenilen şekilde kullanılabilir [50]. Üretilen grafen miktarı çok az olsa da kalitesi çok yüksek olduğu için laboratuvar ölçekli çalışmalarda tercih edilmektedir (Şekil 2.13) [51].



Şekil 2.13: Grafen üretim yöntemleri. ([43]'ten uyarlanmıştır.)

2.2.2 Kimyasal Soyma Metodu

En eski grafen sentez yöntemi olan bu metot 20. yüzyıldan beri kullanılmaktadır [51]. Grafit katmanları arasına girebilecek bir alkali çözücünün, katmanları ayırarak grafeni oluşturması prensibine dayanan bu metotta işlem sıcaklığı kullanılan çözücüye göre değişmektedir [52]. Grafen katmanları arasına giren çözücü sıcaklığın da yardımıyla birlikte katmanları ayırmayı başarır. Sonikasyon desteğiyle ayrılmaya başlayan bu tabakalar tamamen birbirlerinden kopartılır. Kimyasal soyma metodunun en büyük dezavantajı ise verimin %1'den bile daha düşük olabilmesidir [53]. Yıllar içerisinde verimi arttırabilmek için yöntem birçok çalışmada modifiye edilmiştir. Hofmann, Hummers ve Tour yöntemleri yıllar içerisinde geliştirilen bu modifiye metodlara örnek olarak verilebilirler [54-56]. Verim artışının hedeflendiği bu modifiye metotlarda grafen kalitesi de değişiklik göstermiştir. Grafen oksit eldesi için kimyasal soyma metodunun kullanılması bu durumdan kaynaklanmaktadır [57].

2.2.3 Kimyasal Buharda Çöktürme Metodu

Vakum altında, yüksek sıcaklıkta ve çeşitli gazlar kullanılarak yüksek kaliteli grafen eldesinin mümkün olduğu bir metottur. Kaliteli grafen eldesinin yanında tekrar

edilebilir bir yöntem olmasından dolayı da tercih edilmektedir [58]. Farklı alttaşılarla farklı özelliklerde grafen elde edilebilmektedir [59].

2.2.4 Grafen Oksit Sentezi

Grafen oksit, kimyasal soyma metoduyla elde edilebilmektedir. Hummers metodu sıklıkla tercih edilen bir yöntemdir. Hummers metodu kolay olmasından dolayı birçok araştırmacı tarafından kullanılsa da verimliliği oldukça düşüktür. Ali Çoşkun ve ekibinin 2013 yılında modifiye ettikleri Hummers metoduyla, 72 saatte 2 gram kadar GO elde edilebiliyordu [60]. Bu metot düşük verimlilikten dolayı bu çalışmada tercih edilmemiştir. Çalışma endüstriyel uygulamalara odaklandığı için Tour ve ekibinin sentez yöntemi tercih edilmiştir. Bu yöntemdeki verimlilik Hummers metotlarına göre oldukça yüksektir.

2.2.5 Grafen Oksit Sentezinde Tour Metodu

Bu çalışmada tercih edilen metot olan Tour metoduyla grafen oksit sentezi şu şekilde gerçekleştirilmiştir. Ağırlıkça %1'e eş değer gelen 3 gram, yaklaşık 150 µm boyutundaki grafit pulları ile ağırlıkça %6'ya denk gelen 18 gr KMnO₄ karşımı, 9:1 oranında karıştırılmış 360 mL H₂SO₄ ve 40 mL H₃PO₄ karışımına eklenmiştir ve 34 – 40 °C'de hafif bir ekzotermik reaksiyon göstermiştir. 50 °C'ye kadar ısıtılan çözelti, 12 saat boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra oda sıcaklığına indirilen çözeltinin üzerine, 3 mL H₂O₂ ve 400 mL buz dökülmüştür. Karışım standart bir metal test eleğinden geçirildikten sonra polyester elyaf ile süzölmüştür. Süzme işleminden sonra elde edilen karışım 4000 rpm'de 4 saat boyunca santrifüje maruz bırakılmıştır. Santrifüj sonunda su üzerinde kalan kısım alınmıştır ve alınan katı madde sırasıyla 200 mL su, 200 mL HCl (%30), ve iki sefer 200 mL etanol ile yıkanmıştır. Her yıkama işleminden sonra malzeme tekrar metal test eleğinden geçirilmiş ve polyester elyaftan süzölmüş ve 400 rpm'de 4 saat santrifüj yapılmıştır. Bu çoklu yıkama işleminden sonra kalan malzeme 200 mL eter ile katılaşmaya bırakılmış, sonra da 0.45 µm delik çaplı PTFE membrandan süzölmüştür. Süzme işleminden sonra kalan malzeme gece

boyunca oda sıcaklığında vakum altında bekletildikten sonra 5.8 gr GO elde edilmiştir [61].

2.3 Grafen ile Korozyon Alanında Yapılan Çalışmalar

Grafenin korozyon uygulamalarıyla ilgili yapılan ilk çalışma 2011 yılında Uruchurtu ve ekibi tarafından yapılmıştır. Korozyonun ekonomik boyutunu dikkate alarak önlenmesini amaçlayan bu çalışmada, grafen ile nanokompozit kaplama geliştirilmiştir. Nanokompozit yapılar oluşturarak korozyon önleyici kaplamaların çalışıldığı o dönemde Uruchurtu, grafenin üstün termal, mekanik, elektriksel özelliklerinden dolayı kimyasal olarak modifiye edilmiş grafeni (CMG) ticari vinilik bir korozyon önleyici kaplamada katkı malzemesi olarak kullanmıştır. Hummers metoduyla grafen sentezlendikten sonra termal kendi kendine indirgeme metodu kullanılarak modifiye edilmiştir. Daha sonra kaplama malzemesine ağırlıkça %1, %3, %5 ve %10 CMG eklenmiştir. 1045 çeliğine uygulanan kaplama, oda sıcaklığında kürlenmiştir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile %3'lük NaCl çözeltisi kullanılarak geliştirilen kaplamanın elektrokimyasal değerlendirmesi yapılmıştır. CMG'nin karakterizasyonu da SEM ile yapılmıştır. Ağırlıkça %5 ve %10 CMG içeren kaplamaların metal yapışması ağırlıkça %1 ve %3 CMG içeren kaplamalara göre daha başarısız olduğu raporlanmıştır. Uzun süreli maruz kalma durumunda ağırlıkça %1 ve %10 CMG içeren kaplamalar en yüksek elektrokimyasal gürültü direncine ve empedans değerine sahip olmuştur. Bu sonuçlara göre CMG'nin korozyon önlemede başarılı olduğu raporlanmıştır [62].

Korozyon alanında grafenin kullanıldığı ilk çalışma Uruchurtu ve ekibinin çalışması olsa da 2012 yılında Bolotin ve ekibinin sonuçlarını yayınladığı çalışma bu alanda öncü olmuştur. Yayımlandığı tarihten günümüze kadar 760'tan fazla atıf alan bu çalışma, grafenin üretim yöntemlerindeki gelişmelere istinaden ticari olarak kullanılmasının mümkün olabileceği tezine dayanmaktadır. Grafenin kimyasal olarak inert olması, 400 °C'ye kadar stabil kalabilmesi, metre ölçeğine kadar büyütülebilmesi ve rastgele yüzeylere transfer edilebilmesi Bolotin ve ekibinin dikkatini çekmeyi başarmıştır. Tüm bu özelliklere ek olarak tek katmanlı ve çok katmanlı grafen filmlerin %90'dan fazla geçirgenlik göstererek transparan olması uygulandığı metal yüzeyin optik özelliklerini bozmayacağını göstermektedir. Bunch ve ekibinin yaptığı çalışmanın grafenin gaz atomları için geçirimsiz olduğunu göstermesi [63] ve Chen ve

ekibinin de grafenin bakırının oksidasyonunu engelleyebileceğini göstermesi [64] bu çalışmanın başlamasındaki temel etmenler olmuştur. Bakır altaş üzerinde kimyasal buhardan çöktürme metoduyla sentezlenen grafenin ya da başka bir altaş üzerinde sentezlenip mekanik olarak transfer edilen grafenin korozyon davranışı bu çalışmada incelenmiştir. Tek katmanlı ya da çok katmanlı grafenin korozyon davranışı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. EIS ile elektrokimyasal analizi yapılan grafen kaplamanın korozyon reaksiyon yolları aydınlatılmıştır. Sonuç olarak tek katmanlı ve çok katmanlı grafen filmlerin korozyon önleyici kaplama olarak kullanılabilmesi gösterilmiştir. Bu kaplamanın tüm metal yüzeylere uygulanabileceği anlaşılmıştır. Korozyonun grafen çatlaklarında başladığı anlaşılmıştır ve korozyonu önlemek için homojen ve büyük taneli grafenin elde edilmesi gerektiği açıklanmıştır [65].

Grafen sentezi zor olduğu ve ekonomik olmadığı için daha kolay ve ticari olarak üretilebilen grafen oksitle de korozyon çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalardan bir tanesi de Jibin Pu ve ekibinin yapmış olduğu, farklı en/boy oranlarına sahip GO'ların kullanıldığı çalışmadır. GO'nun farklı ortamlarda iyi dağılım gösterebilmesi, fiziksel olarak bariyer özellik göstermesi ve ticari olarak üretilebilmesinden dolayı korozyon önleyici özellikleri çalışılmıştır. Çalışmada kimyasal soyma yöntemiyle (modifiye Hummers) farklı en/boy oranlarında GO'lar sentezlenmiştir. Çalışmada su bazlı epoksi baz reçine tercih edilmiştir. En/boy oranlarını değiştirebilmek için GO sentezi sırasında kullanılan oksidant miktarları ve oksidasyon miktarları değiştirilmiştir. Sentezlenen GO'lar Raman spektroskopisi, XRD ve AFM metotları ile karakterize edilmiştir. Etanol içerisinde 1 saat boyunca, oda sıcaklığında ultrasonik dispersiyona maruz bırakılan GO'lar daha sonra ağırlıkça %0,1 olacak şekilde reçineye eklenmiştir. Reçineye GO eklendikten sonra 30 dakika ultrasonik dispersiyon gerçekleştirilmiş, ardından etanol döner buharlaştırıcı ile ortamdan uzaklaştırılmıştır. Sertleştirici eklenen reçine, kumlama ile yüzey hazırlığı yapılmış karbon çeliğine uygulanmış ve 48 saatte, oda sıcaklığında kürlenmeye bırakılmıştır. 3 farklı en/boy oranına sahip GO-Epoksi reçine kaplama ve katkısız epoksi reçine kaplama uygulanmış ve test edilmiştir. XRD ile GO'ya ait kristal yapı analizi, TEM ile farklı en/boy oranına sahip GO'ların morfolojisi, AFM ile GO'ların kalınlığı, Raman Haritalandırma metodu ile de dispersiyon analizi yapılmıştır. EIS ve potansiyodinamik polarizasyon testi ile elektrokimyasal olarak incelenen kaplamanın korozyon davranışı analiz edilmiştir. Sonuç olarak, GO'nun dispersiyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği

anlaşılmıştır. En/boy oranındaki artışa paralel olarak korozyon performansında artış olduğu kanıtlanmıştır. Bunun sebebi olarak da yüksek en/boy oranlı GO'ların korozyon ortamının metale ulaşmak için kullandığı yolu daha dolambaçlı bir hale getirmesi gösterilmiştir [66].

Grafen oksit ve epoksi kaplamaların korozyon performansını incelemek için çok çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Moghadam ve ekibinin yapmış olduğu çalışmada GO amino grubu ile fonksiyonelleştirilerek kullanılmıştır. GO sentezi, bir kimyasal soyma metodu olan modifiye Hummers metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen GO'lar XRD ve FTIR kullanılarak analiz edilmiştir. XRD, GO'nun kristal yapısı hakkında bilgi verirken, FTIR sentezlenen GO ve FGO'nun kimyasal analizini yapmıştır. Ağırlıkça %1 GO ve FGO epoksiye eklenerek farklı kaplamalar elde edilmiştir. Bu işlem için GO ve FGO ıslak transfer yöntemiyle epoksiye transfer edilmiş, sonrasında 5 dakika sonikasyon yapılmıştır. 100 °C'ye ısıtılan karışım, 48 saat boyunca bu sıcaklıkta bekletilmiştir ve suyun buharlaşması sağlanmıştır. Ardından tekrar 5 dakika daha sonikasyon yapılmıştır. Kaplama, çelik yüzeyine uygulanıp gerekli kurlenme prosedürleri takip edilmiştir. EIS testi ile elektrokimyasal olarak test edilen kaplama, ayrıca 400 saat tuz sisi testine maruz bırakılmıştır. Sonuç olarak FGO katkılı epoksi kaplamanın iyonik direncinin epoksi kaplamaya ve GO katkılı epoksi kaplamaya göre arttığı, ayrıca bariyer özelliğinin de iyileşerek korozyon performansına katkı sağladığı anlaşılmıştır [67].

Grafen, metallerin korozyon performansını iyileştirmek için farklı şekillerde kullanılmıştır. Bu yöntemlerden birisi de Huang ve ekibinin yaptığı çalışmada açıkladığı, polistiren içerisine modifiye grafen ekleyerek geliştirdikleri kaplamadır. 2 farklı grupta modifiye edilen GO'lar, kimyasal soyma metoduyla sentezlendikten sonra ağırlıkça %2 olacak şekilde polistirene eklenmiştir. Yerinde mini emülsiyon polimerizasyon tekniği ile kaplama üretilmiştir. FTIR, UV-Vis, XPS ve XRD teknikleri ile MGO'lar karakterize edilmiştir. Kaplama ise EIS ile elektrokimyasal olarak incelenmiştir. Bunun yanı sıra, kaplamanın termal davranışları TGA ve DSC ile analiz edilmiştir. TGA ile bozunma sıcaklığı analiz edilmiş, tamamen bozunma sonrası kalan madde miktarı incelenmiştir. DSC ile camsı geçiş sıcaklığındaki değişim yorumlanmıştır. Sonuç olarak MGO katkısı ile korozyon direnci %37,90'dan

%99,53'e yükseltilmiştir. Termal bozunma sıcaklığı ise 298 °C'den 372 °C'ye çıkarılmıştır [68].

Grafen ve korozyon üzerine yapılan çalışmalardan bir tanesi de Rahsepar ve ekibinin yapmış olduğu çalışmadır. Bu çalışmada grafen, çinkoca zengin epoksi kaplamaya eklenmiş ve korozyon performansı karşılaştırılmıştır. Çalışmada reçine ve grafen ticari olarak satın alınmıştır. Ağırlıkça %1 ve %4 grafen asetona eklenmiş ve dağıtılmıştır. Daha sonra bu karışım reçineye eklenmiş ve 30 dakika sonikasyon uygulanmıştır. Mekanik olarak 1 saat daha oda sıcaklığında karıştırılan karışıma sertleştirici eklenmiştir ve karıştırılmaya devam edilmiştir. Kaplama uygulanan çelik yüzeyde işlem öncesinde zımparalama yapılmıştır. Reçine hava basınçlı sprey tabancası ile uygulanmıştır. EIS ve tuz sisi testi ile kaplama analiz edilmiştir. Sonuç olarak ağırlıkça %4 grafen içeren kaplamanın korozyon performansında iyileşme görüldüğü raporlanmıştır [69].



3. MATERYAL VE YÖNTEMLER

3.1 Malzemeler

3.1.1 Grafen Oksit

TOBB ETÜ Nanomaterials Group tarafından, Bölüm 2.2.5'te anlatılan metotla üretilen grafen oksit kullanılmıştır.

3.1.2 Epoksi Baz Astar

MIL-DTL-53022 standardına kalifiye olan, PPG Industries – 02W053, kromat içermeyen, epoksi baz astar kullanılmıştır.

3.1.3 Alüminyum Plaka

AMS-Q-Q-A-250/a standardına uygun, 2024 alüminyum alaşım plakalar kullanılmıştır. Plakalar 75 mm x 75 mm boyutlarında olup, kalınlığı 1 mm'dir. Deney için 18 adet 2024 alüminyum alaşım plaka kullanılmıştır. Plakalar Türk Havacılık ve Uzay Sanayii A.Ş.'den temin edilmiştir. İstenilen boyutlara havalı kalıpcı taşıma aletiyle getirilmiştir.

3.1.4 Yüzey İşlemi Kimyasalı

Bonderite M-CR 1200S (Alodine 1200S) Aero Class 1A, konsatrasyon 10 – 12 g/l kimyasal, yüzey işlemi için kullanılmıştır. Kimyasal Türk Havacılık ve Uzay Sanayii A.Ş.'den temin edilmiştir.

3.2 Deneysel Çalışmalar

3.2.1 Plaka Hazırlığı ve Ön İşlemler

Plakaların ilk önce, Buehler marka SiC, 220 grit kâğıtla yüzeyleri zımparalanmıştır. Daha sonra sırasıyla saf su ve izopropil alkolle yıkanmış ve kurutulmuştur. Yüzey işlemi kimyasalı uygulanacak 9 plakaya kimyasal sıvı bir bez yardımıyla uygulanmış ve oda sıcaklığında kuruması beklenmiştir.

3.2.2 Grafen Oksitin Dispersiyonu ve Reçinenin Hazırlanması

Nanomaterials Group tarafından sentezlenen GO, ağırlıkça %0,25, %0,50, %0,75 ve %1 olacak şekilde tartılarak reçinenin sertleştiricisine eklenmiştir. Daha sonra Bandelin Sonoplus HD 2070 prop tipi ultrasonik karıştırıcı ile karıştırılmaya başlanmıştır. Bu işlem sırasında sertleştiricinin sıcaklığı kontrol altında tutulmuş, buzla soğutma yapılmış ve maksimum sıcaklığın 28 °C'yi geçmesi engellenmiştir. Deney parametrelerine uygun olarak kısa süreli dispersiyona maruz kalacak numuneler 180 dakika, uzun süreli dispersiyona maruz kalacak numuneler ise 300 dakika boyunca ultrasonik olarak karıştırılmıştır. Sertleştiricinin üzerine uygun miktarda reçine (1:4 – sertleştirici:reçine) eklenmiştir ve mekanik olarak 5 dakika daha karıştırılmıştır. 4 farklı ağırlıkça GO içeren numune ve GO katkısız saf reçine hazırlanmıştır. Kısa ve uzun dispersiyon sürelerine göre de beşer numune hazırlandığı için toplam 10 farklı numune hazırlanmıştır.

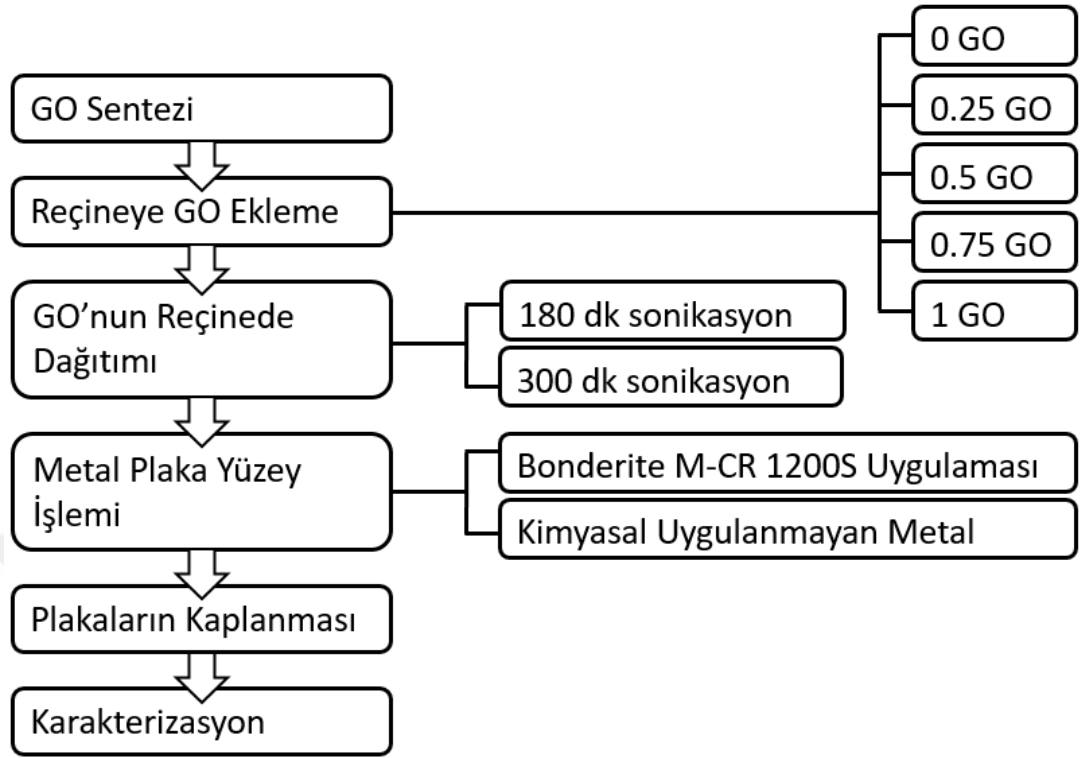
3.2.3 Plakaların Kaplanması ve Reçinenin Kürlenmesi

Hazırlanan reçineler hava tabancası ile plaka yüzeylerine püskürtülmüştür. Bu işlem için Devilbiss Srpi Pro Lite hava tabancası kullanılmıştır ve plakalara reçine 30 cm yükseklikten 90°'lik açıyla püskürtülmüştür. Reçineler, fırında 60 °C'de, 30 dakikada kürlenmiştir.

3.2.4 Deneysel Parametreler

Yapılan deneylerde öncelikle GO katkısının korozyon performansına etkisi incelenmek istendiği için reçineye eklenen GO miktarları değiştirilmiştir. 4 farklı ağırlıkça GO içeren numunelere ek olarak referans olması için GO içermeyen reçine de plakaya kaplanmış ve testlere tabii tutulmuştur. Grafen oksit miktarının korozyon performansına etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi için iki farklı dispersiyon süresinde çalışılmıştır ve bu sayede dispersiyonun korozyon performansına etkisi incelenmiştir. Bu değişken deneysel parametrelere ek olarak kimyasal yüzey işlemine maruz kalan ve kalmayan plakalar kaplanmış ve kimyasal işlemin GO'nun korozyon performansına etkisi araştırılmıştır.

Deneyde izlenen aşamalar Şekil 3.1'de özetlenmiştir ve numune isimlendirmeleri Tablo 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1: Deney akış şeması.

Çizelge 3.1: Numune isimlendirme çizelgesi.

GO KATKISI	DİSPERSİYON SÜRESİ	PLAKALAR İÇİN KİMYASAL YÜZEY İŞLEMİ	İSİMLENDİRME
GO Katkısız Reçine	-	Var (K)	0GK
	-	Yok	0G
Ağırlıkça %0,25 GO Katkılı Reçine	180 dk	Var (K)	0.25G180K
	180 dk	Yok	0.25G180
	300 dk	Var (K)	0.25G300K
	300 dk	Yok	0.25G300
Ağırlıkça %0,50 GO Katkılı Reçine	180 dk	Var (K)	0.5G180K
	180 dk	Yok	0.5G180
	300 dk	Var (K)	0.5G300K

	300 dk	Yok	0.5G300
Ağırlıkça %0,75 GO Katkılı Reçine	180 dk	Var (K)	0.75G180K
	180 dk	Yok	0.75G180
	300 dk	Var (K)	0.75G300K
	300 dk	Yok	0.75G300
Ağırlıkça %1 GO Katkılı Reçine	180 dk	Var (K)	1G180K
	180 dk	Yok	1G180
	300 dk	Var (K)	1G300K
	300 dk	Yok	1G300

3.3 Karakterizasyon

Nanomaterials Grouptan (NMG) temin edilen GO'nun karakterizasyonu NMG tarafından Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (UNAM)'da Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Raman Spektroskopisi ve Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektrometresi (FTIR) kullanılarak yapılmıştır.

3.3.1 Optik Tensiyometre

Türk Havacılık ve Uzay Sanayii A.Ş.'de bulunan, Biolin Scientific Attension – Theta optik tensiyometre cihazı kullanılmıştır. Numunelerin yüzey temas açıları incelenmiştir.

3.3.2 Tuz Sisi Kabini

Türk Havacılık ve Uzay Sanayii A.Ş.'de bulunan, WEISS SC100 tuz sisi kabini kullanılmıştır. Numuneler kabinde 1000 saat boyunca ASTM B117 standardına uygun olarak 6°'lik açıyla tuz sisine maruz bırakılmıştır. Plakalarda oluşan korozyon ilerlemeleri analiz edilmiştir.

3.3.3 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Türk Havacılık ve Uzay Sanayii A.Ş.'de bulunan, TA Instrument Q100 model cihaz ile testler gerçekleştirilmiştir. Kürlenme sırasında gerekleŒen entalpi deęiŒimi ve tepkimenin baŒlangı sıcaklığı incelenmiŒtir.

3.3.4 Termogravimetrik Analiz (TGA)

Türk Havacılık ve Uzay Sanayii A.Ş.'de bulunan, Pelkin Elmer TGA 8000 cihazıyla testler yapılmıŒtır. GO katkısının epoksi baz astarın bozunma sıcaklığına etkisi incelenmiŒtir.

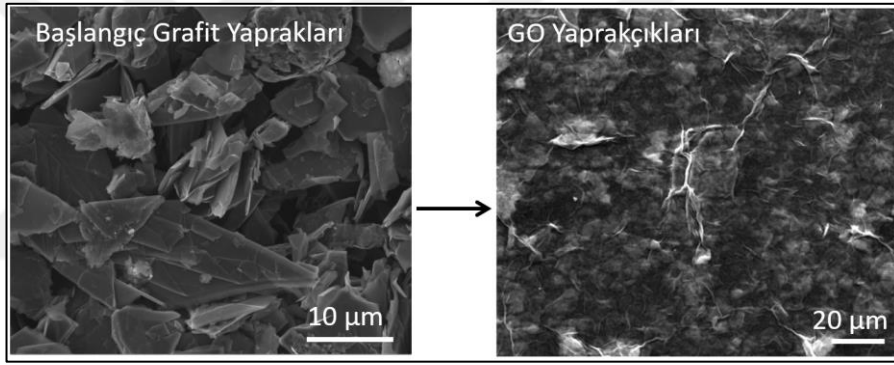




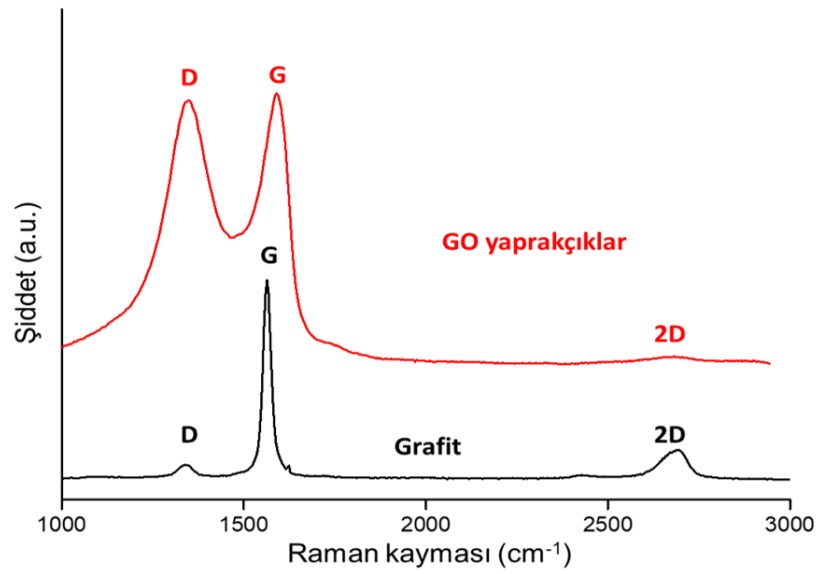
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Grafen Oksit Karakterizasyon Test Sonuçları

Grafen oksitin karakterizasyon testleri, NMG tarafından UNAM’da Taramalı Elektron SEM, Raman Spektroskopisi ve FTIR kullanılarak yapılmıştır. SEM görüntüleri grafit yaprakçıklarının başarılı bir şekilde tabakalarına ayrılarak GO yaprakçıklarına dönüştüğünü göstermektedir. (Şekil 4.1) GO’nun raman kayması grafiğinde görülmesi beklenen D ve 2D pikleri Şekil 4.2’deki grafikte de görülmüştür.

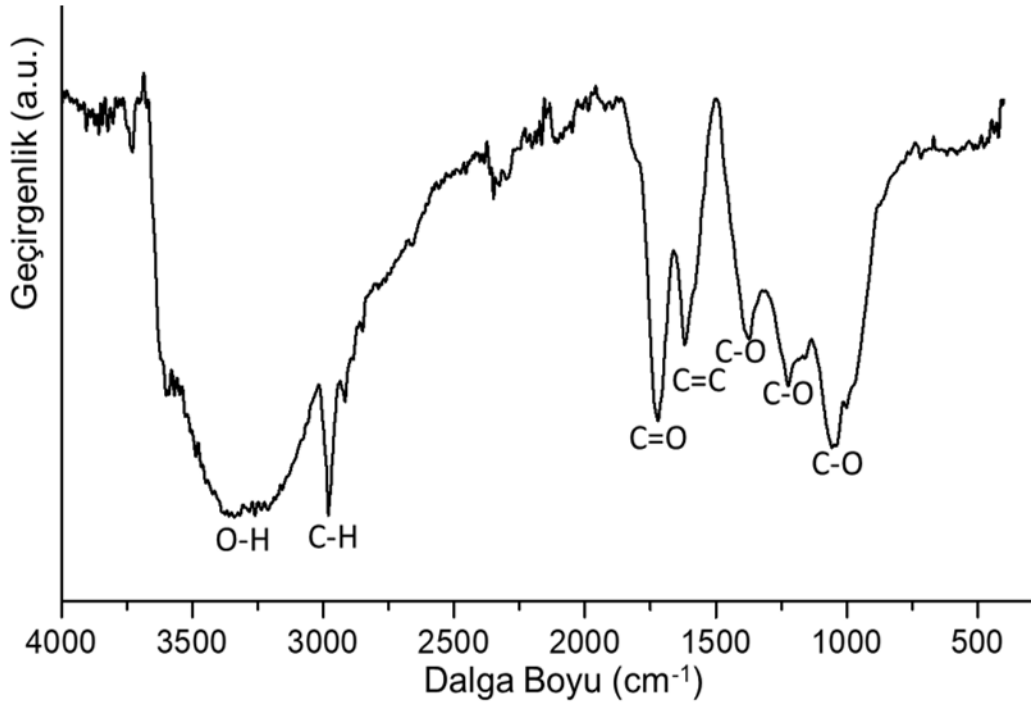


Şekil 4.1: GO karakterizasyonuna ait SEM görüntüleri.



Şekil 4.2: GO karakterizasyonuna ait Raman Kayması grafiği.

FTIR testi sonucunda elde edilen bağlar literatürle uyumluluk göstermektedir.

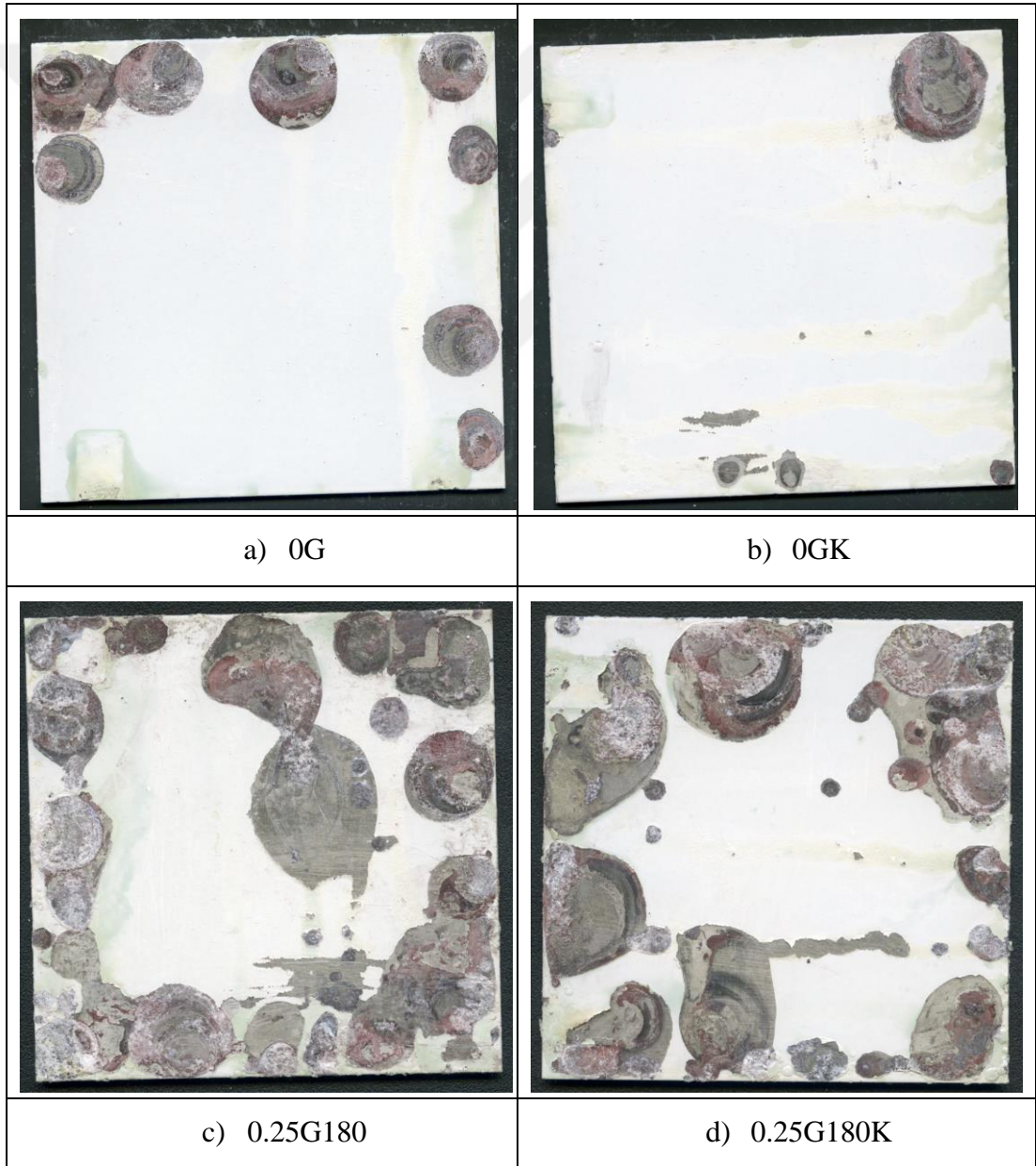


Şekil 4.3: GO karakterizasyonuna ait FTIR test grafiği.

4.2 Tuz Sisi Test Sonuçları

Tuz sisi testi ASTM B117 standardına göre WEISS marka SC100 model cihazda, 6°'lik eğimle 1000 saat olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Toplam 18 plaka test edilmiştir ve ulaşılan sonuçlar analiz edilmiştir. Metal plakaya kimyasal yüzey işlemi, katkılanan GO miktarını ve GO'nun epoksi baz astanda dağıtım süresi değişken deney parametreleri olarak seçilmiş ve incelenmiştir. Plakaların test sonrası görsellerine (Şekil 4.1) göre dağıtım süresinin 180 dakikadan 300 dakikaya çıkarılması sonucu, kaplamadaki GO miktarından ve plakanın kimyasal yüzey işleminden bağımsız olarak kaplamanın korozyon direncinde gözle görünür şekilde artış gözlemlenmiştir. Bu sonuca göre 180 dakikalık dağıtım işleminin, GO'nun topaklanmasını tamamen ortadan kaldırarak eşit bir şekilde reçinede dağıtımına yetmediği anlaşılmıştır. Plakalara kimyasal yüzey işlemi uygulanmasının korozyon direnci üzerindeki etkisinin çok kısıtlı olduğu anlaşılmıştır. Özellikle referans olması için test edilen GO katkısız reçine ile kaplanmış plakalar incelendiğinde kimyasal yüzey işleminin az da olsa korozyon direncini arttırdığı anlaşılmaktadır. GO katkılı kaplamalarda ise bu etki

daha sınırlı kalmıştır. GO katkısının miktarı ise korozyon performansını oldukça etkilemiştir. Ağırlıkça %0,75 GO katlılı kaplamaların korozyon direnci en yüksek performansı göstermiştir. Diğer taraftan ağırlıkça %0,5 ve %1 GO katlılı kaplamaların korozyon performansları birbirlerine yakın seyredirken %0,25 GO katlılı kaplamanın performansı ise diğer numunelere kıyasla düşük seyretmiştir. Tüm bu sonuçlara göre ağırlıkça %0,25 ve %0,5 GO katkısının korozyon direncine olumlu katkı sağladığı ama ağırlıkça %0,75 GO katkısı kadar yeterli olamadıkları anlaşılmıştır. Ağırlıkça %1 GO katlılı plakaların korozyon direncinin ağırlıkça %0,75 GO içeren kaplamalara göre nispeten düşük olmasının sebebi ise bu miktardan sonra GO'nun topaklanmaya başlaması olarak düşünülmüştür.





e) 0.25G300



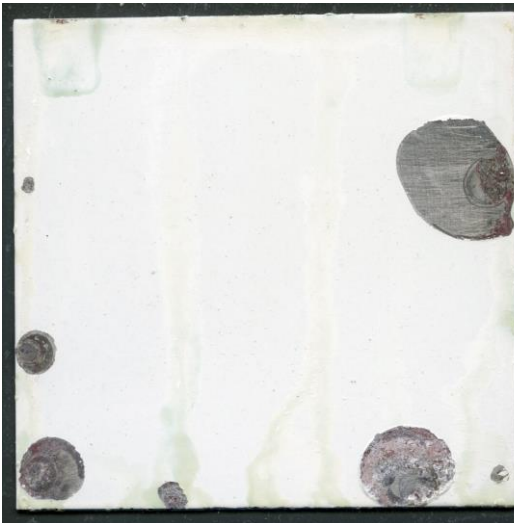
f) 0.25G300K



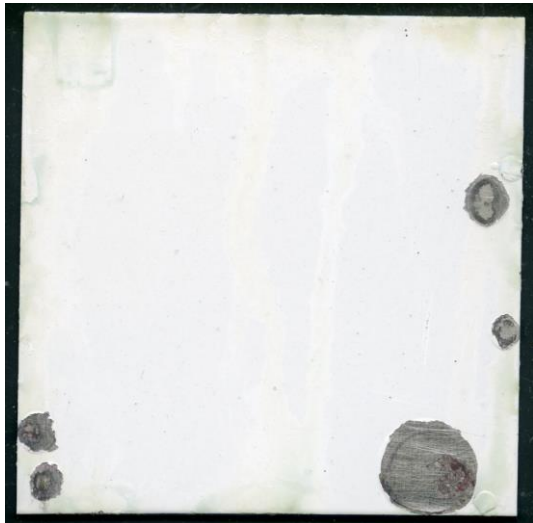
g) 0.5G180



h) 0.5G180K



i) 0.5G300



j) 0.5G300K



k) 0.75G180



l) 0.75G180K



m) 0.75G300



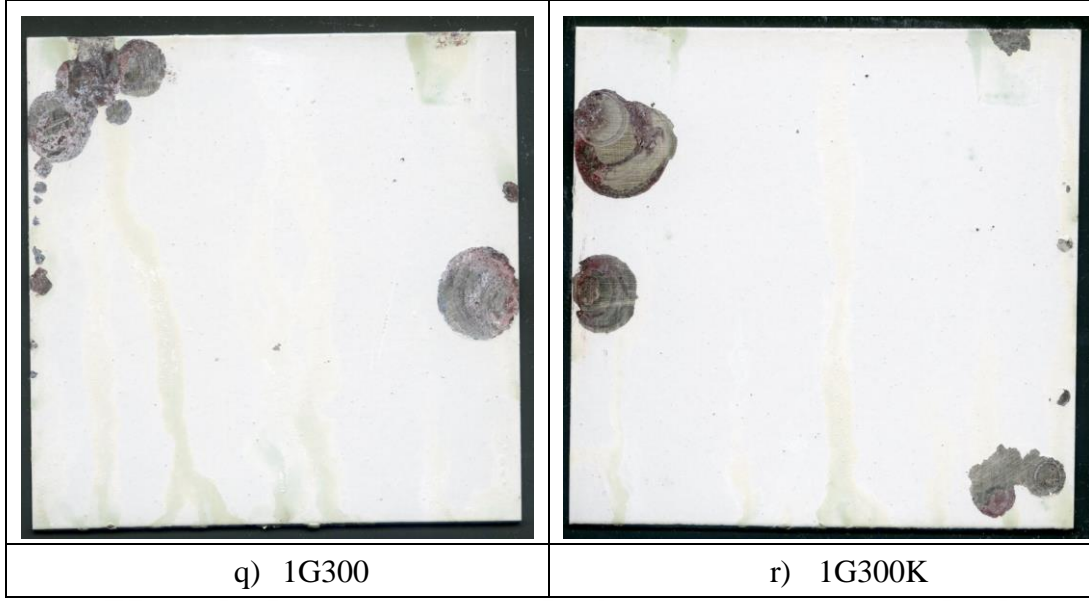
n) 0.75G300K



o) 1G180



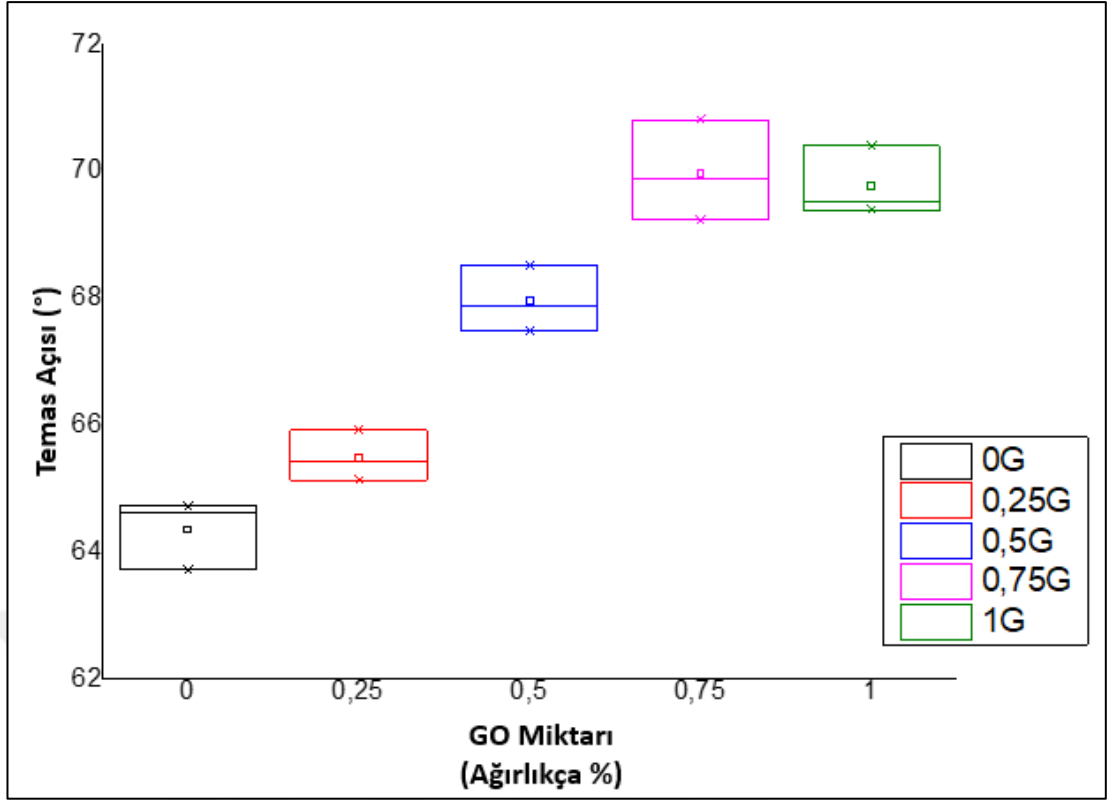
p) 1G180K



Şekil 4.4: Tuz sisi testinden sonra Al plakalara ait görseller.

4.3 Temas Açısı Test Sonuçları

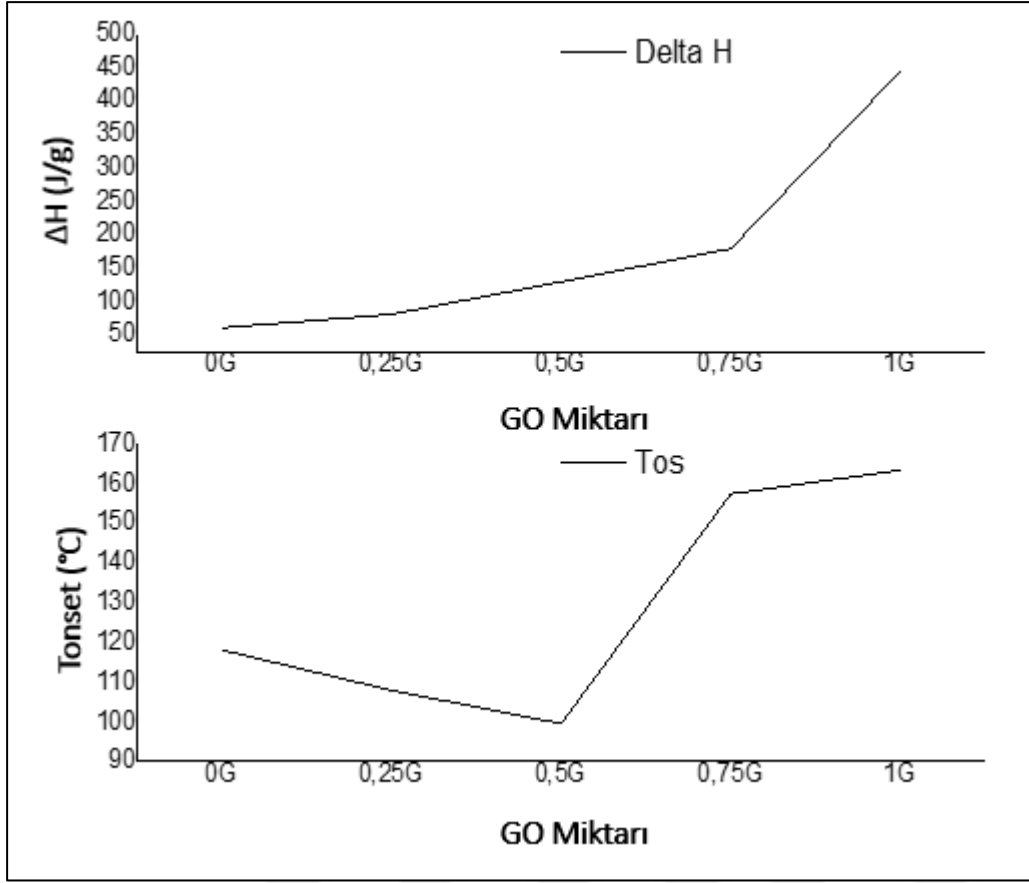
Temas açısı ölçümleri Biolin Scientific Attension – Theta optik tensiyometre cihazı kullanılarak yapılmıştır. Plakalardan 3 farklı ölçüm alınmıştır. $64,35^\circ$ ile en düşük sonuç GO eklenmemiş kaplamadan ölçülmüştür. GO katkısı ağırlıkça yüzde 0,25, 0,5, 0,75 ve 1 olarak değişirken, temas açıları da sırasıyla $65,49^\circ$, $67,96^\circ$, $69,97^\circ$ ve $69,77^\circ$ olarak ölçülmüştür. Temas açısında GO katkısı ile olan artış, GO'nun kaplamayı daha hidrofobik bir yapıya dönüştürdüğünü göstermektedir. Bu sayede korozyon için gerekli olan su ortamdan biraz daha uzaklaştırılmıştır. Temas açıları ile tuz sisi testi sonuçları karşılaştırıldığında sonuçların tutarlı olduğu gözlemlenmiştir. Sonuç olarak, GO katkısı ile oluşturulan kaplamanın iyi bir bariyer özellik gösterdiği anlaşılmıştır. Şekil 4.2'de temas açısı test sonuçlarına ait grafik görülmektedir.



Şekil 4.5: Temas açısının GO miktarına bağlı olarak değişimini gösteren grafik.

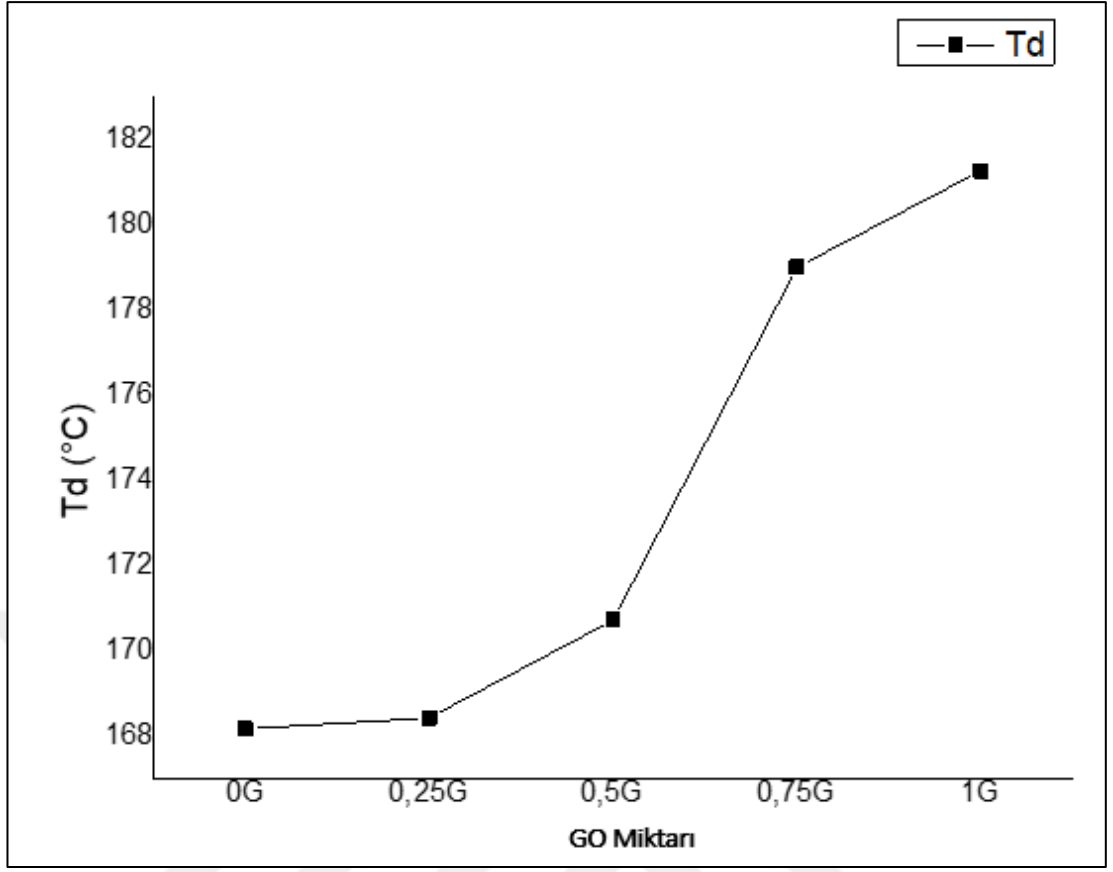
4.4 Termal Davranış Analizi Test Sonuçları

Kaplamanın termal davranışını analiz etmek için taramalı diferansiyel kalorimetre test cihazı ile termogravimetrik test cihazı kullanılmıştır. DSC ile tepkime başlama sıcaklığı (Tonset) ve entalpi değişimi (ΔH) incelenmiştir. Entalpi değişimindeki artış GO miktarındaki artışa paralel ilerlemiştir. Tonset sıcaklığının 0,5 GO katkısına kadar azalış sonra artış gösterdiği anlaşılmıştır. Entalpi değişimindeki artışa bakılarak GO katkısının reçinenin kürlenme mekanizmasında farklılık yarattığı söylenebilmektedir. Tonset sıcaklıklarındaki değişime göre GO'nun belirli bir orana kadar tepkimenin başlamasını kolaylaştırdığını, o orandan sonra ise tepkimeyi geciktirdiği anlaşılmıştır. Şekil 4.3'te entalpi değişim ve Tonset değerlerinin GO miktarına bağlı değişim grafiği gösterilmektedir.



Şekil 4.6: DSC sonuç grafiği.

Termogravimetrik analiz ile GO'nun kaplamanın bozunma sıcaklığına etkisi araştırılmıştır. GO miktarı arttıkça bozunma sıcaklığında gözlemlenen artış, kaplamanın termal direncinin arttığını göstermektedir. GO katkısı ile sadece korozyon direnci artırılmış kaplama geliştirilmemiş, aynı zamanda termal direnci de geliştirilmiş kaplama elde edilmiştir. GO – epoksi baz astar kaplamanın, fiziksel bariyer olarak kullanılmasından dolayı termal direncin yüksek olması kaplamanın ömrünü ve etki süresini uzatmaktadır. Şekil 4.4'te TGA sonuç grafiği gösterilmektedir.



Şekil 4.7: TGA sonuç grafiği.



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Grafen, sahip olduğu üstün özellikler sayesinde korozyon önleyici uygulamalarda tercih edilmektedir. Grafenin üretim maliyetinin yüksek olması ve endüstriyel boyutta üretiminin zor olmasından dolayı bu tez çalışmasında grafen oksit kullanılmıştır. Grafen oksit katkılı epoksi baz astar kaplamalar alüminyum plakalara uygulanmış ve korozyon direnci incelenmiştir. Grafen oksitin korozyon direncine yaptığı katkıyı anlayabilmek için GO katkı miktarı değiştirilmiş ve etkisi incelenmiştir. GO'nun astara eklendikten sonra, astar içerisinde dağıtım süresi değiştirilmiş ve bu sürenin etkileri analiz edilmiştir. Havacılık sektöründe korozyon direncini arttırmak için kullanılan yüzey işlemi kimyasalı ile GO katkılı kaplamanın birlikte kullanılması halinde korozyon direncinde nasıl bir değişim olacağı incelenmiştir. Kaplama ile yüzey temas açısındaki değişim ölçülmüş ve kaplamanın yüzey enerjisine etkisi incelenmiştir. Kaplamanın korozyon direncine olan katkısının yanı sıra termal bozunma dayanımı da test edilmiştir.

Yapılan deneylere göre, GO'nun dağıtım süresinin uzaması, topaklanmayı engellediği ve homojen dağılımı sağladığı için korozyon direncine pozitif katkı sağlamıştır. GO'nun yüksek en-boy oranı ve yüzey enerjisi sebebiyle, topaklanmaya çok müsait bir yapıda olması dağıtım süresinin uzamasını gerektirmiştir. Katkılanan GO miktarına göre dağıtım süresinin artışı olumlu etki değişmemektedir.

Havacılık endüstrisinde sıklıkla tercih edilen yüzey kimyasalı epoksi baz astarla birlikte kullanılmaktadır. Bu kimyasal işlemin, GO katkılı kaplamayla birlikte kullanıldığında nasıl bir etki göstereceği incelenmiştir. Tuz sisi testi sonuçları incelendiğinde, GO katkısı olmayan baz astarla birlikte kullanılan kimyasalın bir miktar korozyon direncini arttırdığı gözlemlenmiştir. Bu korozyon direnci artışı GO katkılı kaplamalı plakalarda da benzer şekilde gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar, yüzey kimyasalı ile GO'nun birlikte kullanılmasında bir sakınca olmadığını ortaya koymaktadır.

Ağırlıkça farklı miktarlarda GO içeren kaplamalar ile referans olması için GO katkısı olmayan kaplama test edilmiştir. Yüzey temas açıları incelendiğinde GO katkısı ile

kaplamanın daha hidrofobik bir yapıya dönüştüğü anlaşılmıştır. Yüzeyin hidrofobik olmasıyla birlikte korozyon için gerekli olan su yüzeyden daha fazla uzaklaştırıldığı için korozyon direncinde artış beklenmiştir. Bu beklenti tuz sisi test sonuçlarıyla paralellik göstermiştir. Tuz sisi test sonuçlarına göre GO dağıtım süresi yeteri kadar olmadığına GO'nun korozyon direncine etkisi olumsuz yönde olmuştur. Bunun sebebi olarak, GO'nun topaklanması ve impürite gibi davranması olarak belirlenmiştir. İmpürite gibi davranan GO kaplama içerisinde suyun yüzeye daha rahat geçmesini sağlayacak boşluklar oluşturmuş ve bu sayede korozyon direncini düşürmüştür. GO dağıtım süresi arttığında ise korozyon direncine olan katkı negatiften pozitifeye dönmüştür. %0,25 ve %0,5 GO içeren kaplamaların korozyon direnci GO içermeyen kaplamanın korozyon direncine yakın seyretmiştir. Bu miktarlarda GO'nun korozyon direncine katkı sağlamaya yetmediği anlaşılmıştır. %0,75 GO içeren kaplamanın korozyon direnci artış göstermiştir. Bu miktarın korozyon direncini arttırmak için yeterli olduğu sonucuna ulaşılmıştır. %1 GO içeren kaplamanın korozyon direnci ile %0,75 GO içeren kaplamaya göre daha düşük olmuştur. Grafenin topaklanması bu duruma sebep olmaktadır.

Kaplamanın termal davranışını analiz etmek için DSC ve TGA ile testler gerçekleştirilmiştir. DSC sonuçlarına göre, entalpi ve reaksiyon başlangıç sıcaklığındaki artış; TGA sonuçlarına göre de termal bozunma sıcaklığında artış olduğu tespit edilmiştir. Bu artışlar kaplamanın termal direncinin de arttığını göstermektedir.

Sonraki çalışmalarda, GO'nun farklı reçine sistemlerine katılanmasının ve dispersiyon tekniklerinin değiştirilmesinin katkısının incelenmesi hedeflenmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Callister, W.D., Rethwisch, D.G.,** (2007). Malzeme Bilimi ve Mühendisliği. (3. Baskı) Wiley. (Sf. 673 – 706)
- [2] **Davis, J.R.,** (2001). Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance. ASM International. (Sf. 11 – 13)
- [3] **Pozzo, R. L., Iwasaki, I.,** (1989). Pyrite-Pyrrhotite Grinding Media Interactions and Their Effects on Media Wear and Flotation, *J. Electrochem. Soc.*, 136, 1734 – 1740.
- [4] **Pozzo, R. L., Iwasaki, I.,** (1987). An Electro-chemical Study of Pyrrhotite-Grinding Media Interaction Under Abrasive Conditions, *Corrosion*, 43, 159 – 169.
- [5] **Budinski, K. G.,** (1988). Surface Engineering for Wear Resistance. Prentice-Hall, Inc. (Sf. 6 – 10)
- [6] **Battelle,** (1978). Economic Effect of Metallic Corrosion in the United States. Battelle Columbus Laboratories and the National Institute of Standards and Technology.
- [7] **ASM Handbook,** (1987). Corrosion. ASM International. 13.
- [8] **Van Delinder, L.S.,** (1984). Corrosion Basics. NACE International.
- [9] **Davis, J.R.,** (2000). Corrosion: Understanding the Basics. ASM International.
- [10] **Fontana, M.G.,** (1986). Corrosion Engineering. (3. Baskı) McGraw-Hill.
- [11] **Uhlig, H.H., Revie, R.W.,** (1985). Corrosion and Corrosion Control. (3. Baskı) John Wiley and Sons.
- [12] **Davis, J.R.,** (1996). Corrosion of Steels in Waters, ASM Specialty Handbook: Carbon and Alloy Steels. ASM International. (Sf. 408 – 429)
- [13] **Davis, J.R.,** (1996). Corrosion of Steels in Soils, ASM Specialty Handbook: Carbon and Alloy Steels. ASM International. (Sf. 430 – 438)
- [14] **Davis, J.R.,** (1996). Corrosion of Steels in Chemical Environments, ASM Specialty Handbook: Carbon and Alloy Steels. ASM International. (Sf. 439 – 451)
- [15] **Davis, J.R.,** (2000). Types of Corrosive Environments, Corrosion: Understanding the Basics. ASM International. (Sf. 193 – 236)
- [16] **Davis, J.R.,** (1996). Atmospheric Corrosion of Steels, ASM Specialty Handbook: Carbon and Alloy Steels. ASM International. (Sf. 393 – 407)
- [17] **Callister, W.D., Rethwisch, D.G.,** (2007). Malzeme Bilimi ve Mühendisliği. (3. Baskı) Wiley. (Sf. 682)
- [18] **Davis, J.R.,** (2000). Forms of Corrosion: Recognition and Prevention, Corrosion: Understanding the Basics. ASM International. (Sf. 99 – 192)
- [19] **Tait, W.S.,** (2018). Handbook of Environmental Degradation of Materials. (3. Baskı) Elsevier. (Figür 28.1)
- [20] **Davis, J.R.,** (2000). Corrosion Control by Proper Design, Corrosion: Understanding the Basics. ASM International. (Sf. 301 – 362)

- [21] **Url-1:** <www.nace.org/resources/general-resources/corrosion-basics/> alındığı tarih: 11.05.2021
- [22] **Herro, H.M., Port, R.D.,** (1993). Cavitation Damage, The Nalco Guide to Cooling Water System Failure Analysis. McGraw-Hill. (Sf. 270 – 271)
- [23] **Waterhouse, R.B.,** (1992). Fretting Wear, Friction, Lubrication, and Wear Technology. ASM International. (Sf. 242 – 256)
- [24] **Mahajan, S.,** (2001). Encyclopedia of Materials: Science and Technology. (1. Baskı) Pergamon.
- [25] **Davis, J.R.,** (1999). Intergranular and Exfoliation Corrosion, Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys. ASM International. (Sf. 63 – 74)
- [26] **Parkins, R.N.,** (1995). An overview – Prevention and Control of Stress-Corrosion Cracking. Material Performance. 24, 9 – 20.
- [27] **Granata, R.D.,** (1995). Nonmetallic Coatings, Corrosion Test and Standards: Application and Interpretation. ASTM. 525 – 530.
- [28] **Sankaran, K.K., Mishra, R.S.,** (2017). Metallurgy and Design of Alloys with Hierarchical Microstructures. Elsevier.
- [29] **Munger, C.G.,** (1984). Corrosion Prevention by Protective Coatings. (Bölüm 12) National Association of Corrosion Engineers.
- [30] **Gaynes, N.I.,** (1977). Testing of Organic Coatings. Noyes Data Corp.
- [31] **Simpson, T.C., Townsend H.E.,** (1995). Metallic Coatings, Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation. ASTM. 513 – 524.
- [32] **Alhumade, H.,** (2018). Graphene and glass flake nanocomposites coatings for corrosion mitigation in chloride rich environments. (Doktora tezi) University of Waterloo, Kanada.
- [33] **Liu, J., Liu, T., Guo, Z., Guo, N., Lei, Y., Chang, X., Yin, Y.,** (2018). Promoting barrier performance and cathodic protection of zinc-rich epoxy primer via single-layer graphene. Polymers, 10, 1 – 11.
- [34] **Kirkland, N.T., Schiller, T., Medhekar, N., Birbilis, N.,** (2012). Exploring graphene as a corrosion protection barrier. Corrosion Science, 56, 1 – 4.
- [35] **Zhou, F., Li, Z., Shenoy, G., li, L., Liu, H.,** (2013). Enhanced Room-Temperature Corrosion of Copper in the Presence of Graphene. ACS Nano, 7, 6939 – 6947.
- [36] **Mondal, J.,** (2016). Novel corrosion protective nanostructured composite coatings. (Doktora tezi) University of Tartu, Estonya.
- [37] **Yu, Y., Lin, Y., Lin, C., Chan, C., Huang, Y.,** (2014). High-performance polystyrene/graphene-based nanocomposites with excellent anti-corrosion properties. Polymer Chemistry, 5, 535 – 550.
- [38] **Gogotsi, Y.,** (1995). Not just graphene: The wonderful world of carbon and related nanomaterials. MRS Bull. 40, 1110 – 1121.
- [39] **Brodie, B.C.,** (1859). On the Atomic Weight of Graphite. Philos. Trans. R. Soc., 149, 249 – 259.

- [40] **Bianco, A.**, (2013). All in the graphene family – A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. *Carbon*, 65, 1 – 6.
- [41] **Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V.**, (2004). Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 306, 666 – 669.
- [42] **Stankovich, S.**, (2006). Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly (sodium 4-styrenesulfonate). *Journal of Materials Chemistry*, 16, 155 – 158.
- [43] **Novoselov, K.S., Castro Neto, A.H.**, (2012). Two-dimensional crystals-based heterostructures: Materials with tailored properties. *Phys. Scr.* 014006.
- [44] **Geim, A.K., Novoselov, K.S.**, (2007). The rise of graphene. *Nat. Mater.*, 6, 183 – 191.
- [45] **Blake, P.**, (2008). Graphene-Based Liquid Crystal Device. *Nano Letters*, 8, 1704 – 1708.
- [46] **Kim, H., Abdala, A.A., MacOsko, C.W.**, (2010). Graphene/polymer nanocomposites. *Macromolecules*, 43, 6515 – 6530.
- [47] **Potts, J.R., Dreyer, D.R., Bielawski, R.S., Ruoff, R.S.**, (2011). Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer*, 52, 5 – 25.
- [48] **Hu, K., Kulkarni, D.D., Choi, I., Tsukruk, V.V.**, (2014). Graphene-polymer nanocomposites for structural and functional applications. *Prog. Polym. Sci.*, 39, 1934 – 1972.
- [49] **Mertens, R.**, (2019). The graphene handbook. Adres: www.graphene-info.com
- [50] **Novoselov, K.S.**, (2012). Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306, 666 – 669.
- [51] **Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G.**, (1981). Intercalation compounds of graphite. *Advances in Physics*, 30, 139 – 326.
- [52] **Viculis, L.M., Mack, J.J., Kaner, R.B.**, (2003). A chemical route to carbon nanoscrolls. *Science*, 299, 1361.
- [53] **Bonaccorso, F.**, (2012). Production, Processing and Placement of Graphene and Two Dimensional Crystals. *Materials Today*, 15, 564.
- [54] **Singh, R.K., Kumar, R., Singh, D.P.**, (2016). Graphene oxide: Strategies for synthesis, reduction and frontier applications. *RSC Adv.*, 6, 64993 – 65011.
- [55] **Hummers, W.S., Offeman, R.E.**, (1958). Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 1339.
- [56] **Marcano, D.C., Kosynkin, D.V., Berlin, J.M., Sinitskii, A., Sun, A., Slesarev, A., Alemany, L.B., Lu, W., Tour, J.M.**, (2010). Improved synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano*, 4.
- [57] **Stankovich, S.**, (2007). Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 45, 1558 – 1565.
- [58] **Mattevi, C., Kim, H., Chhowalla, M.**, (2011). A review of chemical vapour deposition of graphene on copper. *J. Mater. Chem.*

- [59] **Blakely, J.M., Hamilton, J.C.**, (1980). Carbon segregation to single crystal surfaces of Pt, Pd and Co. *Surf. Sci.*, 91, 199 – 217.
- [60] **Marcano, D.C., Kosynkln, D.V., Berlin, J.M., Tour, J.M.**, (2010). Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, 4, 4806 – 4814.
- [61] **Coskun, A., Srinivasan, S., Shin, W.H., Choi, J.W.**, (2013). A bifunctional approach to the preparation of graphene and ionic liquid-based hybrid gels. *Journal of Material Chemistry A*, 1, 43 – 48.
- [62] **Romo, L., Cruz-Silva, R., Guzman, S., Menchaca, C., Uruchurtu, J.**, (2011). The effect of a chemically modified graphene in water based corrosion coating. *ECS Transactions*, 36, 111 – 118.
- [63] **Bunch, J.S., Verbridge, S.S., Alden, J.S., van der Zande, A.M., Parpia, J.M., Craighead, H.G., McEuen, P.L.**, (2008). Impermeable atomic membranes from graphene sheets. *Nano Lett.*, 8, 2458 – 2462.
- [64] **Chen, S., Brown, L., Levendorf, M., Cai, W., Ju, S.Y., Edgeworth, J.**, (2011). Oxidation Resistance of Graphene-coated Cu and Cu/Ni Alloy. *ACS Nano*, 5, 1321 – 1327.
- [65] **Prasai, D., Tuberquia, J.C., Harl, R.R., Jennings, G.K., Bolotin, K.**, (2012). Graphene: Corrosion-inhibiting coating. *ACS Nano*, 6, 1102 – 1108.
- [66] **Jiang, F., Zhao, W., Wu, Y., Dong, J., Zhou, K., Lu, G., Pu, J.**, (2019). Anti-corrosion behaviors of epoxy composite coatings enhanced via graphene oxide with different aspect ratios. *Progress in Organic Coatings*, 127, 70 – 79.
- [67] **Ramezanzadeh, B., Niroumandrad, S., Ahmadi, A., Mahdavian, M., Moghadam, M.H.M.**, (2016). Enhancement of barrier and corrosion protection performance of an epoxy coating through wet transfer of amino functionalized graphene oxide. *Corrosion Science*, 103, 283 – 304.
- [68] **Huang, T., Chang, C., Peng, C., Yeh, T., Lu, H., Hung, W., Weng, C., Yang, T., Yeh, J.**, (2012). Novel anticorrosion coatings prepared from polyaniline/graphene composites. *Carbon*, 50, 5044 – 5051.
- [69] **Schrivver, M., Regan, W., Gannett, W.J., Zaniwski, A.M., Crommie, M.F., Zetti, A.**, (2013). Graphene as a long-term metal oxidation barrier: worse than nothing. *ACS Nano*, 7, 5763 – 5768.