T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SİLİKA TANECİK BOYUTUNUN SiO_2-GO HİBRİT/EPOKSİ POLİMER NANOKOMPOZİTLERİNİN KAPLAMA ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Mustafa Alperen ŞAKAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Programı

Danışman

Prof. Dr. Hale BERBER

Ağustos, 2025

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SİLİKA TANECİK BOYUTUNUN SiO_2-GO HİBRİT/EPOKSİ POLİMER NANOKOMPOZİTLERİNİN KAPLAMA ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Mustafa Alperen ŞAKAR tarafından hazırlanan tez çalışması 05.08.2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Anabilim Dalı, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Hale BERBER
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Hale BERBER, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Bilge COŞKUNER FİLİZ, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Ergün KELEŞOĞLU, Üye
Türk-Alman Üniversitesi _____

Danışmanım Prof. Dr. Hale BERBER sorumluluğunda tarafımca hazırlanan “Silika Tanecik Boyutunun SiO_2-GO Hibrit/Epoksi Polimer Nanokompozitlerinin Kaplama Özellikleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi” başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Mustafa Alperen ŞAKAR

İmza

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'nün FYL-2024-6202 numaralı projesi ve TÜBİTAK'ın 2210-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Yüksek Lisans Burs Programı ile desteklenmiştir.



Aileme

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmam süresince maddi, manevi ve akademik anlamda her zaman yanımda olan; bilgi birikimi, rehberliği, cesaret verici yaklaşımı ve her türlü desteğiyle beni daima destekleyen tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Hale BERBER'e en derin şükranlarımı sunarım. Kendisiyle çalışmak benim için büyük bir onur ve ayrıcalık olmuştur.

Hayatım boyunca her koşulda yanımda olan, sevgileri ve sonsuz destekleriyle beni daima güçlü kılan canım ailem Prof. Dr. Mehmet Müjdat ŞAKAR, Prof. Dr. Ayşe YİĞİT ŞAKAR ve Can ŞAKAR'a sonsuz teşekkür ederim. Varlıklarıyla bu süreci anlamlı kıldılar.

Tez sürecim boyunca hep yanımda olan değerli laboratuvar arkadaşlarım Gülşen ASLAN ve Ayşe USKAN'a, ayrıca 3 boyutlu yazıcı desteğiyle çalışmama destek olan Efehan KIRDAŞ'a teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim süresince, 2210-C Öncelikli Alanlar Yüksek Lisans Burs Programı kapsamında sağladığı destekle çalışmalarımı daha verimli yürütmemi mümkün kılan TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Mustafa Alperen ŞAKAR

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ ix
KISALTMA LİSTESİ xi
ŞEKİL LİSTESİ xii
TABLO LİSTESİ xiv
ÖZET xv
ABSTRACT xvii
1 GİRİŞ 1
1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 5
1.3 Hipotez 5
2 POLİMERİK KAPLAMALAR 6
2.1 Polimerik Kaplamaların Özellikleri 6
2.2 Polimerik Kaplamaların Sınıflandırılması 7
2.2.1 Matrisine Göre Polimerik Kaplamalar 7
2.2.2 İşlevselliğine Göre Polimerik Kaplamalar 10
2.3 Kaplama Yöntemleri 17
2.3.1 Döndürerek Kaplama 17
2.3.2 Püskürterek Kaplama 18
2.3.3 Daldırarak Kaplama 18
2.3.4 Bıçakla Kaplama 19
3 POLİMER NANOKOMPOZİT KAPLAMALAR 20
3.1 Nano Katkılar 23
3.1.1 0 Boyutlu Katkılar 23
3.1.2 1 Boyutlu Nano Katkılar 37
3.1.3 2 Boyutlu Nano Katkılar 38
3.1.4 3 Boyutlu Nano Katkılar 40

4 KOROZYON ÖNLEYİCİ POLİMER NANOKOMPOZİT KAPLAMALAR 42

4.1 Korozyon 42

4.1.1 Korozyonun Oluşumu 43

4.1.2 Korozyon Türleri 44

4.1.3 Korozif Ortamların Sınıflandırılması 46

4.1.4 Korozyon Testleri 49

4.2 Korozyondan Korunma Yöntemleri 53

4.2.1 Tasarım Aşamasında Korozyondan Koruyucu Önlemler 53

4.2.2 Katodik ve Anodik Koruma 54

4.3 Koruyucu Yüzey Kaplamaları 55

4.3.1 Koruyucu Yüzey Kaplama Türleri 55

4.4 Silika – Grafen Oksit Nanohibrit Katkılı Korozyon Önleyici Kaplamalar 59

4.4.1 Silika – Grafen Oksit Nanohibrit Katkılı Korozyon Önleyici Polimerik Kaplamalar Üzerine Yapılmış Çalışmalar: 60

5 MATERYAL VE METOT 64

5.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Ekipmanlar 64

5.2 (3-Aminopropil)trietoksi Silan (APTES) İle Fonksiyonlandırılmış Silika Nanotaneciklerinin Sentezi 66

5.3 Silika-Grafen Oksit Nanohibrit Sentezi 67

5.4 Nanokompozit Kaplamaların Hazırlanması 68

5.5 Karakterizasyon Yöntemleri 71

5.5.1 Tane Boyutu Analizi 71

5.5.2 Zeta Potansiyeli Analizi 71

5.5.3 FT-IR Analizi 71

5.5.4 XRD Analizi 72

5.5.5 FE-SEM Analizi 72

5.5.6 TGA Analizi 72

5.5.7 Kaplama Kalınlığı Analizi 72

5.5.8 AFM Analizi 72

5.5.9 Optik Mikroskop Analizi 73

5.5.10 Temas Açısı Analizi 73

5.5.11 Sertlik Testi 73

5.5.12 Korozyon Testi (Potansiyodinamik Polarizasyon) 73

6 BULGULAR VE TARTIŞMA 74

6.1 Nano Yapıların Karakterizasyonu 74

6.1.1 Tane Boyutu Analizi 74
6.1.2 Zeta Potansiyeli Analizi 75
6.1.3 FT-IR Analizi 77
6.1.4 X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi 79
6.1.5 Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM) Analizi 81
6.1.6 Termogravimetrik (TGA) Analiz 83
6.2 Nanokompozit Kaplamaların Karakterizasyonu 85
6.2.1 Kaplama Kalınlığı Ölçümü 85
6.2.2 Optik Mikroskop Analizi 86
6.2.3 AFM Analizi 88
6.2.4 Temas Açısı Analizi 92
6.2.5 Sertlik Ölçümü 96
6.2.6 Korozyon Testi 97
7 SONUÇ **100**
KAYNAKÇA **103**
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR **118**

SİMGE LİSTESİ

i_{corr}	Akım yoğunluğu ($\mu A/cm^2$)
-NH_2	Amino grubu
b_a ve b_c	Anodik ve katodik Tafel eğimleri (V)
k_B	Boltzmann sabiti
-O	Epoksit grubu
C_2H_5OH	Etanol
Si–OC_2H_5	Etil silanat grubu
OC_2H_5	Etoksi grubu
g/cm^3	Gram bölü santimetreküp – Yoğunluk
ΔG_v	Hacim serbest enerjisi
-OH	Hidroksil grubu
-COOH	Karboksil grubu
C–C	Karbon-karbon bağı
ΔG_{kritik}	Kritik serbest enerji
r_{kritik}	Kritik tanecik yarıçapı
CH_3	Metil grubu
mg	Miligram
mL	Mililitre
mm	Milimetre
Pa·s	Pascal-saniye – Viskozite birimi
π	pi sayısı
R_p	Polarizasyon direnci (Ω/ cm^2)
°C	Santigrat derece
cm	Santimetre
cm^2	Santimetrekare
ΔG	Serbest enerji değişimi

Si–OH	Silanol grubu
Si–O–Si	Siloksan bağı
T	Sıcaklık (Kelvin)
B	Stern-Geary katsayısı (V)
%	Yüzde
γ	Yüzey gerilimi
ΔGs	Yüzey serbest enerjisi
v	Tanecik hacmi
r	Tanecik yarıçapı
θ	Temas açısı

KISALTMA LİSTESİ

3D	Üç boyutlu
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu (Atomic Force Microscopy)
APTES	(3-Aminopropyl)triethoxysilane – (3-aminopropil)trietoksisilan
DLS	Dynamic Light Scattering – Dinamik ışık saçılması
EDC	1-Etil-3-(3-dimetilaminopropil)karbodiimid
FE-SEM	Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
FT-IR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
GO	Graphene Oxide – Grafen oksit
NH_3	Amonyak
PBS	Fosfat tamponlu salin çözeltisi
rpm	Dakikadaki dönüş sayısı
SiO_2	Silikon dioksit – Silika
ST37	Standart karbon çeliği türü (yapısal çelik)
TEOS	Tetraetil ortosilikat
TGA	Termogravimetrik analiz
TPU	Termoplastik poliüretan
TPU	Thermoplastic Polyurethane – Termoplastik poliüretan
XRD	X-ışını kırınımı (X-ray Diffraction)
VOC	Uçucu organik bileşik
ZnO	Çinko Oksit

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Epoksi – amin sertleşme mekanizması **9**

Şekil 2.2 Substrat yüzeyine uygulanan fonksiyonel kaplamaların yapısı **10**

Şekil 2.3 Gemi yüzeyine yapışan biyo kirlilik unsurları **11**

Şekil 2.4 Kaplamalardaki elektromanyetik kalkanlama mekanizması **14**

Şekil 2.5 a) Nanotanecik katkısı olmayan polimerik kaplamalarda mikro gözenekler ve difüzyon yolları b) Nanotanecik katkılı nanokompozit kaplamalarda mikro gözenekler ve difüzyon yolları **17**

Şekil 2.6 Bıçakla kaplama metodu **19**

Şekil 3.1 LaMer tanecik büyüme diyagramı **25**

Şekil 3.2 Çekirdeklenme için serbest enerji diyagramı. **26**

Şekil 3.3 Titanyum dioksitin polimorfları **28**

Şekil 3.4 Altıgen wurtzite yapısında çinko oksit kafesi. **30**

Şekil 3.5 Kristalin ve amorf silikanın yapısı **32**

Şekil 3.6 Kristalin silikanın polimorf yapıları faz diyagramı **33**

Şekil 3.7 TEOS'tan silika eldesinde gerçekleşen reaksiyonlar **36**

Şekil 3.8 1 boyutlu nano yapılar (Soldan sağa: karbon nanotüp, nanorod, nanofiber) **37**

Şekil 3.9 Grafen oksitin yapısı ve fonksiyonel grupları **39**

Şekil 5.1 Silika nanotaneciklerinin fonksiyonlandırılması **66**

Şekil 5.2 Nanohibritlerin sentezi **68**

Şekil 5.3 Döndürerek kaplayıcı **70**

Şekil 5.4 Silika – grafen oksit nanohibrit katkılı korozyon önleyici kaplama uygulaması. a) Kaplama_20nm numuneleri. b) Solda: Kaplama_Takviyesiz, sağda: Kaplama_50nm numuneleri. **70**

Şekil 6.1 APTES ile fonksiyonlandırılmış silika nanotanecik numunelerin FT-IR Spekturumu **78**

Şekil 6.2 Sentezlenen nanohibritlerin FT-IR Spektrumları **79**

Şekil 6.3 SiO_2_A1, SiO_2-GO_20nm ve GO numunelerinin FT-IR Spektrumları **79**

Şekil 6.4 Nano yapıların XRD kırınım desenleri **81**

Şekil 6.5 Silika–grafen oksit nanohibritlerine ait FE-SEM görüntüleri: a–b) SiO_2-GO_20nm, c–d) SiO_2-GO_35nm, e–f) SiO_2-GO_50nm, g–h) SiO_2-GO_70nm,.....**82**

Şekil 6.5 Silika–grafen oksit nanohibritlerine ait FE-SEM görüntüleri: i–j) SiO_2-GO_90nm.....**84**

Şekil 6.6 SiO_2_A1 numunesinin TGA eğrisi.....**84**

Şekil 6.7 SiO_2-GO_20nm numunesinin TGA eğrisi **85**

Şekil 6.8 Kaplamalara ait 200x (solda) ve 500x (sağda) büyütme ile elde edilmiş optik mikroskop görüntüleri: a–b) Kaplama_Takviyesiz c-d) Kaplama_20nm, e-f) Kaplama_35nm, g-h) Kaplama_50nm **87**

Şekil 6.9 Kaplamaların 2 boyutlu AFM görüntüleri a) Kaplama_Takviyesiz, b) Kaplama_20nm, c) Kaplama_35nm, d) Kaplama_50nm, e) Kaplama_70nm, f) Kaplama_90nm.....**91**

Şekil 6.10 Kaplamaların 3 boyutlu AFM görüntüleri a) Kaplama_Takviyesiz, b) Kaplama_20nm, c) Kaplama_35nm, d) Kaplama_50nm, e) Kaplama_70nm, f) Kaplama_90nm.....**92**

Şekil 6.11 Wenzel ve Cassie-Baxter Modeli.....**93**

Şekil 6.12 Kaplama örneklerine ait temas açısı ölçüm görüntüleri a) Kaplama_Takviyesiz, b) Kaplama_20nm, c) Kaplama_35nm, d) Kaplama_50nm,.....**95**

Şekil 6.12 Kaplama örneklerine ait temas açısı ölçüm görüntüleri e) Kaplama_70nm, f) Kaplama_90nm.....**96**

Şekil 6.13 Kaplama numunelerinin potansiyodinamik polarizasyon testinden elde edilen tafel eğrileri **98**

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1 Kristalin silika polimorflarının kristal yapıları, yoğunlukları, elastisite modülleri (E), kayma modülleri (G) ve Poisson oranları (ν) **34**

Tablo 4.1 Atmosferik korozyon kategorileri **47**

Tablo 4.2 Su altı ve yer altı yapıları için korozyon **48**

Tablo 4.3 Korozyondan koruyucu kaplama türleri **56**

Tablo 5.1 Kullanılan cihaz ve ekipmanlar **65**

Tablo 5.2 Nanotanecik sentezinde formülasyon bileşimi ve nanotaneciklerin adlanladırılışı **67**

Tablo 5.3 Nanokompozit kaplamaların numune kodlarının kaplama bileşenlerine göre isimlendirilişi **71**

Tablo 6.1 Silika nanotaneciklerinin ortalama tane boyutları **74**

Tablo 6.2 Fonksiyonlandırılmış silika nanotaneciklerinin zeta potansiyelleri **76**

Tablo 6.3 Silika – grafen oksit nanohibritlerinin zeta potansiyelleri **77**

Tablo 6.4 Nanokompozitlerin kaplama kalınlığı değerleri **86**

Tablo 6.5 Kaplamaların yüzey pürüzlülük verileri **89**

Tablo 6.6 Kaplamaların temas açısı değerleri **94**

Tablo 6.7 Kaplamaların Shore D sertlik değerleri **97**

Tablo 6.8 Potansiyodinamik polarizasyon test verileri **98**

ÖZET

Silika Tanecik Boyutunun SiO_2-GO Hibrit/Epoksi Polimer Nanokompozitlerinin Kaplama Özellikleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi

Mustafa Alperen ŞAKAR

Malzeme Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Hale BERBER

Polimerik kaplamalar, özellikle metal yüzeylerin çevresel etkilerden korunması amacıyla yaygın olarak kullanılan, maliyeti düşük ve uygulaması kolay çözümler sunmaktadır. Epoksi, poliüretan ve akrilik esaslı sistemler, kimyasal dayanımları, yapışma özellikleri ve estetik katkıları sayesinde endüstriyel ve yapısal uygulamalarda sıklıkla tercih edilmektedir. Bununla birlikte, polimerik kaplamaların uygulama ve kürlenme süreçlerinde ortaya çıkan mikro gözenekler, dış ortamdan gelen su, oksijen ve iyonların kaplama altına nüfuz etmesine neden olarak koruyucu performansı zayıflatmaktadır. Bu nedenle, polimerik kaplamaların bu dezavantajlarını gidermek amacıyla nanoteknoloji destekli malzeme çözümlerine yönelim artmıştır. Özellikle polimer matrisli nanokompozit kaplamalar, yapısal boşlukları fiziksel olarak doldurarak geçirgenliği azaltmakta, böylece kaplamanın koruyuculuk süresini ve performansını önemli ölçüde artırmaktadır.

Silika (SiO_2) nanotanecikleri ile grafen oksitin (GO) birleştirilmesiyle oluşturulan hibrit yapılar, son yıllarda etkili nano katkı malzemeleri arasında öne çıkmaktadır. Silika; düşük maliyeti, kimyasal kararlılığı ve kolay fonksiyonlandırılabilirliğiyle, GO ise yüksek yüzey alanı ve aktif grupları sayesinde güçlü matris etkileşimleriyle dikkat çeker. Bu iki bileşenin hibriti, kaplamalarda hem mekanik dayanımı hem de bariyer etkisini artırır. Etkinin başarısı, silika nanotaneciklerinin boyutu ile doğrudan ilişkilidir. Tanecik boyutu, kaplama yüzeyinin homojenliği, pürüzlülüğü, ıslanabilirliği ve korozyon direnci üzerinde doğrudan etkilidir.

Bu çalışmada, modifiye Stöber yöntemiyle sentezlenen ve (3-Aminopropil)trietoksisilan (APTES) ile fonksiyonlandırılan 20, 35, 50, 70 ve 90 nm boyutlarındaki silika nanotanecikleri, grafen oksit yüzeyine bağlanarak silika–grafen oksit nanohibrit yapılar elde edilmiştir. Hazırlanan nanohibritlerin yapısal, morfolojik ve kolloidal özellikleri incelenmiştir. Farklı boyuttaki nanohibritler, ağırlıkça %0.5 oranında epoksi matrisinde dağıtılmış ve elde edilen nanokompozitler ST37 çeliği üzerine döndürerek kaplama yöntemiyle uygulanmıştır. Kaplama kalınlığı, sertlik, yüzey pürüzlülüğü, temas açısı ve korozyon dayanımı özellikleri incelenmiştir.

Sonuçlar, silika tanecik boyutunun epoksi esaslı nanokompozit kaplamaların özellikleri üzerinde belirleyici bir etkiye sahip olduğunu ortaya koymuştur. 20 nm silika içeren nanohibrit katkılı kaplama en yüksek korozyon direncini göstermiş; AFM ölçümleri yüzeyin daha homojen ve pürüzsüz, temas açısı analizleri ise daha hidrofobik olduğunu kanıtlamıştır. Ayrıca, nanohibrit katkısı kaplamanın sertliğini artırmış; en yüksek sertlik değeri 90 nm silika tanecikleri kullanıldığında elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Silika, Grafen Oksit, Nanokompozit, Epoksi, Polimerik Kaplamalar

ABSTRACT

Investigation Of The Effect Of Silica Particle Size On The Coating Properties Of SiO_2-GO Hybrid/Epoxy Polymer Nanocomposites

Mustafa Alperen ŞAKAR

Department of Metallurgical and Materials Engineering
Master of Science

Supervisor: Prof. Dr. Hale BERBER

Polymeric coatings are widely used as low-cost and easily applicable solutions for protecting metal surfaces against environmental effects. Epoxy, polyurethane, and acrylic-based systems are frequently preferred in industrial and structural applications due to their chemical resistance, adhesion properties, and aesthetic contributions. However, micro-pores formed during application and curing allow water, oxygen, and ions from the external environment to penetrate beneath the coating, thereby weakening its protective performance. For this reason, there has been an increasing focus on nanotechnology-supported material solutions to overcome these disadvantages of polymeric coatings. In particular, polymer matrix nanocomposite coatings physically fill structural voids, reduce permeability, and thus significantly enhance both the protective lifetime and performance of the coating.

Hybrid structures formed by combining silica (SiO_2) nanoparticles with graphene oxide (GO) have recently emerged as effective nanofillers. Silica stands out due to its low cost, chemical stability, and facile functionalization, whereas GO, with its high surface area and active groups, ensures strong matrix interactions. The hybrid

of these two components improves both the mechanical strength and barrier effect of coatings. The success of this effect is directly related to the size of the silica nanoparticles. Particle size directly influences surface homogeneity, roughness, wettability, and corrosion resistance of the coatings.

In this study, silica nanoparticles with sizes of 20, 35, 50, 70, and 90 nm were synthesized using the modified Stöber method and functionalized with (3-Aminopropyl)triethoxysilane (APTES), then bonded onto the surface of graphene oxide to obtain silica–graphene oxide nanohybrid structures. The structural, morphological, and colloidal properties of the prepared nanohybrids were investigated. Nanohybrids of different particle sizes were dispersed at 0.5 wt.% into an epoxy matrix, and the resulting nanocomposites were applied onto ST37 steel substrates using the spin-coating method. The coatings were analyzed in terms of thickness, hardness, surface roughness, contact angle, and corrosion resistance.

The results revealed that the silica particle size played a decisive role in the properties of epoxy-based nanocomposite coatings. The nanohybrid coating containing 20 nm silica exhibited the highest corrosion resistance; AFM analyses confirmed a more homogeneous and smoother surface, while contact angle measurements demonstrated a more hydrophobic character. In addition, the incorporation of nanohybrids increased the hardness of the epoxy coatings, with the highest hardness value obtained in the system containing 90 nm silica particles.

Keywords: Silica, Graphene Oxide, Nanocomposite, Epoxy, Polymeric Coatings

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Polimerik kaplamalar; yüzey koruma, işlevsellik kazandırma ve estetik görünüm sağlama gibi çok yönlü avantajları nedeniyle sanayi, inşaat, otomotiv ve elektronik gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Fonksiyonel kaplamalar olarak adlandırılan bu sistemler, özel formülasyonlarla korozyon önleyici, antibakteriyel, çizilme direncini artırıcı, biyolojik kirliliği engelleyici, elektromanyetik koruyucu ve yanma geciktirici özellikler kazandırılarak geliştirilmektedir. Polimerik kaplamaların geçmişi M.Ö. 14.000'li yıllara kadar uzanmakta olup, modern polimerik sistemler ise 20. yüzyılda stiren, alkid ve epoksi esaslı reçinelerin geliştirilmesiyle endüstriyel kullanıma girmiştir (Yuasa, Honda, Lu, Hachiya, & Miyakoshi, 2015; Edwards & Mislang, 2000).

Termoset matrisli kaplamalar, yüksek kimyasal direnç, güçlü yapışma ve iyi mekanik dayanım gibi özellikleri nedeniyle yüzey mühendisliği uygulamalarında tercih edilmektedir. Bu grupta yer alan epoksi reçineleri; yüksek çapraz bağ yoğunluğu, iyi boyutsal kararlılık, mükemmel yüzey yapışması, ısıl ve kimyasal direnç gibi avantajlarının yanı sıra düşük maliyetiyle de dikkat çekmektedir (Bouibed & Doufnoune, 2019). Ancak, epoksi kaplamalar düşük esneklik ve darbe dayanımı gibi sınırlamalara sahiptir. Ayrıca kürleme sırasında oluşan mikrogözenekler, oksijen, su ve klorür iyonlarının alt tabakaya ulaşmasına neden olarak korozyon oluşumunu kolaylaştırmaktadır (Ramezanzadeh et al., 2016). Bu dezavantajların giderilmesi amacıyla, epoksi matrisine nanotaneciklerin ilavesiyle oluşturulan nanokompozit kaplamalar üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır.

Nanotanecikler, kaplama içerisindeki mikrogözenekleri doldurarak geçirgenliği azaltmakta ve böylece bariyer etkisini güçlendirmektedir (Zhang et al., 2020). Bu

taneciklerin boyutu, şekli ve kimyasal yapısı kaplama performansında belirleyici rol oynamaktadır. Bu amaçla SiO_2, TiO_2, ZnO, Al_2O_3 ve Fe_2O_3 gibi inorganik katkılar sıklıkla tercih edilmektedir (Christopher, Kulandainathan, & Harichandran, 2015).

Dhoke ve arkadaşları (2009), alkid bazlı su esaslı kaplama sistemine Fe_2O_3 nanotanecikleri ilave ederek geliştirdikleri nanokompozit kaplamayla artırılmış korozyon direnci, gelişmiş mekanik dayanım ve UV koruma özellikleri elde etmişlerdir.

Benzer şekilde, Zongxue Yu ve ekibi, grafen oksit (GO) ile titanyum dioksit (TiO_2) nanotaneciklerini birleştirerek geliştirdikleri nanohibrit katkılı epoksi kaplamaların, mikrogözenekleri etkin şekilde tıkadığını ve 3.5% NaCl çözeltisinde yapılan EIS testlerinde saf epoksiye kıyasla kaplama bozulma süresini 90 saate çıkardığını göstermiştir. Bu süre, saf epoksiye göre yaklaşık beş kat daha uzundur (Rajeswari, Sunitha, & Balasubramanian, 2024).

Fonksiyonel grafen oksit katkısının etkileri üzerine yapılan bir diğer çalışmada, Sivaranjana ve çalışma arkadaşları (2024 Fonksiyonel grafen oksitin farklı konsantrasyonlarda epoksi reçinesine ilave edilmesiyle hazırlanan kaplamaları değerlendirmiştir. Daldırma yöntemiyle uygulanan bu kaplamalar, EIS, potansiyodinamik polarizasyon ve daldırma testleriyle incelenmiş; %50 ppm FGO içeren örnekte %87.95 oranında maksimum korozyon koruma verimi elde edilmiştir.

Korozyon dayanımı üzerine gerçekleştirilen bir başka araştırma ise Li ve arkadaşları (2012) tarafından sunulmuştur. Bu çalışmada, 3.5 ağırlıkça % NaCl çözeltisinde karbon çelik yüzeyler üzerine uygulanmış nanoparçacıklı SiO_2 ile modifiye edilmiş epoksi kaplamaların korozyon önleyici davranışı, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve tuz püskürtme testi ile değerlendirilmiştir. Çalışma bulguları, nanoparçacıklı SiO_2 ilavesinin epoksi reçinesiyle etkileşime girerek kaplamanın bariyer özelliklerini iyileştirmekte olduğunu göstermiştir.

Bu malzemeler arasında öne çıkan silika; doğada yaygın bulunabilirliği, düşük maliyeti, kimyasal kararlılığı ve yüzeyinin kolayca fonksiyonlandırılabilir olması nedeniyle ideal bir katkı maddesidir (Puszka et al., 2023). Ayrıca, yüksek sertlik,

düşük yoğunluk ve çeşitli boyutlarda sentezlenebilme özellikleri de silikayı cazip kılmaktadır.

Grafen oksit ise yüksek yüzey alanı ve yüzeyindeki hidroksil, karboksil ve epoksi gibi fonksiyonel gruplar sayesinde polimer matrislerle güçlü etkileşim kurarak dispersiyonu artırmakta ve yapısal bütünlüğü güçlendirmektedir (Ramezanzadeh et al., 2016). Bu özellikleri nedeniyle grafen oksit, korozyon önleyici kaplamalarda sıkça tercih edilmektedir.

Son yıllarda, silika ve grafen oksitin birlikte kullanımıyla oluşturulan nanohibrit yapılar, hem fiziksel dolgu hem de kimyasal bariyer etkisi sağlayarak kaplama performansını önemli ölçüde artırmaktadır. Bu hibrit yapıların epoksi matrisine entegrasyonu sayesinde daha yüksek korozyon direnci, termal kararlılık ve yüzey homojenliği elde edilebilmektedir.

Feng ve arkadaşları (2022), yerinde sol-jel yöntemiyle grafen oksit yüzeyini tetraetil ortosilikat (TEOS) kullanarak silika ile kaplamış ve bu nanohibrit yapıları epoksi reçinesine entegre etmiştir. Ağırlıkça %0.1 oranında katkı kullanımı, kaplamanın termal kararlılığını ve korozyon direncini önemli ölçüde artırmıştır. Ancak, temas açısı analizleri bu katkının yüzeyin hidrofobik karakterini azalttığını göstermiştir.

Bir diğer çalışmada Zhang ve arkadaşları (2020), geliştirdikleri silika–grafen oksit nanohibritlerinin epoksi esaslı kaplamaların korozyon direncine etkisini araştırmış, yapısal ve morfolojik incelemeler sonucunda silikanın grafen oksit yüzeyine başarılı şekilde bağlandığını ortaya koymuştur. Özellikle ağırlıkça %0.5 oranında kullanılan bu hibrit katkının epoksi kaplamalarda korozyon koruma verimliliğini %67.01’den %99.58’e çıkardığı tespit edilmiştir.

Bouibed’in 2019 yılında yürüttüğü çalışmada, tek adımlı yerinde sol-jel yöntemi kullanılarak silika yüzeyi, N-(β-aminoetil)-γ-aminopropiltrimetoksisilan (Z-6020) ile fonksiyonlandırılmış ve ardından grafen oksit ile kimyasal olarak bağlanması sağlanmıştır. Ağırlıkça %0.1 oranında silika-grafen oksit katkısı içeren epoksi kaplamaların, katkısız ve yalnızca GO içeren kaplamalara kıyasla çok daha yüksek korozyon koruma sağladığı, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile doğrulanmıştır. Buna ek olarak, temas açısı ölçümleri, bu katkının kaplama yüzeyinin hidrofobik karakterini azalttığını ortaya koymuştur.

Öte yandan, Ramezanzadeh ve çalışma arkadaşları (2016), 3-aminopropiltrietoksisilan (APTES) aracılığıyla grafen oksit yüzeyine 20 nm'den küçük silika nanoparçacıkları bağlayarak başarılı bir şekilde silika–grafen oksit nanohibrit yapılar elde etmiştir. Yapılan EIS analizleri, bu hibrit katkının epoksi kaplamalara entegre edilmesiyle hem korozyon direncinde hem de bariyer özelliklerinde anlamlı düzeyde iyileşme sağladığını göstermiştir.

Bu tez çalışmasında, korozyon önleyici uygulamalar için silika–grafen oksit nanohibriti katkılı epoksi kaplamalar geliştirilmiştir. Bu amaçla, ortalama 20, 35, 50, 70 ve 90 nm boyutlarındaki modifiye Stöber Tekniğiyle üretilen silika nanotanecikleri, APTES ile fonksiyonlandırılarak grafen oksit yüzeyine bağlanmış ve silika–grafen oksit nanohibrit yapılar sentezlenmiştir. Elde edilen nanohibritler, ağırlıkça %0,5 oranında epoksi matrisine ilave edilerek ST37 çeliği üzerine kaplama yöntemiyle uygulanmıştır. Sentezlenen nanohibrit yapılar; Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), X-Işını Kırınımı (XRD), Zeta Potansiyeli Analizi ve Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM) teknikleriyle karakterize edilmiştir. Kaplama yüzeylerinin ıslanabilirlik özellikleri temas açısı ölçümleri, yüzey pürüzlülüğü Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ve korozyon dirençleri ise potansiyodinamik polarizasyon testleri ile incelenmiştir. Kaplamaların kaplama kalınlıkları ve sertleri ölçülmüş, nanotaneciklerin epoksi matris içinde homojen dağılımları optik mikroskop görüntüleri ile doğrulanmıştır.

FE-SEM görüntüleri, tanecik boyutuna bağlı olarak silikanın grafen oksit ile iki farklı bağlanma biçimi olduğunu ortaya koymuştur: 50 nm’den küçük tanecikler yüzeye tutunurken, büyük tanecikler grafen oksit tarafından sarılmıştır. AFM analizlerinde 20 nm silika içeren nanohibrit katkılı kaplamada en düşük yüzey pürüzlülüğü (Rq: 2.352 nm) gözlenirken bu homojen yapı, yüksek temas açısı (90.9°) ile hidrofobik bir yüzey oluşturmuştur. Yine 20 nm silika içeren nanohibrit takviyeli kaplamanın en düşük korozyon akım yoğunluğuna (9.31×10^{-6} A/cm²) sahip olduğu tespit edilmiştir. Nanohibritin varlığı epoksi kaplamanın sertliğini arttırmış ve en yüksek sertlik 90 nm silika içeren nanohibrit katkılı sistemde elde edilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar, silika tanecik boyutunun kaplama performansı üzerinde doğrudan etkili olduğunu ortaya çıkarmıştır.

1.2 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasın amacı, farklı boyutlardaki silika nanotanecikleriyle hazırlanmış silika–grafen oksit nanohibrit yapılarının epoksi matrise katkılandırılması ile polimer nanokompozit kaplamaların geliştirilmesi ve nanohibrit yapısındaki silikanın tanecik boyutunun nanokompozit kaplamanın korozyon önleyici ve yüzey özellikleri üzerine etkisini araştırmaktır.

1.3 Hipotez

Yüksek lisans tezi kapsamında yürütülen bu çalışmada, silika–grafen oksit nanohibritlerinin yapısında bulunan silika nanotaneciklerinin boyutuna bağlı olarak, özellikle korozyon direnci başta olmak üzere kaplamanın yapısal özelliklerinde oluşabilecek değişimler incelenmiştir. Literatür taramaları ve güncel bilimsel çalışmalar doğrultusunda aşağıdaki hipotezler geliştirilmiştir:

90 nm'den küçük silika nanotanecikleri içeren nanohibrit yapılar, epoksi matris içerisinde daha homojen dağılabilir

90 nm'den küçük silika nanotanecikleri içeren nanohibritler ile katkılandırılan kaplamalarda yüzey pürüzlülüğü düşürülebilir.

Nanokompozit kaplamalarda bulunan 90 nm'den küçük silika nanotanecikleri içeren nanohibrit yapılar kompozit içerisinde elektrolit geçişini engelleyen daha sıkı bir ağ yapısı oluşturarak kaplamanın korozyon önleyici özelliğini iyileştirebilir.

2
POLİMERİK KAPLAMALAR

2.1 Polimerik Kaplamaların Özellikleri

Polimerik kaplamalar, düz veya karmaşık geometrili yüzeylere 1–100 µm kalınlığında uygulanan, polimer esaslı ince film tabakalardır. Genellikle işlevsel, koruyucu veya dekoratif amaçlarla kullanılmakta olup, sıvı hâlde yüzeye uygulanarak katılaştırılmaları yoluyla elde edilmektedir. Uygulamada kullanılan sıvı; çözücü içinde çözünmüş polimer, başlatıcı içeren monomer veya oligomer ya da polimer lateksi formunda olabilir. Katılaşma süreci, çoğunlukla çözücünün buharlaşması veya katılaştırıcı kimyasal reaksiyonlarla gerçekleşmektedir (Francis & Roberts, 2016; Francis, McCormick, Vaessen ve diğerleri, 2002). Polimerik kaplamalar, çözücülü veya çözücüsüz sistemler şeklinde hazırlanabilmekte; ikili sistemlerde yalnızca bir polimer ve bir çözücü bulunurken, çok bileşenli sistemlerde birden fazla polimer ve çözücü kullanılabilmektedir. Ayrıca, polimer matris (bağlayıcı) içerisine dolgu maddeleri, pigmentler, yüzey aktif maddeler ve plastikleştiriciler gibi katkılar eklenerek, kaplamalara sertlik, esneklik, dayanıklılık, hava koşullarına direnç, renk, parlaklık ve yansıtıcılık gibi özellikler kazandırılmaktadır (Rangappa, Parameswaranpillai & Siengchin, 2020).

Polimerik kaplamaların tarihsel kullanımı, vernik, boya, lak ve cila gibi malzemelerin antik çağlardan itibaren uygulanmasına dayanmaktadır (Williams, 1995). Romalı doğa bilimci Yaşlı Plinius, M.S. 1. yüzyılda vernik kullanımına ilişkin ilk yazılı kayıtlardan birini kendi kullandığı karışımdan bahsederek bırakmıştır. Ancak polimerik kaplamaların kullanımı Plinius'tan çok daha önce, M.Ö. 14.000 yıllarında Antik Mısır'da sıcak uygulanan yağ-reçine esaslı kaplamalara kadar uzanmaktadır. Benzer şekilde, Japon uygarlığının tarih öncesi dönemi olan M.Ö. 14.000 - M.Ö. 300 yılları arasını kapsayan Jōmon dönemine ait

eserlerde, lak reçinesi ile kaplanmış objeler arkeolojik buluntular arasında yer almaktadır (Yuasa et. Al, 2015; Edwards & Mislang, 2000).

Vernik teknolojisi, Antik Dönem'den itibaren sürekli gelişim göstermiştir. Orta Çağ'da keten yağı, sandarak ve mastik gibi reçinelerden vernikler üretilmiş; 16. yüzyılda kehribar reçinesi kullanımıyla önemli bir ilerleme sağlanmıştır. 18. yüzyılda ise bu teknoloji endüstriyelleşmeye başlamıştır. 20. yüzyılda stiren gibi monomerlerin kullanımıyla modern polimerik kaplama sistemleri geliştirilmiş; alkid, poliüretan ve epoksi esaslı sistemler endüstriyel standart hâline gelmiştir (Edwards & Mislang, 2000). Günümüzde bu sistemler su bazlı ve uçucu organik bileşik (VOC) sistemlerde çevre dostu çözümler sunmak, insan sağlığına olan zararlı etkileri azaltmak, uygulama kolaylığı sağlamak, enerji tüketimini düşürmek ve yüksek performanslı, uzun ömürlü kaplama sistemleri geliştirmek amaçlarıyla yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.2 Polimerik Kaplamaların Sınıflandırılması

Günümüzde polimerik kaplamalar, gelişen teknoloji ve farklı endüstriyel gereksinimlere bağlı olarak iki temel yaklaşımla sınıflandırılmaktadır: matrisine göre polimerik kaplamalar ve işlevselliğine göre polimerik kaplamalar. Bu sınıflandırma, kaplamaların performans gereksinimlerine, kullanım alanlarına ve çevresel koşullara uygun olarak daha sistematik bir değerlendirme yapılmasına olanak sağlamaktadır.

2.2.1 Matrisine Göre Polimerik Kaplamalar

Polimerik kaplamalar matrislerine göre termoplastik esaslı polimerik kaplamalar ve termoset esaslı polimerik kaplamalar olmak üzere iki grupta incelenir.

2.2.1.1 Termoplastik Esaslı Polimerik Kaplamalar

Termoplastik esaslı polimerik kaplamalar, kimyasal çapraz bağ içermeyen polimer zincirlerinden oluşur. Isıtıldıklarında yumuşayarak akışkan hâle gelir, soğutulduklarında ise tekrar katılaşırlar ve bu döngü tekrarlanabilir. Bu özellikleri sayesinde uçucu organik bileşik (VOC) taşıyıcısına ihtiyaç duymazlar ve VOC emisyonları ihmal edilebilir düzeydedir. Ayrıca, hasar gören bölgeler yeniden ısıtılarak kolaylıkla onarılabilir veya kaplama tamamen geri dönüştürülebilir (Garcia-Gonzalez, Lopez-Pola, Fernandez-Rubio, & Fernandez-Rodriguez, 2024).

Termoplastik kaplamalarda en yaygın kullanılan polimerler arasında polietilen (PE), polipropilen (PP), poliamidler (PA), floropolimerler (PVDF, PTFE) ve polieter eter keton (PEEK) gibi termoplastikler yer almaktadır (Koivuluoto, 2022).

Bu kaplamalar, yüksek darbe ve aşınma dayanımları, katodik koruma sistemleriyle iyi elektro-kimyasal uyum sağlamaları ve tek adımda kalın film oluşturabilme özellikleri sayesinde öne çıkmaktadır. Bununla birlikte, sürekli yüksek sıcaklık altında kullanıma uygun olmamaları, bazı türlerinin nem ve ultraviyole (UV) ışını altında yapısal bozulmaya açık olması gibi dezavantajları da bulunmaktadır (Attwood, Philip, Hulme, Williams, & Shipton, 2006; Zhao, Luo, Zhuo, Liang, Li, Dong, Qin, & Li, 2025). Bu sınırlayıcı özellikler, termoplastik kaplamaların kullanım alanlarının dikkatle seçilmesini ve uygulama koşullarına uygun polimer tercih edilmesini zorunlu kılmaktadır.

2.2.1.2 Termoset Esaslı Polimerik Kaplamalar

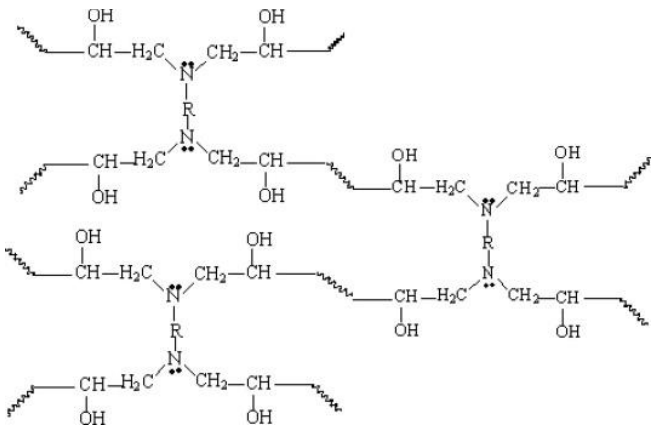
Termoset esaslı polimerik kaplamalar, sahip oldukları fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikler sayesinde yüzey kaplama teknolojilerinde geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bu sistemlerde reçine türü, kaplamanın performansını doğrudan etkileyen temel bileşenlerden biridir. Termoset özellik gösteren polimer reçineler, özellikle yüksek yapışma kabiliyeti, kimyasal direnç, mekanik dayanım gibi avantajları nedeniyle yüzey kaplamalarında tercih edilmektedir. Epoksi, akrilik, alkit, vinil ve poliüretan esaslı reçineler, polimer kaplama teknolojilerinde en yaygın kullanılan sistemler arasında yer almaktadır (Özcan, Ü. E., 2019).

Her bir reçine türü, özgün fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle farklı uygulamalarda tercih edilmektedir. Akrilik reçineler, üstün ışık stabilitesi ve kimyasal direnç özellikleri ile öne çıkarken; vinil reçineler, özellikle yağ, gres, alifatik karbonlar, alkoller, su ve tuz çözeltileri gibi çeşitli kimyasal ortamlara karşı direnç göstermektedir. Alkit reçineler, hafif kimyasal gazlara karşı sağladığı yeterli direnç ve iyi atmosferik koşul dayanımı sayesinde tercih edilmektedir. Poliüretan reçineler ise yüksek parlaklık, mükemmel renk dayanımı ve yüzey estetiği gibi avantajlar sunmaktadır (Özcan, Ü. E., 2019). Bunların yanı sıra, epoksi reçineler; yüksek mekanik dayanım, aşınma direnci, düşük büzülme oranı, çelik ve beton gibi yüzeylere mükemmel yapışma, elektriksel yalıtkanlık, kimyasal ve solvent dirençleri, düşük maliyet ve düşük toksisite gibi çok yönlü avantajlar sunarak

kaplama teknolojilerinde en çok tercih edilen reçine türü olmuştur (Eral, S., 2022; Özcan, Ü. E., 2019).

Epoksi reçineler, sahip oldukları -OH, -$CONH_2$, -NO_2, -NH_2 gibi polar fonksiyonel gruplar sayesinde yüksek yüzey polaritesine sahiptir (Verma et al., 2020). Bu gruplar, dolgu maddeleriyle hidrojen ve eter bağları kurarak epoksi matris içerisinde dolgu partiküllerinin daha güçlü bir şekilde tutunmasına imkân tanımaktadır (Puszka, A. et al., 2023). Özellikle nano ölçekli dolgu maddeleri kullanılarak hazırlanan epoksi bazlı nanokompozit kaplamalar, mekanik ve kimyasal performansı iyileştirilmiş sistemler sunmaktadır.

Epoksi reçine sistemlerinde sertleşme, genellikle amin ve amid bazlı sertleştiriciler aracılığıyla gerçekleştirilmektedir. Geleneksel poliamid sertleştiricili epoksi sistemleri, kaplama sektöründe uzun yıllardır kullanılmakta olup, poliamid sertleştiriciler esneklik ve aşınma direnci gibi özellikler kazandırırken; poliamin sertleştiriciler sertlik, kimyasal direnç ve gelişmiş aşınma dayanımı sağlamaktadır (Ehlers et al., 2007). Ayrıca, düşük sıcaklıklarda kürlenme sağlayan amin fonksiyonlu yeni nesil sertleştiriciler geliştirilmiş ve uygulama alanını daha da genişletmiştir (Amine-Functional Curatives for Low Temperature Cure Epoxy Coatings, 1996). Epoksi ve amin bileşenleri arasındaki sertleşme mekanizması, üç boyutlu ağ yapı oluşumu yoluyla kaplama performansını doğrudan belirlemektedir (Ehlers et al., 2007). Amin bazlı sertleştiricilerle gerçekleşen sertleşme mekanizması detaylı olarak Şekil 2.1'de sunulmuştur.

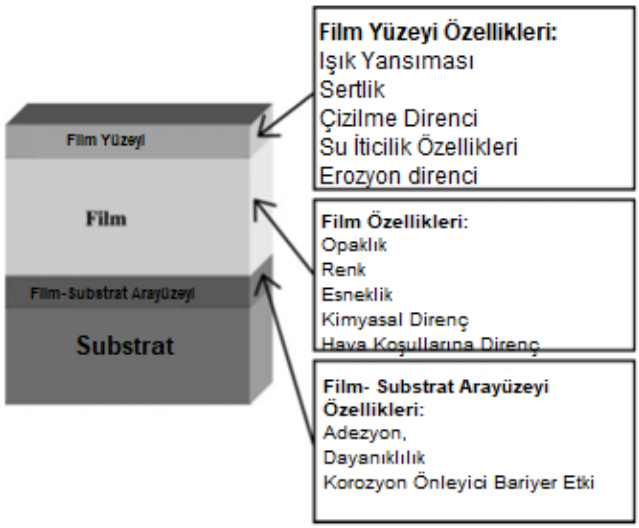


Şekil 2.1 Epoksi – amin sertleşme mekanizması (Cestari, et al.,2010)

2.2.2 İşlevselliğine Göre Polimerik Kaplamalar

Fonksiyonel kaplamalar, dekorasyon ve koruma gibi geleneksel kaplama işlevlerinin yanı sıra ek işlevsellik sunan sistemlerdir. Bu ek işlevler, kaplamaların uygulama amacına göre değişebilir ve örnekler arasında korozyondan koruyucu, çizilme önleyici, biyo kirlilik önleyicisi, anti bakteriyel, elektromanyetik dalga kalkanlayıcı, yanma geciktirici özellikler gibi özellikler bulunur. Fonksiyonel kaplamalar, fiziksel, mekanik, termal ve kimyasal özellikler gösterir ve çeşitli endüstriyel ihtiyaçlara göre özelleştirilebilir (Ghosh, 2006).

Kaplamaların farklı kesitleri farklı özellikler gösterebilmektedir (Şekil 2.2). Kaplamaların yüzey kısımları sertlik, çizilme direnci, erozyon direnci, ışık yansıtma özelliği, su itici özellik gösterirken orta kısımları kimyasal direnç, esneklik, difüzyon opaklık, hava koşullarına dayanıklılık özellikleri gösterebilir. Substrat – kaplama ara yüzeyi ise kaplamanın korozyon önleyici bariyer özelliği ve kaplamanın yapışma özelliğini sağlamaktadır (Ghosh, 2006).

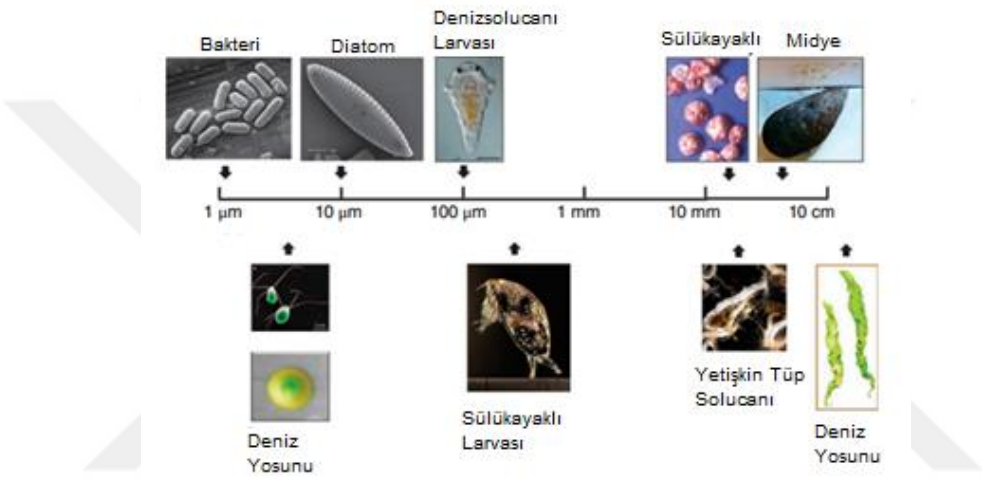


Şekil 2.2 Substrat yüzeyine uygulanan fonksiyonel kaplamaların yapısı (Ghosh, 2006).

2.2.2.1 Biyo Kirlilik Önleyici Kaplamalar

Okyanusta, mikroorganizmalar da dahil olmak üzere birçok farklı organizma bulunmaktadır. Bu organizmalar arasında mantarlar, protozoalar ve virüsler gibi mikroorganizmalar, metal yüzeylere yapışarak zamanla gemi gövdesinde geniş alanlara yayılmakta ve biyofilm oluşturmaktadır (Şekil 2.3). Bu biyofilmler, gemi

yüzeyinin aşınmasına yol açarak geminin performansını olumsuz etkileyebilir (Liu et al., 2022). Ayrıca, gemi yüzeyine tutunan bu organizmalar, yosunlar ve kabuklular, geminin hareketi esnasında hidrodinamik dezavantajlara neden olarak geminin ilerlemesini zorlaştırır ve yakıt verimliliği, gemi manevra kabiliyeti, hız ve motor ömrü açısından ciddi güvenlik sorunlarına ve büyük ekonomik kayıplara yol açabilir (Wu & Baghdachi, 2015). Biyo kirlilik önleyici kaplamalar, metal yüzeylerde ve gemi gövdelerinde biyolojik kirlenmeyi engelleyerek bu olumsuz etkilerden korunmayı sağlar.



Şekil 2.3 Gemi yüzeyine yapışan biyo kirlilik unsurları (Wu & Baghdachi, 2015)

Antik çağlardan itibaren, gemi gövdelerinde meydana gelen biyolojik kirlenmenin oluşturduğu dezavantajlar fark edilmiş ve bu sorunları çözmek amacıyla çeşitli metotlar geliştirilmiştir. İlk uygulamalar arasında gemi gövdelerine uygulanan reçine, balmumu, katran, kurşun, kükürt, arsenik ve bakır kaplamaları yer almaktadır (Yebra, Kiil, & Dam-Johansen, 2004). Daha yakın tarihlerde ise tributiltin ve bakır oksit içeren kaplamalar yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır (Montemor, 2014). Biyo kirlilik önleyici kaplama malzemelerinin bir kısmı doğrudan toksik özellikler taşırken, çoğu da çevreye ya doğrudan ya da dolaylı yoldan zarar vermektedir. Bu nedenle, çevreye zararlı etkileri en aza indiren ve etkili koruma sağlayan yenilikçi fonksiyonel kaplamalar üzerine çalışmalar hız kazanmıştır. Biyo kirlilik önleyici uygulamalarda yeni yaklaşım, yalnızca hedef organizmalara karşı yüksek toksisite gösteren, ancak memelilere düşük toksisiteye sahip, suda düşük çözünürlüğe sahip, besin zincirinde birikmeyen, çevrede kalıcı

olmayan ve kısa yarılanma ömrü ile hızlı parçalanabilen ideal biyo kirlilik önleyici bileşiklerinin geliştirilmesi yönündedir (Okay, 2004).

Günümüzde, biyositlerin kontrollü salınımını sağlayan kapsülleme teknikleri ilgi görmektedir. Mezogözenekli silika nanotanecikler, jel tanecikler ve nemle bozunabilen polimer kapsüller gibi taşıyıcı sistemler, biyo kirlilik önleyici ajanlarının uzun süreli ve verimli bir şekilde salınmasını sağlarken çevresel etkileri en aza indirmekte ve koruma performansını arttırmaktadır (Montemor, 2014). Bunun yanı sıra, biyosit içermeyen biyo kirlilik önleyici kaplamalar da geliştirilmektedir. Bu kaplamalar, biyosit salımlı kaplamalardan farklı olarak, herhangi bir toksik madde içermeden biyolojik kirlenmeyi önlemeyi amaçlamaktadır. Yüzey pürüzlülüğünün minimum seviyeye indirilmesi ve polimer matrisin yüzey temas açısının artırılmasıyla süperhidrofobik yüzeyler oluşturularak biyolojik kirleticilerin yüzeye tutunması engellenmektedir (Liu et al., 2022).. Bu sayede, çevreye zarar vermeyen, uzun ömürlü ve sürdürülebilir biyo kirlilik önleyici çözümleri sağlanmaktadır.

2.2.2.2 Antibakteriyel ve Antifungal Kaplamalar

Antibakteriyel ve antifungal kaplamalar, yüzeylerde bakteri ve mantar oluşumunu önlemek için geliştirilen çözümler olup, hastaneler, gıda işleme tesisleri ve günlük yaşam alanlarında enfeksiyon riskini azaltmada önemli bir rol oynar. Geleneksel temizlik yöntemleri zaman alıcı ve maliyetli olduğundan, uzun süreli ve etkili koruma sağlayan kaplamalar büyük bir avantaj sunar. Bu kaplamalar, bakterilerin yüzeye tutunmasını engelleyebilir, biyosit salarak öldürebilir veya temas halinde mikroorganizmaları yok edebilir. İdeal bir antimikrobiyal kaplama; geniş spektrumlu biyosidal etki göstermeli, uzun ömürlü olmalı, çevre dostu ve biyolojik olarak güvenli olmalı, suya karşı çözünmez ve stabil yapıda bulunmalı, ayrıca üretimi kolay ve ekonomik olmalıdır. Kaplamalar, bakterilerin yüzeye yapışmasını engelleyen hidrofobik yapılar, yavaş salınımlı biyosit içeren sistemler veya bakterileri doğrudan öldüren temas aktif yüzeyler gibi farklı mekanizmalarla çalışabilir. Ancak, etkinliğin korunması için kaplamaların aşınmaya, kimyasal etkileşimlere ve mekanik hasara karşı dayanıklı olması gerekmektedir (Wu & Baghdachi, 2015).

2.2.2.3 Çizilme Önleyici Kaplamalar

Çizilme, daha sert bir malzemenin mekanik etkisiyle, daha yumuşak bir malzemenin yüzeyinde meydana gelen bozulmadır (ISO, 2019). Uzun vadeli estetiğin önemli olduğu elektronik, optik, ev eşyaları ve otomotiv uygulamalarında çizilme önleyici kaplamalar yaygın olarak kullanılır (Jiang, Browning, & Sue, 2009). Bu kaplamalar, malzeme yüzeylerine uygulandığında, çizilmeleri ve aşınmayı engelleyerek ürünlerin ömrünü uzatır ve görünümünü iyileştirir.

Çizilme direncini artırmanın iki ana yolu vardır: polimer vernik bileşenlerinin optimize edilmesi ve kaplamalara dolgu maddelerinin eklenmesi. Bu doğrultuda, SiO_2, AlOH ve ZrO_2 gibi nanoparçacıklar, özellikle 100 nm'den küçük tanecikler, düşük konsantrasyonlarda bile mekanik özellikleri iyileştirir ve şeffaf kaplamaların şeffaflığını etkilemeden çizilme önleyici özelliklerini artırır (Barna et al., 2005).

Mohs sertliği 7 olan silika nanotanecikleri (He & Kunitake, 2006), çizilme önleyici kaplamalarda sıklıkla kullanılan verimli bir takviye malzemesidir. Düşük maliyeti ve matris yapışmasını artırıcı etkisi nedeniyle sulu kolloidal silikanın, sertlik, çizilme direnci ve yapışmazlık gibi kaplama özelliklerini iyileştirdiği ve içeriği arttıkça çizilme direncini artırdığı bilinmektedir (Yedikardeş, 2016).

2.2.2.4 Yanma Geciktirici Kaplamalar

Yanma geciktirici kaplamalar, alev yayılımını yavaşlatan, duman ve toksik gaz salınımını minimize eden, ısı ve kütle transferini azaltarak aşınmaya karşı dayanıklı kaplamalardır. Ayrıca, kolayca uygulanabilmeleri de önemli bir özelliktir (Soares, Ferreira, Silva, & Rodrigues, 2024).

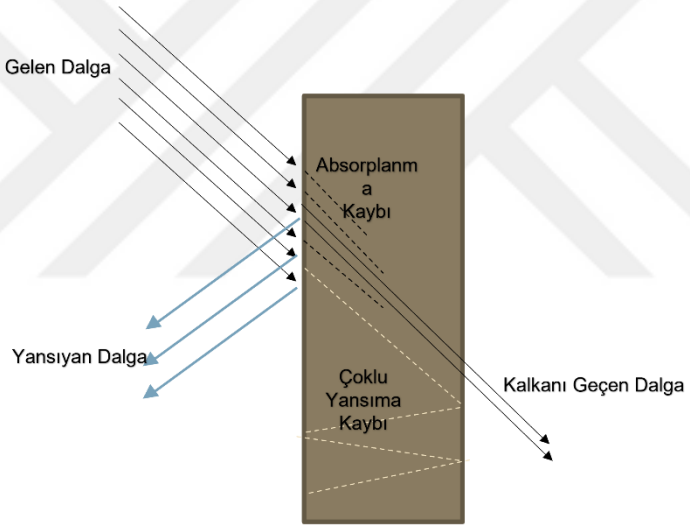
Bu kaplamalar, kimyasal ve fiziksel yollarla alev geciktirici özellik gösterir. Kimyasal olarak, radikal oluşumunu engellerken; fiziksel olarak, polimerin endotermik bozunmasını sağlayarak soğutma etkisi yaratır. Ayrıca, koruyucu bir kömür tabakası oluşturarak ısı ve kütle transferini azaltır ve yanma gazlarını seyreltir (Yücesoy, Balçik Tamer & Berber, 2023).

Yanma geciktirici kaplamalar, yapılarındaki farklılıklar nedeniyle iki gruba ayrılabilir: intümesan (şişen) kaplamalar ve non-intümesan (şişmeyen) kaplamalar. İntümesan kaplamalar, yüksek sıcaklıklarda malzemenin şişip köpürmesini sağlayarak, alevlere karşı koruyucu bir kömür tabakası oluşturur ve bu tabaka ısı yalıtımı sağlayarak fiziksel koruma sağlarlar (Mohd Sabee et al., 2022). Non-

intümesan kaplamalar ise alev geciktirici katkılar kullanarak yanmayı geciktirirler (Mariappan, 2017). Sık kullanılan yanma geciktirici katkı maddelerinden bazıları şunlardır: alüminyum trihidroksit, magnezyum karbonat, kalsiyum karbonat, çinko borat, amonyum polifosfat, melamin siyanurat, karbon nanotüpler, titanyum dioksit, çinko oksit, demir oksit, magnezyum oksit ve silika nanotanecikleri (Tawfik, 2016).

2.2.2.5 Elektromanyetik Kalkanlayıcı Kaplamalar

Elektromanyetik kalkanlama, elektromanyetik radyasyonun belirli bir bölgeden geçişini engellemek veya zayıflatmak amacıyla kullanılan bir teknolojidir. Elektromanyetik kalkanlamada, elektromanyetik dalgaların enerjisinin azaltılması için üç temel mekanizma birlikte çalışır: yansıma, emilme ve çoklu yansıma (Şekil 2.4).



Şekil 2.4 Kaplamalardaki elektromanyetik kalkanlama mekanizması

Yansıma mekanizması, gelen elektromanyetik dalgaların farklı yönlere yansıtılması yoluyla kalkanlanan bölgeye ulaşmasını engellemeyi amaçlar. Emilme mekanizması, elektromanyetik kalkanlama malzemesinin elektromanyetik dalgaları soğurarak enerjiyi ısıya dönüştürmesi prensibine dayanır. Bu mekanizmada, malzemenin iletkenliği ve elektromanyetik geçirgenliği önemli rol oynar. Çoklu yansıma mekanizması ise elektromanyetik dalgaların kalkanlama malzemesinin iç yapısında birden çok kez yansıyarak enerjisini kaybetmesini sağlar.

Elektromanyetik kalkanlama malzemeleri başlangıçta daha çok askeri ve endüstriyel uygulamalarda elektromanyetik girişimi önlemek için geliştirilmiş olup, günümüzde modern teknolojinin ilerlemesiyle birlikte tıbbi cihazlar, telekomünikasyon ekipmanları, savunma sanayi, otomotiv elektroniği ve elektronik ev eşyaları gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.2.2.6 Hidrofobik ve Süper Hidrofobik Kaplamalar

Hidrofobik yüzeyler 90°, süper hidrofobik yüzeyler, 150°'nin üzerinde su temas açısına sahip olmaları sayesinde, su damlacıklarını yüzeyden kolaylıkla uzaklaştırarak etkili bir su iticiliği sergiler. Bu özellik, yüzeylerin kir ve toz birikimini engelleyerek kendi kendini temizleme kapasitesi kazanmalarını sağlar. Islanabilirlik davranışı ise doğrudan yüzey pürüzlülüğü ve yüzey enerjisiyle ilişkilidir (Barthwal, Uniyal, & Barthwal, 2024). Bu doğrultuda, düşük yüzey enerjisine ve kontrollü yüzey pürüzlülüğüne sahip süperhidrofobik kaplamalar oluşturmak amacıyla, nano kompozit yapıdaki kaplamaların geliştirilmesi önem kazanmaktadır.

Süperhidrofobik kaplamaların uygulama potansiyeli oldukça geniştir. Bu kaplamalar; yüzeylerde buzlanmayı önleme, toz birikimini azaltma, güneş panellerinde verim düşüşünü engelleme gibi işlevsel avantajlar sağlamaktadır. Ayrıca elektronik, inşaat, havacılık ve enerji gibi çeşitli sanayi alanlarında da yaygın olarak kullanılabilmektedir (Hooda, Goyat, Pandey, Kumar, & Gupta, 2020).

Söz konusu kaplamalar; sprey kaplama, daldırma yöntemi veya fiziksel ve kimyasal biriktirme gibi farklı tekniklerle üretilebilmekte olup, üretim yöntemi seçimi kaplamanın hedeflenen uygulama alanına ve istenilen yüzey özelliklerine bağlı olarak değişkenlik göstermektedir (Huang, Guo, Lee, Chen, & Mao, 2025).

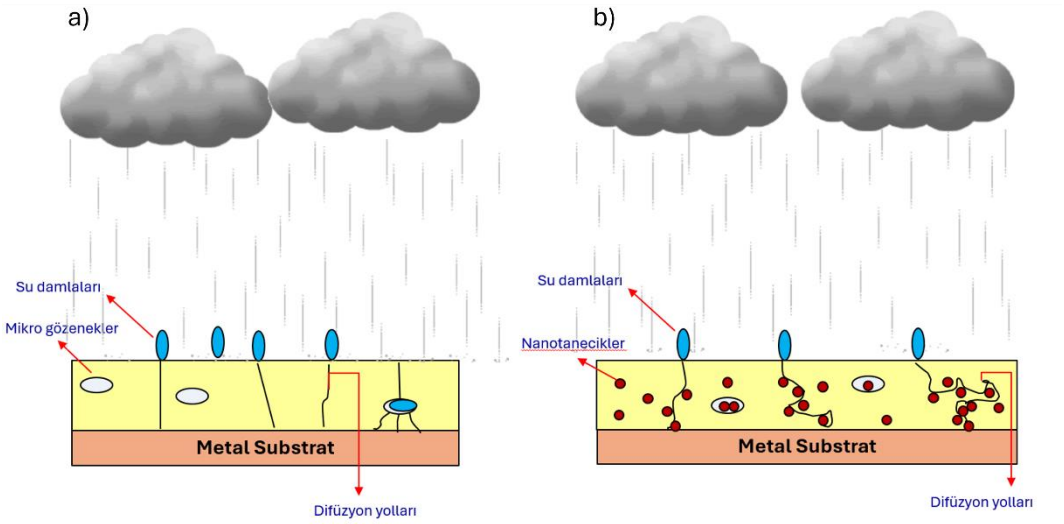
2.2.2.7 Korozyon Önleyici Kaplamalar

Korozyon, metallerin yapısal ve mekanik bütünlüğünü tehdit eden temel bir sorun olup, sanayi başta olmak üzere birçok sektörde ekonomik kayıplara yol açmaktadır. Bu sorunun önlenmesi amacıyla polimerik kaplama uygulamaları yaygın olarak tercih edilmektedir. Polimerik kaplamalar, metal substrat yüzeyini korozif ortamlardan izole ederek fiziksel bir bariyer görevi görür ve böylece yüzeye elektrolitlerin, oksijenin ve nemin ulaşmasını engeller. Özellikle epoksi, akrilik,

alkit, vinil ve poliüretan gibi reçineler, bu amaçla sıklıkla tercih edilmektedir (Özcan, Ü. E., 2019). Söz konusu reçineler, uygulama kolaylığı, düşük maliyet, yüksek yapışma kabiliyeti ve kimyasal direnç gibi avantajlar sunmaları sebebiyle endüstride geniş bir kullanım alanına sahiptir.

Ancak tüm bu avantajlarına rağmen polimerik kaplamalar birtakım dezavantajlara da sahiptir. Bu dezavantajların başında, kaplamanın kürlenme aşamasında reçine içerisindeki uçucu bileşenlerin buharlaşmasına bağlı olarak kaplama yapısında meydana gelen mikro gözenekler gelmektedir. Bu mikro gözenekler, kaplamanın bütünlüğünü zayıflatarak istenmeyen boşluklar ve difüzyon yolları oluşturur. Böylelikle su ve tuz çözeltileri gibi korozif elektrolitler bu gözenekler aracılığıyla kaplama içerisine difüzyon yoluyla ulaşabilir ve metal yüzeye ulaşarak korozyon süreçlerini başlatabilir. Bunun yanı sıra, zamanla bu gözeneklerin büyümesi ve birbiriyle birleşmesi kaplamanın mekanik dayanımını ve yüzey özelliklerini olumsuz etkileyerek çatlama, soyulma ve kabarma gibi sorunlara yol açabilir. Sonuç olarak, kaplamanın hem koruyuculuk verimi hem de kullanım ömrü önemli ölçüde azalır.

Bu olumsuzlukları gidermek ve polimerik kaplamalara korozyon önleyici ilave fonksiyonlar kazandırmak amacıyla, son yıllarda nanotanecik katkılarıyla geliştirilmiş polimer matrisli nanokompozit kaplama uygulamaları geliştirilmiştir (Ramezanzadeh et al., 2016). Nanotanecikler, kaplama içerisine homojen şekilde dağıtılarak mevcut mikro gözenekleri fiziksel olarak doldurmakta, böylece kaplama içerisinden elektrolitlerin difüzyonunu önemli ölçüde sınırlandırmaktadır (Şekil 2.5). Ayrıca nanotanecikler, kaplama boyunca labirent etkisi oluşturarak elektrolitlerin geçiş yollarını uzatmakta, karmaşıklaştırmakta ve geçiş hızlarını düşürmektedir. Böylece korozyon hücresinin oluşması için gerekli koşulların oluşumu yavaşlatılmakta veya tamamen engellenmektedir.



Şekil 2.5 a) Nanotanecik katkısı olmayan polimerik kaplamalarda mikro gözenekler ve difüzyon yolları b) Nanotanecik katkılı nanokompozit kaplamalarda mikro gözenekler ve difüzyon yolları

Nanokompozit kaplamaların geliştirilmesinde sıklıkla kullanılan nanotanecikler arasında silika, alümina, grafen oksit, titanyum dioksit esaslı nanotanecikler yer almaktadır. Her bir nanotaneciğin polimer matrise sağladığı katkılar, boyutu, şekli, yüzey özellikleri ve kaplama içerisindeki dağılım homojenliği gibi faktörlere bağlı olarak değişiklik gösterebilmektedir (Christopher et al., 2015).

2.3 Kaplama Yöntemleri

Polimerik kaplamaların hazırlanma süreçleri kadar, kaplamaların yüzeye uygulanma yöntemleri de kaplamanın koruyucu verimliliğini ve genel kalitesini doğrudan etkilemektedir. Bu nedenle, uygulanacak yüzeyin özellikleri ve çevresel koşullar dikkate alınarak doğru kaplama yönteminin seçilmesi büyük önem taşımaktadır. Kaplama uygulamalarının homojen, verimli ve sürekliliği sağlanarak gerçekleştirilmesi beklenir. Kaplama yönteminin seçiminde; kullanılan polimer veya nanokompozit kaplama malzemesinin miktarı, kaplanacak yüzeyin geometrik özellikleri, hedeflenen kaplama kalınlığı gibi uygulama amacına yönelik faktörler dikkate alınmalıdır.

2.3.1 Döndürerek Kaplama

Döndürerek kaplama, düşük viskoziteli sıvıların döner bir yüzey üzerinde merkezkaç kuvvetiyle yayılarak ince film oluşturulmasını sağlayan hızlı ve

ekonomik bir kaplama yöntemidir. Bu yöntemle, birkaç mikrondan birkaç nanometreye kadar, %1'den düşük kalınlık düzensizliğine sahip filmler üretilebilir (Larson & Rehg, 1997). Filmin kalınlığı, sıvının yoğunluğu, dönüş hızı, dönüş süresi ve sıvının viskozitesi gibi faktörlere bağlıdır (Neacşu, Nicoară, Vasile, & Vasile, 2016). Bu sayede, aynı tür kaplama malzemesinin uygulanması sırasında dönüş hızı ve dönüş süresi parametrelerinin değiştirilmesiyle, yüzeylere uygulanacak kaplamanın kalınlığı kolaylıkla kontrol edilebilir.

2.3.2 Püskürterek Kaplama

Püskürterek kaplama, kaplama çözeltisinin substrat yüzeyine püskürtme tabancaları veya nozullar yardımıyla püskürtülmesi ve homojen bir film tabakası oluşturulması esasına dayanır. Püskürtülen sıvı bir çözeltiden, süspansiyondan, emülsiyondan veya eriyikten oluşabilir ve bu yöntemle 100 mikrometreden 10 mm'ye kadar değişen kalınlıklarda kaplamalar üretilebilir (Jacquot & Pernetti, 2004).

Püskürterek kaplama metodu, farklı ve karmaşık geometrilerdeki yüzeylerin kaplanmasında kolaylık sağlarken, kaplama verimliliğinin çoğu zaman düşük olması ve çok miktarda kaplama malzemesi kullanılması dezavantajlarındandır (Boylu, 2021).

2.3.3 Daldırarak Kaplama

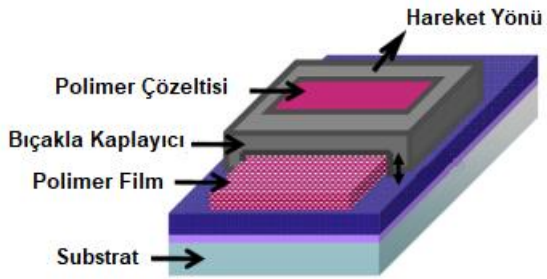
Daldırarak kaplama, film kalınlığı hassasiyeti gerektirmeyen yüzeylere kaplama sıvısı veya sıvı benzeri bir bulamacın uygulanmasıyla gerçekleştirilen bir batch tipi üretim yöntemidir. Bu süreç, beş aşamadan oluşur: daldırma, bekletme, yukarı çekme, süzülme ve buharlaşma (Scriven, 1988). Daldırma aşamasında yüzeyine kaplama uygulanacak substrat belirli bir hızla kaplama karışımına daldırılır. Bekletme aşamasında kaplama uygulanması için substrat belirli bir süre boyunca karışım içinde bekletilir. Yukarı çekme aşamasında yüzeyi kaplanmış substrat karışımdan çıkarılır, böylece substrat yüzeyinde ıslak bir sıvı film elde edilir. Süzülme aşamasında kaplamada kullanılmayan fazla sıvı substrat yüzeyinden süzülür. Son olarak buharlaşma aşamasında ise solventin ortam koşullarında buharlaşmasıyla kaplama kurutulur (Kravanja & Finšgar, 2022).

Daldırma kaplama, endüstri ve laboratuvar uygulamalarında yoğun bir şekilde tercih edilmektedir çünkü düşük maliyetli hammaddeler ve ekipmanlar kullanmayı, basit adımlarla uygulama yapmayı ve iyi kalitede sonuçlar elde etmeyi mümkün

kılar. Ancak, bu yöntemin en büyük dezavantajı, kaplama kalınlığının kontrol edilmesinin ve yüzeyin her tarafına eşit kalınlıkta dağıtılmasının zorluğudur (Neacşu, Nicoară, Vasile, & Vasile, 2016).

2.3.4 Bıçakla Kaplama

Bıçakla kaplama, Şekil 2.7'de gösterildiği gibi belirli bir miktarda kaplama malzemesinin yüzeye uygulanıp fazla kısmının film aplikatörü olarak da adlandırılan ölçüm bıçakları ile uzaklaştırılmasıyla istenilen kalınlıkta film elde edilen bir yöntemdir (Atay, 2020). Kaplama kalınlığı; çözelti konsantrasyonu, bıçak boşluğu ve kaplama uygulama hızı gibi üretim koşullarının kontrolüyle ayarlanabilmektedir (Chang et al., 2009). Bu yöntemin en büyük dezavantajı, düz olmayan yüzeylerde uygulanamamasıdır.



Şekil 2.6 Bıçakla kaplama metodu (Chang et al., 2009).

3
POLİMER NANOKOMPOZİT KAPLAMALAR

Nanoteknoloji kavramı ilk kez Richard Feynman tarafından ortaya atılmış; zamanla atom ve molekül düzeyinde malzeme işleme fikri etrafında gelişim göstermiştir. Bu alandaki önemli dönüm noktalarından biri, 1991 yılında karbon nanotüplerin keşfiyle yaşanmış ve nanoteknolojiye yönelik çalışmaların ivme kazanmasına katkı sağlamıştır (Özdemir & Kopac, 2022).

Nanomalzemeler, en az bir boyutu nanometre ölçeğinde (1–100 nm) olan ve bu küçük boyutları nedeniyle makroskobik muadillerine kıyasla farklı fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikler sergileyen yapılardır. Geniş yüzey alanları, kuantum sınırlama etkileri ve fonksiyonel yüzey özellikleri gibi özgün nitelikleri sayesinde nanomalzemeler; tıptan elektroniğe, enerji depolamadan katalize kadar birçok alanda yenilikçi uygulamalara olanak sağlamaktadır (Adul-Rasool et al., 2024).

Nanomalzemelerin üretimi, temel olarak iki yaklaşıma dayanmaktadır: top-down (yukarıdan aşağıya) ve bottom-up (aşağıdan yukarıya). Top-down yaklaşımında, kütlesel malzemeler fiziksel veya kimyasal yöntemlerle mikro ya da nano boyutlara indirilirken; bottom-up yaklaşımında ise atom veya molekül düzeyinden başlayarak yapıların kademeli olarak büyütülmesi söz konusudur.

Polimer nanokompozitler, nano katkıların polimer esaslı bir matris içinde dağılmasıyla oluşan çok fazlı malzemelerdir. Bu yapılar yalnızca bileşenlerinin kendine özgü özelliklerini değil, aynı zamanda aralarındaki morfolojik yapı ve yüzey etkileşimlerinden doğan sinerjik etkileri de yansıtır. Sonuç olarak, bu malzemeler; mekanik, termal, elektriksel ve optik özellikler açısından geleneksel malzemelere kıyasla üstün performans sergileyebilmektedir. Ayrıca, polimer

nanokompozitler, bileşenlerin tek başlarına sağlayamadığı yeni işlevsel özelliklerin geliştirilmesine de olanak tanımaktadır (Omanović-Mikličanin et al., 2020).

Bu özellikleri sayesinde polimer nanokompozitler, özellikle hafiflik ve yüksek fonksiyonel performans gerektiren sektörlerde yaygın olarak tercih edilmektedir. Havacılık endüstrisinde; yanma geciktirici uygulamalarda ve iç mekân donanımları gibi alanlarda (örneğin koltuk ve kokpit bileşenleri) nanokompozitlerin kullanımı giderek artmaktadır (Ahmad et al., 2019). Benzer biçimde, otomotiv sektöründe; ayna muhafazaları, kapı kolları, motor kapakları, manifoltlar ve emniyet kemeri kapakları gibi yapısal parçalarda nanokompozitlerin sunduğu hafiflik, mekanik dayanım ve işlevsellik gibi avantajlar ön plana çıkmaktadır. Elektronik ve enerji sistemlerinde ise bu malzemeler; gömülü kapasitörler, çok katmanlı manyetik veri depolama ortamları, pil katotları ve nano yapılı optoelektronik bileşenler gibi ileri teknolojili uygulamalarda değerlendirilmektedir.

Polimer nanokompozitlerin en işlevsel kullanım alanlarından biri de kaplama teknolojileridir. Polimerik nanokompozit kaplamalar, dış ortam koşullarının neden olduğu aşındırıcı etkilere karşı malzeme yüzeylerini korumak amacıyla geliştirilen fonksiyonel kaplama sistemleridir. Özellikle metal yüzeylerde; korozyon, çizilme ve kimyasal bozulma gibi olumsuzluklara karşı dayanıklılığı artırmaları sayesinde, bu kaplamalar yapıların servis ömrünü önemli ölçüde uzatmaktadır (Ghosh, 2006). Düşük maliyetli, uzun ömürlü ve çevre dostu özellikleriyle endüstriyel ölçekte yaygın olarak tercih edilmektedirler. Karbon nanotüpler, grafen gibi nanoyapılar çeşitli nanotaneciklerin polimer matris içerisine entegre edilmesiyle, kaplamaların mekanik dayanımı, yüzey sertliği ve aşınma direnci önemli ölçüde geliştirilebilmektedir. Bu tür özellikler, yüksek basınç, sürtünme ve darbe gibi zorlu çevresel koşullar altında çalışan mühendislik yapılarında güvenli ve dayanıklı çözümler sunmaktadır (Vinodhini et al., 2025).

Polimer nanokompozit kaplamaların üretiminde üç temel yöntem öne çıkmaktadır: karıştırma (eritme veya çözelti temelli), yerinde polimerizasyon ve yerinde parçacık oluşumu. Karıştırma yöntemi, basit yapısı ve yüksek ölçeklenebilirliği nedeniyle yaygın olarak tercih edilse de, yüksek işlem sıcaklıkları ve nanomalzemelerin kümeleşme eğilimi nedeniyle homojen dağılımın sağlanması zor olabilmektedir. Bu dezavantajlar, yüzey aktif maddelerin kullanımı, kimyasal yüzey modifikasyonları ve polimer graftlama gibi yöntemlerle giderilebilmektedir.

Yerinde polimerizasyon ve sol-jel gibi gelişmiş teknikler ise nanoparçacıkların polimer matris içinde daha kararlı ve homojen bir şekilde dağılmasını sağlayarak kaplama performansını artırmaktadır (Peng et al., 2020).

Polimer nanokompozit kaplamalar, çeşitli sektörlerde hem koruyucu hem de işlevsel özellikleriyle faydalanılan malzemelerdir. Otomotiv endüstrisinde, çizilme önleyici kaplamalar araç yüzeylerinin çevresel etkilerden korunmasını sağlarken; aynı zamanda uzun ömürlü, bakım gereksinimi düşük yüzey çözümleri sunmaktadır. Denizcilik alanında, tuzlu suyun neden olduğu korozyonun ve biyolojik kirlenmenin önlenmesinde kullanılan nanokompozit kaplamalar, gemi gövdelerinin dayanıklılığını artırmakta ve bakım maliyetlerini düşürmektedir (Selim et al., 2020). Benzer şekilde, savunma sanayinde radar soğurucu ve korozyon direnci yüksek kaplamalar, askeri araçlara çevresel zorluklara karşı üstün dayanım kazandırmakta ve stratejik avantaj sağlamaktadır.

Elektronik sektöründe kullanılan nanokompozit kaplamalar, elektromanyetik girişim engelleme özellikleri sayesinde elektronik devrelerin dış sinyallere karşı korunmasını sağlayarak cihazların güvenilirliğini ve performansını artırmaktadır. Biyomedikal uygulamalarda ise, özellikle antibakteriyel özellik taşıyan nanokompozit kaplamalar, implant ve tıbbi cihaz yüzeylerinin enfeksiyonlara karşı korunmasına katkı sağlamakta; biyolojik ortamlarda uzun süreli işlevsellik ve biyouyumluluk sunmaktadır (Guo et al., 2013).

Ambalaj sektöründe, özellikle gıda ambalajlarında tercih edilen polimer nanokompozit kaplamalar; yalnızca mekanik dayanımı artırmakla kalmayıp, aynı zamanda nem ve gaz geçirgenliğini azaltan üstün bariyer özellikleriyle ürünlerin raf ömrünü uzatmaktadır. Hafif yapıları taşımada enerji verimliliği sağlarken, şeffaflıkları sayesinde ambalajın estetik görünümünü de korumaktadır (Hassan et al., 2021). Polimer matris içinde nano katkıların homojen dağılımı, moleküllerin geçişini zorlaştıran dolambaçlı difüzyon yolları oluşturarak geçirgenliği azaltmakta ve kaplamanın sızdırmazlık özelliklerini güçlendirmektedir.

Tüm bu uygulama alanlarında, polimer nanokompozit kaplamalar yalnızca çevresel ve mekanik etkilere karşı direnç sağlamakla sınırlı kalmamakta; aynı zamanda bakım gereksinimlerini azaltarak sistem düzeyinde ekonomik sürdürülebilirlik sunmaktadır (Vinodhini et al., 2025; Hassan et al., 2021).

Polimer nanokompozit kaplamalar, düşük oranlarda nano katkı malzemesi ilavesiyle bile mekanik dayanım, termal stabilite, bariyer özellikleri ve aşınma direnci gibi kaplama özelliklerini önemli ölçüde geliştirebilmektedir. Ancak bu avantajlarına rağmen bazı sınırlayıcı faktörler de söz konusudur. Nano katkıların polimer matris içerisinde homojen şekilde dağılması oldukça karmaşık bir süreçtir ve bu durum, elde edilmek istenen performans artışını olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Ayrıca, nano boyutlu dolgu malzemelerinin büyük ölçekli üretimi hâlen yüksek maliyetli olup, endüstriyel ölçekte yaygın kullanımını sınırlamaktadır. Bununla birlikte, bazı nano katkıların çevre ve insan sağlığı üzerindeki potansiyel olumsuz etkileri, bu malzemelerin güvenli kullanımına ilişkin kaygıları da beraberinde getirmektedir.

3.1 Nano Katkılar

Polimer nanokompozit kaplamalara katılan nano katkılar, nanometre ölçeğindeki boyut sayılarına göre 0 boyutlu, 1 boyutlu, 2 boyutlu ve 3 boyutlu nano yapılar olmak üzere dört temel grupta sınıflandırılır (Adul-Rasool et al., 2024).

3.1.1 0 Boyutlu Katkılar

0 boyutlu nanomalzemeler, tüm boyutları nanometre ölçeğinde olan ve her üç uzay boyutunda da kuantum sınırlamasına sahip malzemelerdir. Bu tür malzemelerin boyutları 1 ila 100 nanometre arasında değişir. Kuantum noktaları, fullerenler ve nanotanecikler 0 boyutlu nanomalzemelere örnek olarak verilebilir. (Mekuye & Abera, 2023). Nanotaneciklerin metalik, seramik, polimerik veya kompozit yapılarda üretilebilmesi ve düşük maliyetli yöntemlerle sentezlenebilmesi, bu malzemelerin diğer 0 boyutlu nanomalzemelere kıyasla daha sık tercih edilmesine neden olmaktadır.

Nanotaneciklerinin oluşumu ve büyümesi; çözeltideki monomerlerin birikimi, çekirdeklenme ve çekirdeklerin büyümesi gibi birbirini takip eden çok aşamalı süreçleri içerir. Bu süreçler hem kinetik hem de termodinamik denge koşullarına bağlı olarak gelişir. Literatürde, bu mekanizmaları açıklamak amacıyla iki temel teorik modelden sıklıkla yararlanılmaktadır: LaMer Teoremi ve Klasik Çekirdeklenme Teorisi.

3.1.1.1 LaMer Teoremi

1953 yılında LaMer ve arkadaşları, nanotanecik oluşumunun çekirdeklenme ve çekirdek büyümesi süreçlerini inceledikleri önemli bir çalışma yayımlamışlardır (Whitehead, Özkar, & Finke, 2019). LaMer tarafından ortaya konulan modele göre, nanotanecik oluşumu atom ve moleküllerle başlamakta, bu yapıların oluşturduğu kümeler aracılığıyla ilerlemekte ve nihayetinde nanotaneciklerin oluşumu ile sonuçlanmaktadır. LaMer ve çalışma arkadaşları, bu süreci termodinamik yasalar çerçevesinde ele alarak bir model geliştirmişlerdir. LaMer modeli, nanotaneciklerin oluşum sürecini beş temel aşamada açıklamaktadır (Şekil 3.1): başlangıç, aşırı doygunluk, çekirdeklenme, çekirdek büyümesi ve tamamlanma (Whitehead, Özkar, & Finke, 2019).

Başlangıç aşamasında çözeltide bulunan öncül maddelerin reaksiyonu sonucu çözeltideki monomer miktarı ve konsantrasyonunu arttırmaya başlarlar.

Aşırı doygunluk aşamasında, çözeltideki monomer konsantrasyonu kritik seviyeye ulaşarak sistemin doygun hale gelmesine neden olur.

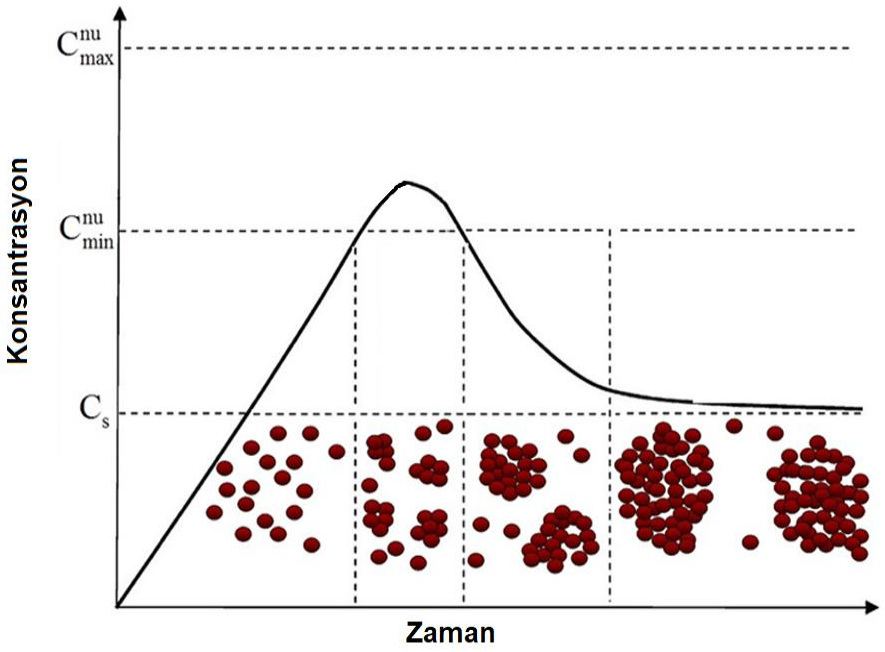
Çekirdeklenme aşaması bu kritik konsantrasyonun aşılmasıyla birlikte başlar ve çözeltide ani bir şekilde çok sayıda çekirdek oluşur. Bu çekirdekler mevcut reaksiyon koşullarında elde edilebileceği en küçük taneciklerdir.

Çekirdek büyümesi aşamasında, çözeltide kalan serbest monomerler mevcut çekirdeklerin üzerine adsorbe olarak çekirdeklerin büyümesini sağlar. Bu büyüme süreci, Ostwald olgunlaşması mekanizmasıyla açıklanmaktadır (Vreeland et al., 2015).

Ostwald olgunlaşması**,** tanecik büyümesinin sistem içerisinde dağılmış çok sayıda küçük çökelti ile başladığını ifade eden bir büyüme mekanizmasıdır. Küçük çökeltiler, aşırı doygunluk evresinin ardından çözelti konsantrasyonundaki hızlı azalma nedeniyle farklı noktalarda çekirdeklenir; bu durum kinetik açıdan sürecin hızlanmasına olanak tanır. Ancak küçük boyutlu çökeltilerin yüzey/hacim oranları yüksektir ve termodinamik açıdan kararsızlardır (Eren, 2015). Zamanla, reaksiyonun termodinamik dengeleri ile belirlenen kritik yarıçaptan ($r_{kritik)}$ küçük yarıçapa sahip çökeltiler çözünerek, büyük çökeltilerin büyümesini destekleyerek sistemin daha kararlı bir enerji durumuna ulaşmasını sağlarlar (Dagtepe ve Chikan,

2010). Çekirdek büyümesi kritik yarıçaptan küçük yarıçapa sahip parçacıkların çözünmesi ve büyük parçacıkların büyümesi şeklinde ilerlemeye devam eder.

Tamamlanma aşamasında ise, çözeltideki aktif monomer konsantrasyonunun azalmasıyla birlikte büyüme süreci yavaşlar ve sistem termodinamik olarak dengelenmiş bir yapıya ulaşır.

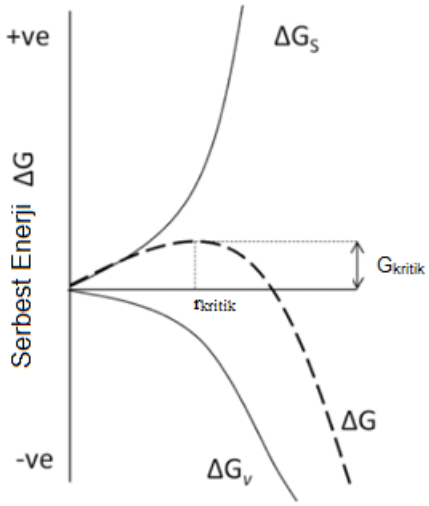


Şekil 3.1 LaMer tanecik büyüme diyagramı (Arshadi, Moghaddam, & Eskandarian, 2014).

3.1.1.2 Klasik Çekirdeklenme Teorisi

Klasik çekirdeklenme teorisi, çekirdeklenme sürecini açıklayan en yaygın teoridir.

Teoriye göre, metastabil fazdaki yoğunluk dalgalanmaları sonucu pre-nükleasyon kümeleri oluşur. Bu kümeler, kritik büyüklüğe ulaşana dek sürekli olarak oluşur ve dağılır. Kritik büyüklüğe ulaşan kümeler ise kararlı hale gelir ve büyüyerek kristal çekirdeklerine dönüşür **(**Erdemir, Lee ve Myerson, 2019).



Şekil 3.2 Çekirdeklenme için serbest enerji diyagramı (Maclean, Mahiddine, & Thanh, 2014).

Bir çekirdeğin toplam serbest enerjisi (Denklem 3.1), yüzey enerjisi ile hacim serbest enerjisinin toplamıdır (Şekil 3.2):

$$\Delta G = 4\Pi r^2\gamma + \frac{4}{3}\Pi r^3 \Delta G_v = \Delta G_s + \Delta G_v \qquad (3.1)$$

ΔG: Küme oluşumu için gerekli serbest enerji

ΔG_s: Yüzey oluşumu için gerekli serbest enerji dönüşümü

ΔG_v : Faz dönüşümü için gerekli hacim serbest enerji dönüşümü

k_B : Boltzmann sabiti

S: Çözeltinin süpersatürasyonu

r_{kritik}: Kritik çekirdek yarıçapı

γ: yüzey gerilimi

S: Doygunluk (Süpersatürasyon)

ΔG_v değerinin doygunluk oranına bağlı olarak fonksiyonu şu şekildedir (Denklem 3.2):

$$\Delta G_v = -k_B T\, ln(S) \qquad (3.2)$$

Bu enerjiye bağlı olarak kritik bir yarıçap (r_{kritik})ve kritik serbest enerji (ΔG_{kritik})tespit edilir (Denklem 3.3). Çekirdek bu kritik değerlerin üstüne çıkarsa kararlı hale gelir (Maclean, Mahiddine, & Thanh, 2014):

$$r_{kritik} = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v} = \frac{2\gamma}{k_B T\, ln(s)} \tag{3.3}$$

Birim zaman ve birim hacim başına oluşan çekirdek sayısını ifade eden dengelenmiş çekirdeklenme hızı Arrhenius denklemiyle verilir (Denklem 3.4):

$$B_0 = A\, exp\left(-\frac{\Delta G_k}{k_B T}\right) \tag{3.4}$$

Denklem üzerinde ΔG_{kritik} değeri yerine konursa (Denklem 3.5):

$$B_0 = A\, exp\left(-\frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3k_B^3 T^3 (ln\, S)^2}\right) \tag{3.5}$$

denklemi elde edilir.

B_0 : Çekirdeklenme hızı

A : Ön eksponansiyel faktör

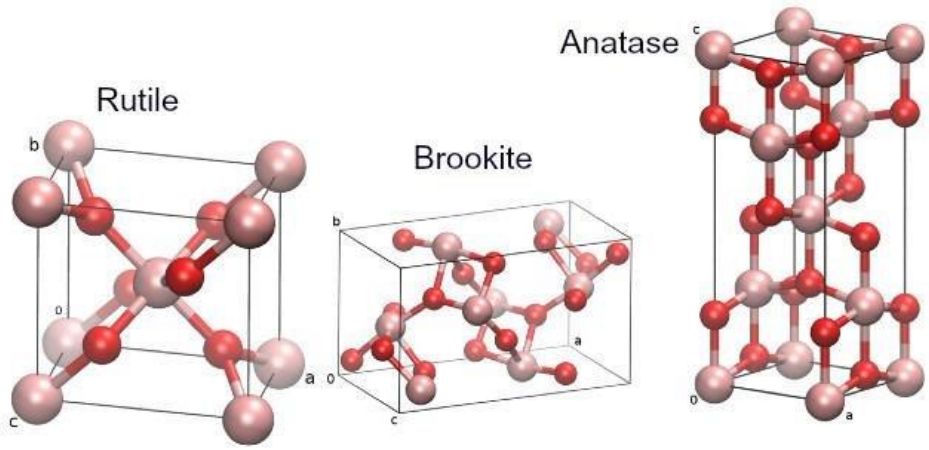
V: Parçacık hacmi

Buradan, çekirdeklenme hızını etkileyen ana faktörlerin doygunluk, sıcaklık ve yüzey enerjisi olduğu, doygunluk ve sıcaklık arttıkça çekirdeklenme hızının arttığı, yüzey enerjisi arttıkça azaldığı görülmektedir **(**Erdemir, Lee ve Myerson, 2019).

Nanotanecikler yapılarına göre organik ve inorganik nanotanecikler olmak üzere ikiye ayrılır. Organik nanotaneciklere lipid, protein ve karbonhidrat bazlı nanotanecikler ve polimerik (kitosan, PLA gibi) nanotanecikler örnek verilebilir. İnorganik nanotanecikler ise seramik, yarı iletken ve manyetik nanotanecikler olarak sınıflandırılıp seramik nanotaneciklere silika ve titanyum dioksit, yarı iletken nanotaneciklere çinko oksit ve manyetik nanotaneciklere demir oksit, altın ve gümüş nanotanecikleri örnek verilebilir. (Eker et al., 2024; Chandoliya et al., 2024)

3.1.1.3 Titanyum Dioksit

Titanyum dioksit (TiO_2), geniş bant aralığına sahip bir yarıiletken olması, kimyasal kararlılığı, düşük maliyeti ve çevre dostu yapısı sayesinde fotokatalitik uygulamalarda en çok araştırılan metal oksitlerden biridir. TiO_2, doğada üç ana kristal fazda bulunur: anatase, rutil ve brookite (Şekil 3.3). Anatase ve rutil fazları tetragonal kristal sistemine sahipken, brookite ortorombik bir yapıya sahiptir. Rutil fazı termodinamik olarak en kararlı form olmakla birlikte, düşük sıcaklıklarda sentezlenen titanyum dioksit genellikle anatase yapısında elde edilmektedir. Brookite fazı ise daha karmaşık kristal yapısına sahip bir diğer titanyum dioksit fazıdır (Gupta & Tripathi, 2011). Titanyum dioksit nanotanecikleri genellikle anatase fazında bulunmaktadır.



Şekil 3.3 Titanyum dioksitin polimorfları (Janzeer, 2013)

Optik, kimyasal ve fotokatalitik özellikleriyle dikkat çeken titanyum dioksit nanotanecikleri, çok sayıda endüstriyel ve teknolojik uygulama alanında katkı malzemesi olarak değerlendirilmektedir. Yüksek kırılma indisi ($n \approx 2.4$) sayesinde özellikle boya endüstrisinde önemli bir yer edinmiş olup, küresel üretiminin yaklaşık %60'ı bu alanda kullanılmaktadır (Theivasanthi, 2017; Ghareeb et al., 2024). 3.4 eV'luk geniş bant aralığına sahip olması, bu malzemeyi optoelektronik alanında yarıiletken olarak kullanılabilir kılarken; sensör ve elektronik cihaz üretimi için de yapısal olarak özelleştirilebilmektedir (Ghareeb et al., 2024; (Landmann, Rauls, & Schmidt, 2012)).

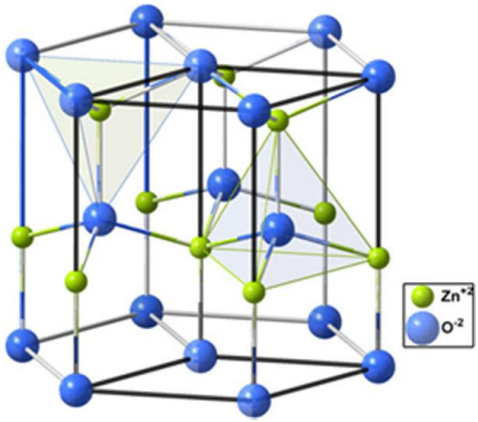
Titanyum dioksit nanoparçacıkları, UV ışığını filtreleme özellikleri ve antimikrobiyal etkileri sayesinde boya, cam ve çimento yüzeylerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Fotokatalitik yapıları aracılığıyla organik kirleticileri, uçucu bileşenleri ve mikroorganizmaları ayrıştırarak çevresel temizlik işlevi görürler. Ayrıca hidrofilik yüzey özellikleri sayesinde kendi kendini temizleyebilen kaplamalar oluşturabilirler. Geleneksel çimentolara eklendiklerinde ise bu yapıların fotokatalitik performansını artırma potansiyeline sahiptirler (Theivasanthi, 2017).

Bununla birlikte, titanyum dioksit nanoparçacıkları antibakteriyel ve antimikrobiyel özelliklerinden dolayı kozmetik ürünlerde (diş macunu, güneş kremi, tıraş kremi, şampuan, saç kremi vb.) yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, gıda katkı maddesi olarak da değerlendirilen Titanyum dioksit, yiyeceklerin tat, renk ve parlaklık özelliklerini geliştirmek amacıyla çeşitli ürünlere eklenmektedir (Chandoliya et al., 2024; Theivasanthi, 2017). Su arıtımında ise fotokatalizör işlevi görerek zararlı bileşenlerin ayrıştırılmasına katkı sağlamaktadır.

3.1.1.4 Çinko Oksit

Çinko oksit (ZnO), beyaz, kokusuz, inorganik bir metal oksittir. Nanotanecik formu, fiziksel ve kimyasal özelliklerini geliştirerek onu nanoteknoloji için değerli kılar. Genellikle altıgen wurtzite kristal yapısında bulunur; bu yapı çinko oksite piezoelektrik ve yarı iletkenlik gibi fonksiyonel özellikler kazandırır (Şekil 3.4). Bu nedenle ZnO, yarı iletken özellikleri sayesinde elektronik, optoelektronik cihazlar, fotokataliz ve sensör teknolojileri gibi alanlarda geniş bir kullanım yelpazesine sahiptir; biyouyumlu yapısı ve düşük toksisite potansiyeliyle ise özellikle biyotıp

ve kozmetik uygulamalarında ön plana çıkmaktadır (Dey et al., 2025; Singh, Das, & Sil, 2020).



Şekil 3.4 Altıgen wurtzite yapısında çinko oksit kafesi (Bhuiyan & Mamur, 2021).

3.1.1.5 Demir Oksit

Demir oksitler, farklı kristal fazlarda doğada bulunabilen ve kristal yapılarının karakterine bağlı olarak belirgin farklılıklar gösteren fiziksel, kimyasal ve manyetik özellikleriyle dikkat çeken önemli inorganik bileşiklerdir. Bu bileşiklerin en yaygın polimorfları arasında hematit (α-Fe_2O_3), manyetit (Fe_3O_4) ve maghemit (γ-Fe_2O_3) yer almakta olup, söz konusu fazlar doğada doğal olarak oluşmaktadır. Buna karşılık, beta (β-Fe_2O_3) ve epsilon (ε-Fe_2O_3) gibi metastabil fazlar ise yalnızca kontrollü laboratuvar koşullarında sentezlenebilen yapılardır (Campos et al., 2015). Farklı fazların kristal örgüleri kadar manyetik davranışları da önemli ölçüde çeşitlilik göstermektedir. Örneğin, manyetit ve maghemit fazları, düşük boyutlara indirgendiklerinde sergiledikleri süperparamanyetik özellikler sayesinde biyomedikal uygulamalar açısından öne çıkmaktadır. Buna karşın, çevresel koşullar altında en kararlı yapı olan hematit fazı ise zayıf antiferromanyetik davranış sergilemektedir (Campos et al., 2015).

Demir oksit nanotaneciklerinin yapısal ve fonksiyonel özelliklerinin doğrudan sentez yöntemine bağlı olarak şekillenmesi, bu malzemelerin üretim sürecini oldukça hassas hâle getirmektedir. Sentez yöntemine bağlı olarak elde edilen taneciklerin boyutu, şekli, kristal faz dağılımı ve yüzey fonksiyonelliği değişiklik göstermektedir. Literatürde yaygın olarak kullanılan sentez teknikleri arasında hidrotermal yöntemler, ko-çöktürme, mikroemülsiyon, elektrosprey, sonokimyasal

ve elektrokimyasal süreçler yer almakta; bunun yanı sıra mikrodalga destekli sentez, aerosol ve buhar fazı teknikleri ile atmosfer basıncında çalışan mikroplazma sistemleri de sıklıkla tercih edilmektedir. Son yıllarda ise özellikle çevreye duyarlı üretim teknikleri çerçevesinde yeşil sentez yaklaşımlarına yönelim artmıştır (Baabu et al., 2023).

Sentezlenen demir oksit nanotanecikleri, sahip oldukları üstün fizikokimyasal özellikler sayesinde çok çeşitli teknolojik uygulama alanlarında değerlendirilmektedir. Bu nanotaneciklerin süperparamanyetik özellik sergileyen fazlarının varlığı, onları biyomedikal alanda özellikle cazip kılmaktadır. Nitekim bu fazlar, hedefe yönelik ilaç taşıma, manyetik rezonans görüntüleme (MRI), hipertermiye dayalı kanser tedavisi, kök hücre işaretleme ve doku mühendisliği gibi uygulamalarda etkin biçimde kullanılmaktadır (Salehirozveh, Dehghani ve Mijakovic, 2024).

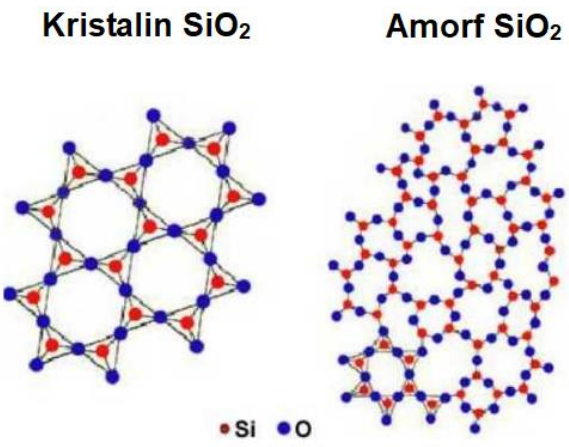
Biyomedikal uygulamaların yanı sıra, demir oksitlerin paramanyetik ve ferromanyetik özellikleri elektromanyetik dalgaların soğurulması ve kalkanlanmasına yönelik teknolojilerde de değerlendirilmektedir. Bu doğrultuda, radar absorbe edici boyalar ile elektromanyetik girişim (EMI) engelleyici malzemelerin geliştirilmesinde söz konusu fazların katkıları önemli rol oynamaktadır (Ogbezode et al., 2023; Pratap et al., 2021).

Tüm bunlara ek olarak, demir oksit nanoparçacıkları çevre teknolojileri açısından da yüksek potansiyel taşımaktadır. Yüzey alanlarının genişliği, kimyasal stabiliteleri ve yüzeylerinde bulunan fonksiyonel gruplar sayesinde bu nanomalzemeler; ağır metal iyonlarının giderimi, boyar maddeler ve organik kirleticilerin katalitik ya da fotokatalitik bozunumu ve toksik bileşiklerin uzaklaştırılması gibi temel çevresel problemlerin çözümünde etkin şekilde değerlendirilmektedir. Bu özellikleri sayesinde demir oksit nanotanecikleri, sürdürülebilir çevre teknolojilerinin geliştirilmesine katkı sağlayan fonksiyonel malzemeler arasında yer almaktadır (Baabu et al., 2023).

3.1.1.6 Silika

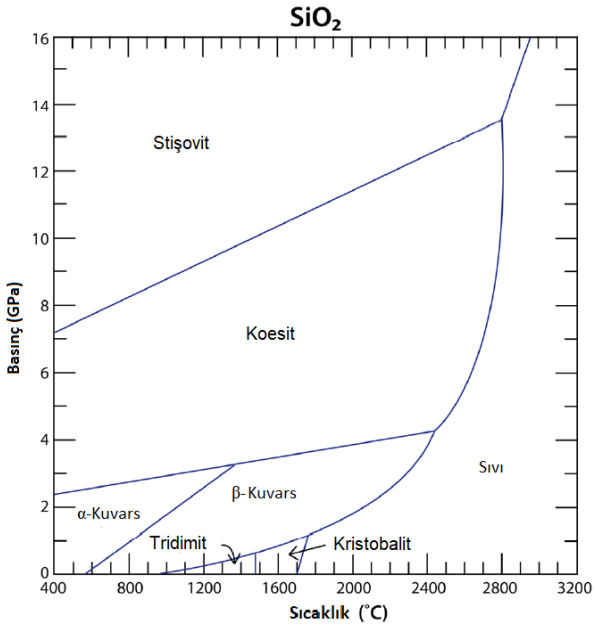
Silika doğada genellikle kuvars ve kum formunda bulunan, çok sayıda kristalin ve amorf yapıya sahip bir bileşiktir. Kristalin silika, silisyum atomlarının dört oksijen

atomu ile bağlandığı düzenli bir yapıya sahiptir. Bu yapı, her oksijenin iki silisyum atomuna bağlanarak Si–O–Si bağlantıları oluşturduğu tetrahedral bir ağdan meydana gelir. Bu tetrahedral yapı, silikanın temel yapı taşıdır ve bu yapı taşlarının düzenlenişi, silikanın kristal veya amorf özellikler gösterip göstermediğini belirler. Silika birimleri düzgün dizildiğinde kristalin silika yapısı oluşur, düzensiz dizildiğinde ise amorf silika yapısı ortaya çıkar (Şekil 3.5) (McLean & Yarovsky, 2024).



Şekil 3.5 Kristalin ve amorf silikanın yapısı (Boussaa et al., 2016).

Kristalin silika atmosfer basıncında her birinin düşük (α) ve yüksek (β) sıcaklık formları olan kuvars, kristobalit ve tridimit olmak üzere üç farklı polimorf yapıda bulunur (Di Febo et al., 2020). Bu yapıların haricinde, stişovit ve koesit adlı yüksek basınç polimorfları da bulunmaktadır (Feya et al., 2018). Silikanın polimorf yapılarının faz diyagramı Şekil 3.6'da verilmiştir. Bu polimorf yapıların her biri farklı yapısal ve mekanik özelliklere sahiptir. Tablo 3.1'de kristalin silikanın polimorf yapılarının farklı yapısal ve mekanik özelliklerinin bazıları verilmiştir.



Şekil 3.6 Kristalin silikanın polimorf yapıları faz diyagramı (Jovanovski, Šijakova-Ivanova, Boev, Boev, & Makreski, 2022)

Tablo 3.1 Kristalin silika polimorflarının kristal yapıları, yoğunlukları, elastisite modülleri (E), kayma modülleri (G) ve Poisson oranları (*ν*)

Silika Polimorfu	α-Kuvars	β-Kuvars	α-Kristobalit	β-Kristobalit	α-Tridimit	β-Tridimit	Koesit	Stişovit	Referans
Kristal Yapısı	Hekza-gonal	Hekza-gonal	Tetra-gonal	Tetra-gonal	Orto-rombik	Hekza-gonal	Mono-klinik	Tetra-gonal	(Chen et al., 2023).
Yoğunluk (g/cm^3)	2.65	2.53	2.32	2.20	2.26	2.22	3.0	4.3	(Pabst & Gregorová, 2013).
E (GPa)	95.6	99.1	65.2	62.3	58.1	52.8	94	536.2	(Pabst & Gregorová, 2013), (Kulik et al., 2018)
G (GPa)	44.1	41.5	39.1	32.6	28.8	26.7	60.2	220.3	(Pabst & Gregorová, 2013), (Kulik et al., 2018)
ν	0.084	0.194	0.166	0.044	0.009	0.011	-	0.217	(Pabst & Gregorová, 2013).

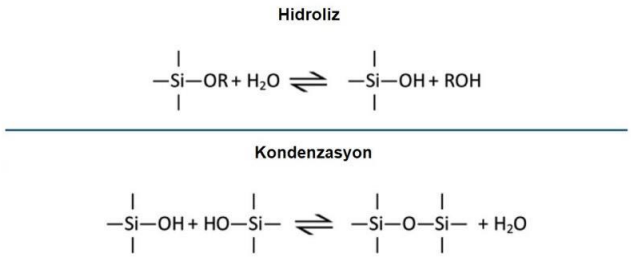
Amorf silika doğada kendiliğinden bulunabilir olmakla birlikte sentetik olarak da elde edilebilmektedir. Sentetik amorf silikalar kuvarsın 1700 °C üzeri bir sıcaklıkta ergitilmesiyle elde edilen cam silika ile mikro ve nano silika olmak üzere iki ana kategoride sınıflandırılır (Waddell & Evans, 2000). Cam silika cam üretiminde ham madde olarak kullanılırken nano boyuttaki amorf silika, yüksek yüzey alanı ve gözenekliliği sayesinde ilaç taşıma sistemleri, biyosensörler ve katalizör destekleri gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Sharma & Jha, 2020). Ayrıca düşük yoğunluğu, yüksek termal ve mekanik kararlılığı ve kimyasal stabilitesi nedeniyle, kataliz, ilaç taşıma, kimyasal sensörler, mikro-reaktörler ve biyolojik görüntüleme gibi birçok biyomedikal uygulama alanında da önemli bir yer tutmaktadır (Verma et al., 2018). Mohs ölçeğine göre 7 sertlik derecesiyle oldukça sert bir malzeme olan silika nanotanecikleri çizilme ve aşınmaya dirençli kaplama uygulamalarında, korozyon önleyici kaplamalarda, hidrofobik kaplamlarda, UV dirençli kaplamalarda kullanılmaktadır. Ayrıca, polimer matrisli nanokompozitlere katıldığında, silika nanotaneciklerinin kompozitlerin fiziksel, mekanik ve optik özelliklerini geliştirdiği görülmektedir (Gharieh et al., 2019).

Silika nanotaneciklerinin sentezi için alev püskürtmeli piroliz (FSP), kimyasal buhar biriktirme (CVD), mikroemülsiyon ve sol-jel yöntemi gibi yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin arasından reaksiyon parametrelerininin kontrolü ile nanotanecik morfolojisi, tanecik boyutu ve diğer özelliklerinin optimize edilmesini mümkün kılan sol-jel yöntemi çokça tercih edilmektedir (Saha et al., 2024). Bir sol-jel yöntemi olan Stöber Tekniği ile tanecik boyutu 100 nm'nin altında monodispers amorf silika nanotanecikleri elde edilebilmektedir. Stöber Tekniği'nin teorik temelini LaMer Teoremi ve Klasik Çekirdeklenme Teorisi oluşturur. Stöber Tekniği'nde tanecik oluşumu, LaMer modeline uygun olarak aşırı doygunluk, ani çekirdeklenme ve kontrollü büyüme evreleriyle gerçekleşirken; Klasik Çekirdeklenme Teorisi, bu süreçte kritik çekirdek boyutu, serbest enerji değişimleri ve çekirdeklenme kinetiğinin anlaşılmasına katkı sağlar. Silika nanotanecik sentezinde yaygın olarak tercih edilen Stöber Tekniği, tanecik boyutunun kontrolünü mümkün kılan etkili ve tekrarlanabilir bir yöntemdir (Greasley et al., 2016). Bu yöntemde, silika kaynağı olarak kullanılan tetraetil ortosilikat (TEOS), belirli koşullar altında hidroliz ve ardından gelen kondenzasyon polimerleşmesi olmak üzere iki aşamadan geçerek silika taneciklerine dönüşür

(Şekil 3.7) (Stöber et al., 1968). Stöber Tekniği ile gerçekleştirilen silika sentezinde; TEOS konsantrasyonu, su ve alkali miktarı gibi parametreler, elde edilen silika taneciklerinin boyutunu doğrudan etkiler (Bogush et al., 1988). Deney sıcaklığının artması tanecik boyutunun küçülmesine neden olurken, TEOS, su ve alkali konsantrasyonlarının artırılması ise tanecik boyutunun büyümesine yol açmaktadır (da Silva & dos Santos, 2023).

Hidroliz aşamasında, çözelti içerisinde bulunan su, TEOS'un moleküler yapısındaki alkoksi gruplarını ($-OC_2H_5$) hidroksil gruplarına ($-OH$) dönüştürür. Bu reaksiyon sonucunda orto silisik asit ($Si(OH)_4$) oluşur (Hyde, Seyfaee, Neville, & Moreno-Atanasio, 2016). Aynı zamanda, TEOS su ile parçalanarak $Si(OC_2H_5OH)_3$ ve C_2H_5OH gibi ara ürünler de elde edilebilir.

İkinci aşama olan kondenzasyon polimerleşmesinde, oluşan silanol grupları (Si–OH), ortamda bulunan bazik katalizör etkisiyle birbiriyle etkileşerek katı fazda silika çekirdeklerini oluşturur. Bu polimerleşme iki farklı mekanizma üzerinden ilerleyebilir: silanol-silanol kondenzasyonu ve silanol-alkoksi kondenzasyonu. Silanol-silanol kondenzasyonunda iki Si–OH grubunun tepkimesiyle Si–O–Si bağları oluşur ve yan ürün olarak su açığa çıkar. Silanol-alkoksi kondenzasyonunda ise bir Si–OH grubu ile bir $Si–OC_2H_5$ grubunun tepkimesi sonucu yine Si–O–Si bağı oluşur ve yan ürün olarak etanol (C_2H_5OH) elde edilir.

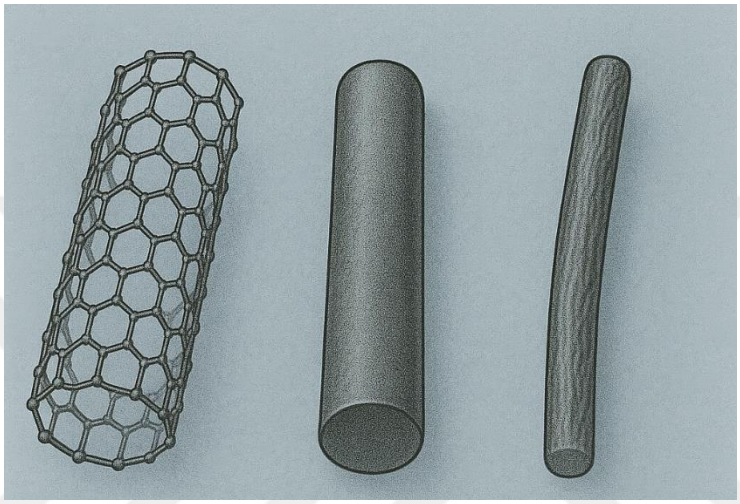


Şekil 3.7 TEOS'tan silika eldesinde gerçekleşen reaksiyonlar (Hyde et al., 2016)

Bu mekanizmalar sayesinde Stöber Tekniği, kontrollü ve tekrarlanabilir silika nanotaneciği sentezi için tercih edilen bir yöntem haline gelmiştir.

3.1.2 1 Boyutlu Nano Katkılar

1 boyutlu nano katkılar, yalnızca bir boyutu nano skaladan büyük olan yapılardır. Nanotüpler, nanofiberler ve nanorodlar (Şekil 3.8) gibi örneklerle temsil edilen bu yapılar, farklı kristalin yapılarda ve çeşitli kimyasal bileşimlerde olabilir. Metal, seramik ya da polimer esaslı olabilen 1 boyutlu nanomalzemeler, genellikle uzun ve ince formda olup çeşitli teknolojik uygulamalarda kullanılmaktadır (Mekuye & Abera, 2023)..



Şekil 3.8 1 boyutlu nano yapılar (Soldan sağa: karbon nanotüp, nanorod, nanofiber)

3.1.2.1 Karbon Nanotüpler

Karbon nanotüpler, sp^2 hibritleşmiş karbon atomlarının silindirik bir geometri içerisinde düzenlenmesiyle oluşan tek boyutlu karbon allotroplarıdır. Bu yapılar, karbonun özel kristal yapısı sayesinde benzersiz fiziksel ve kimyasal özellikler sergiler. En basit karbon nanotüp formu olan tek duvarlı karbon nanotüpler, tek bir grafen tabakasının silindirik şekilde kıvrılmasıyla meydana gelir. Tek duvarlı karbon nanotüplerin çapı genellikle 0.4 ila 2 nanometre arasında değişirken, çok duvarlı karbon nanotüpler daha büyük çaplara sahip olup, genellikle onlarca nanometreyi bulabilmektedir (Hughes et al., 2024).

Karbon nanotüpler, çelikten 1000 kat daha güçlü ve aynı zamanda 6 kat hafif olmalarının yanı sıra bakırdan daha iyi ısı ve elektrik iletkenliğine sahiptir. Beton ve çimento gibi yapı malzemelerini güçlendirmede, iletken tel alternatifi olarak, tıpta tümör hedefleme, leke tutmaz kumaşlar, spor ekipmanları, kurşun geçirmez

yelekler ve güneş panelleri gibi birçok alanda kullanılmaktadırlar. (Yadav, Tyagi, & Negi, 2025).

3.1.3 2 Boyutlu Nano Katkılar

2 boyutlu nano yapılar, tek atom kalınlığına sahip olup, uzunluk ve genişlik boyutları mikrometre veya daha büyük ölçeklerde olabilen yapılardır. Bu özgün geometrik özelliklerinden dolayı 2 boyutlu olarak adlandırılmaktadırlar.

Bu sınıfta yer alan nano tabaka ve nano plaka türleri, atomik düzeydeki incelikleri ve geniş yüzey alanları sayesinde çeşitli bilimsel ve teknolojik alanlarda önemli bir kullanım potansiyeli sunmaktadır. Yüksek mekanik dayanım, kimyasal kararlılık, elektriksel iletkenlik ve optik geçirgenlik gibi üstün özellikleriyle; elektronik, enerji, biyomedikal ve kataliz gibi ileri teknoloji uygulamalarında yaygın olarak değerlendirilmektedir.

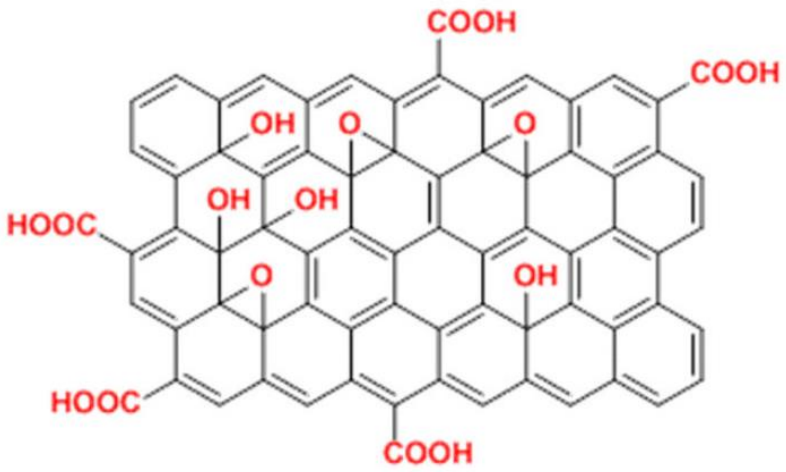
Bu yapıların performansı; katman sayısı, kristal yapısı ve yüzey fonksiyonelliği gibi yapısal parametrelere bağlı olarak değişebilmektedir. Ayrıca, çeşitli sentez yöntemleriyle üretilebilen bu malzemeler, yüzeylerinin işlevsel gruplarla modifikasyonu sayesinde çok çeşitli uygulamalara uyarlanabilmektedir.

Günümüzde bu alanda yaygın şekilde araştırılan başlıca iki boyutlu malzeme türleri arasında; grafen, grafen oksit, indirgenmiş grafen oksit gibi karbon temelli 2 boyutlu yapılar; hegzagonal bor nitrür (h-BN); molibden disülfür (MoS_2), tungsten disülfür (WS_2) gibi geçiş metali dikalkojenitleri; MXene'ler, fosforen ve siliken gibi yapılar yer almaktadır (Adul-Rasool et al., 2024; Çoğal, 2022).Bu malzemelerin arasında grafen, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit gibi karbon temelli 2 boyutlu yapılar, elektriksel, termal, mekanik ve yapısal özellikleriyle diğer iki boyutlu nanomalzemelere kıyasla daha cazip ve çok yönlü kullanım potansiyeline sahip malzemelerdir.

3.1.3.1 Grafen Oksit ve Karbon Temelli 2 Boyutlu Yapılar

Grafen, bir atom kalınlığında, karbon atomlarının sp^2 hibritleşmesiyle oluşan iki boyutlu bir karbon allotropudur ve oldukça iyi elektronik, mekanik ve termal özellikleri ile dikkat çekmektedir (Cui et al., 2013). Grafen katmanları, Van der Waals etkileşimleriyle bir arada durarak bir yığın oluşturur ve bu şekilde grafit meydana gelir (Georgakilas et al., 2015). Grafitin oksidatif eksfoliasyonu yoluyla grafen oksit üretilir (Cui et al., 2013). Grafen oksit yapısında (Şekil 3.9) bulunan

epoksit, karboksil ve hidroksil fonksiyonel grupları, grafen oksidin negatif yüzey yüküne sahip olmasını sağlar, bu da grafen oksidin suda kolayca dağılmasını ve hidrofilik özellik göstermesini mümkün kılar (Cahyana et al., 2019). Eklenen oksijenli gruplar, kafes simetrisini bozarak grafen oksidin, yüksek elektriksel ve ısıl iletkenlik gösteren grafit tabakalarına kıyasla elektriksel olarak yalıtkan ve düşük ısıl iletkenliğe sahip olmasına neden olur (Yang et al., 2019). Ayrıca, bu fonksiyonel gruplar grafen oksit yüzeyinin fonksiyonlandırılmasını ve farklı nanotaneciklerle hibritler oluşturmasını kolaylaştırmaktadır.



Şekil 3.9 Grafen oksitin yapısı ve fonksiyonel grupları (Cahyana et al., 2019)

Grafenden grafen oksite dönüşüm sırasında epoksit ve hidroksil gruplarının eklenmesi, grafen oksidin mekanik özelliklerinde bir zayıflamaya yol açmasına rağmen, grafen oksit hala yüksek mekanik özellikleri ile dikkat çekici özellikler sergilemektedir. Grafen oksit yapısındaki epoksit (-O) gruplarının artışı, C–C bağ uzunluğunu uzatarak grafenin elastisite modülünü ve çekme gerilmesini azaltırken, sünekliği arttırır. (Khoei & Khorrami, 2016). Yapılan çalışmalarda grafenin elastisite modülü ortalama 1000 GPa olarak belirlenirken (Zhong, Li, & Zhang, 2019; Suk, Piner, An, & Ruoff, 2010; Lee, Wei, Kysar, & Hone, 2008), grafen oksitin mekanik özelliklerinde görülen zayıflama sonucu elastisite modülü ortalama 250 GPa'a düşmektedir (Suk, Piner, An, & Ruoff, 2010; Trikkaliotis et al., 2021). Buna karşılık, çeşitli çeliklerde elastisite modülü ortalama 200 GPa civarındadır (Wolfenden & Schwanz, 1995; Mahendran, 1996; Bohnenkamp & Sandström, 2000). Bu mekanik zayıflamaya rağmen, grafen oksitin mekanik özelliklerinin, çelik türlerinden daha iyi olduğu görülmektedir.

Grafen oksit, üstün mekanik, elektriksel, ısıl ve fotolüminesans özellikleri ile zengin fonksiyonel gruplara sahip yapısı sayesinde, nanokompozit uygulamalarında mekanik özellikleri iyileştirmek amacıyla takviye elemanı olarak, atık su arıtımı, fotoelektronikler, sensörler ve biyosensörler, havacılık kompozitleri, elektromanyetik kalkanlama, ilaç taşıma ve enerji depolama gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Asghar et al., 2022; Trikkaliotis et al., 2021; Wan et al., 2017).

3.1.4 3 Boyutlu Nano Katkılar

Nano yapılar genellikle sıfır, bir ve iki boyutlu olarak sınıflandırılsa da, bazı nano skalanın üstünde, bileşenlerinde nano boyutlu yapılar var olan büyük boyutlu malzemeler nano özellikler taşıdığı için 3 boyutlu nano yapılı malzemeler olarak adlandırılır (Adul-Rasool et al., 2024). Core-shell yapılar, nanohibritler, nanotüp ve nanotel demetleri 3 boyutlu nano malzemelere örnektir(Mekuye & Abera, 2023). Bu yapılar arasında, birden fazla nano bileşenin bir araya gelmesiyle oluşan ve hem mevcut özelliklerini iyileştiren hem de farklı özellikleri bir arada sunabilen nanohibrit yapılar özellikle dikkat çekmektedir. Bu yapılar, kompozit uygulamalarının verimliliğini artırma potansiyelleri sayesinde ön plana çıkmaktadır.

3.1.4.1 Nanohibritler

Nanohibritler, farklı kimyasal yapıya ya da boyutsal özelliklere sahip iki veya daha fazla nanomalzemenin fiziksel, kimyasal ya da moleküler bağlarla bir araya getirilmesiyle oluşturulan, çok işlevli nanoyapılardır (Bala, Badjatya, & Madaan, 2020). Bu yapılar, yalnızca bileşenlerinin özelliklerini taşımakla kalmaz; aynı zamanda birleşimleri sonucu özgün fizikokimyasal davranışlar sergileyerek klasik nanomalzemelerden farklılaşırlar.

Yapısal bileşenlerine göre nanohibritler; karbon–karbon, karbon–metal, metal–metal ve organik moleküllerle kaplanmış nanohibritler olmak üzere dört ana sınıfa ayrılır (Aich et al., 2014). Bu çeşitlilik, nanohibritlerin fonksiyonel özelliklerinin geniş bir yelpazeye yayılmasına olanak tanımaktadır.

Uygulama potansiyelleri açısından değerlendirildiğinde, altın (Au), gümüş (Ag), platin (Pt) ve alüminyum (Al) gibi metaller ile silika (SiO_2), titanyum dioksit (TiO_2), çinko oksit (ZnO) ve bakır oksit (Cu_2O) gibi metal oksitlerin kullanıldığı nanohibrit yapılar; fotokataliz, kontrollü ilaç salımı, güneş enerjisi dönüşüm sistemleri ve

yüzey modifikasyonu gibi çok çeşitli alanlarda etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Bu tür yapılar, bileşenlerinin bir araya gelmesiyle oluşan sinerjik etki sayesinde klasik nanomalzemelere kıyasla daha üstün fizikokimyasal performans sergilemektedir. Öte yandan, süperparamanyetik özellikleriyle dikkat çeken magnetit ve maghemit gibi nanoparçacıkların, DNA, RNA ve protein gibi biyomoleküllerle nanohibrit sistemler oluşturarak entegre edilmesi; özellikle manyetik rezonans görüntüleme (MRI), hedefe yönelik ilaç taşıma ve biyosensör uygulamaları gibi biyomedikal alanlarda yüksek düzeyde etkililik ve seçicilik sağlamaktadır (Mujahid et al., 2022).

Bunların yanı sıra, karbon esaslı malzemelerle oluşturulan karbon–metal nanohibritler; grafen, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) gibi yapılar üzerinden yüksek elektriksel iletkenlik, yüksek mukavemet, geniş yüzey alanı ve kimyasal fonksiyonelleştirme kapasitesi gibi avantajlar sağlar. Bu özellikler, karbon–metal hibritleri fotokatalitik, optik, termal ve mekanik performans bakımından yüksek oranda ayarlanabilir sistemler haline getirmekte ve onları ileri düzey mühendislik uygulamaları için elverişli kılmaktadır.

4
KOROZYON ÖNLEYİCİ POLİMER NANOKOMPOZİT KAPLAMALAR

4.1 Korozyon

Korozyon, metallerin oksit veya hidroksit oluşturarak daha stabil hale gelmesini sağlayan, dışarıdan enerji gerektirmeyen doğal bir olgudur (Hussain et al., 2020). Atmosferde bulunan nem, oksijen ve atmosferik kirleticiler (örneğin, kükürt ve türevleri, nitratlar, klorlu bileşikler) atmosferik korozyonun temel etmenleri arasında yer almaktadır. Alüminyum, demir, çelik, nikel, bakır ve magnezyum gibi metaller ve alaşımları, bu faktörlerin etkisiyle zamanla yapısal tahribata uğramaktadır. Özellikle demir ve düşük alaşımlı çeliklerde elektrokimyasal korozyon, metal yüzeyinde ince bir elektrolit tabakasının oluşumu ile başlamakta ve demirin oksidasyon ürünü olan demir oksite dönüşmesiyle sonuçlanmaktadır (Popov, 2015).

Son araştırmalar, çevresel koşulların sadece metaller ve alaşımlar üzerinde değil, aynı zamanda cam, seramik, polimer ve kompozit malzemeler üzerinde de bozunma etkileri yarattığını göstermektedir (Kaftan, 2020). Bu bağlamda, korozyon yalnızca metalik malzemelerin bozunması olarak değil, çevresel faktörlerin neden olduğu genel malzeme bozunması olarak da ele alınmaktadır.

Korozyon hasarları, yapıların çökmesi, açık atmosferde bulunan tankların tahrip olması, yüksek maliyetli endüstriyel makinelerin kullanılamaz hale gelmesi ve denizcilik sektöründe çalışan gemi gibi taşıtların hasar görerek devre dışı kalması gibi ciddi ekonomik kayıplara ve can kayıplarına yol açabilir (Gerengi & Kurtay, 2013). NACE International'ın 2016 raporuna göre, dünya genelinde korozyon nedeniyle oluşan ekonomik kayıplar 74,314 milyar ABD dolarına ulaşmakta ve bu rakam küresel gayri safi milli hasılanın yaklaşık %3,4'ünü oluşturmaktadır. Bu

yüksek maliyetler, devletleri ve endüstri kuruluşlarını korozyondan korunma yöntemleri üzerine yoğun araştırma ve geliştirme faaliyetleri yürütmeye yöneltmiştir. Bu çalışmaların önemli bir odak noktası, polimerik ve nanotanecik takviyeli kompozit kaplamalar ile korozyonu önlemeye yönelik yeni yöntemlerin geliştirilmesidir (Sørensen et al., 2009).

4.1.1 Korozyonun Oluşumu

Korozyon, malzemenin elektrokimyasal reaksiyonlarla bozunması sürecidir. Metallerin doğası gereği anot olarak adlandırılan kararsız bölgelerden, katot olarak adlandırılan daha kararlı bölgelere doğru bir elektron akışı gerçekleşir. Bu süreç sonucunda demir ve çelik gibi metaller, pas olarak bilinen demir oksit bileşiklerini oluşturur.

Standart elektrot potansiyeli, metallerin korozyona karşı termodinamik duyarlılığını belirlemek için kullanılan önemli bir ölçüttür (Sørensen et al., 2009). Potansiyeli düşük olan bölgeler termodinamik olarak kararsız olup anot olarak görev yapar ve elektron kaybederek yükseltgenir. Buna karşılık, standart elektrot potansiyeli yüksek olan bölgeler katot olarak işlev görür ve elektron alarak indirgenir.

Demirin korozyon süreci Denklem 4.1, Denklem 4.2, Denklem 4.3, Denklem 4.4 ve Denklem 4.5'te verilen elektrokimyasal reaksiyonlarla açıklanabilir (Sørensen et al., 2009):

Katodik Reaksiyon:

$$2H_2O_{(l)} + O_{2(aq)} + 4e^- \rightarrow 4OH^- \quad (4.1)$$

Anodik Reaksiyon:

$$Fe_{(s)} \rightarrow Fe^{2+}{}_{(aq)} + 2e^- \quad (4.2)$$

Bu süreç sonunda hidratlı manyetit oluşumu gözlenir.

Hidratlı Manyetit Oluşumu:

$$6Fe(OH)_{2(suda)} + O_{2(suda)} \rightarrow 4H_2O_{(k)} + 2FeO.Fe_2O_3.H_2O_{(s)} \quad (4.3)$$

Hidratlı manyetitler kararsızdır ve siyah manyetite (FeO.Fe2O3) dönüşecektir.

Siyah Manyetit Oluşumu:

$$FeO.Fe_2O_3.H_2O_{(k)} \rightarrow FeO.Fe_2O_{3(k)} + H_2O_{(s)} \quad (4.4)$$

Son aşamada, siyah manyetit oksijenin varlığında hematite (pas) dönüşür:

Hematit (Pas) Oluşumu:

$$FeO.Fe_2O_{3(k)} + ½O_{2(suda)} + 3H_2O_{(s)} \rightarrow 3Fe_2O_{3(k)}.H_2O_{(s)} \quad (4.5)$$

Genel paslanma reaksiyonu Denklem 4.6'daki gibi özetlenebilir:

$$6Fe_{(k)} + 2O_{2(suda)} + 3H_2O_{(s)} \rightarrow 3Fe_2O_{3(k)}.H_2O_{(s)} \quad (4.6)$$

4.1.2 Korozyon Türleri

4.1.2.1 Çevresel Etkiye Göre Korozyon Türleri

Korozyon, oluştuğu ortama göre genellikle iki ana kategoriye ayrılır: atmosferik korozyon ve elektrolitik korozyon.

Atmosferik korozyon, metal yüzeyinin havada bulunan su buharı, oksijen ve kirleticilerle etkileşime girmesi sonucu gerçekleşen bir bozunma sürecidir. Bu süreçte, metal yüzeyinde korozyon hücreleri oluşur ve bu hücreler içerisinde anot ve katot bölgeleri meydana gelir. Anot bölgesinde metal oksidasyona uğrarken, katot bölgesinde redüksiyon reaksiyonları gerçekleşir ve elektron transferi sonucunda metal yüzeyi korozyona maruz kalır. Özellikle sanayi bölgelerinde hava kirliliğine bağlı olarak havada bulunan sülfat ve klorür iyonları, bu süreci hızlandırıcı etki göstermektedir (Tidblad, 2012).

Elektrolitik korozyon ise metallerin elektrolit içeren bir ortamda, harici bir elektrik akımı etkisi altında çözünerek korozyona uğramasıyla meydana gelir. Bu tür korozyon, metalin elektrokimyasal reaksiyonlar yoluyla elektron kaybederek iyonik forma geçmesi esasına dayanır ve genellikle yer altı boru hatları, gemi gövdeleri, bataryalar ve elektrokimyasal proseslerde gözlemlenir (Shreir et al., 2013). Elektrolitik korozyonda, anot ve katot bölgeleri oluşur; anotta metal iyonları çözünerek metalin zayıflamasına neden olurken, katotta hidrojen gazı çıkışı ya da oksijen indirgenmesi gibi reaksiyonlar gerçekleşir (Popov, 2015). Deniz suyu gibi yüksek iletkenliğe sahip elektrolit ortamlar, iyon hareketliliğini artırarak korozyon hızını önemli ölçüde yükseltmektedir (Revie & Uhlig, 2008). Bu tür korozyonun önlenmesi amacıyla katodik koruma sistemleri, kurban anot uygulamaları ve

polimer esaslı koruyucu kaplamalar gibi yöntemler tercih edilerek metal yüzeylerinin korunması sağlanmaktadır (Jones, 2014).

4.1.2.2 Görünüşüne Göre Korozyon Türleri

Korozyon, görünüşüne göre farklı şekillerde ortaya çıkabilir ve genellikle yedi ana kategoriye ayrılır: üniform (genel) korozyon, gerilim korozyonu, galvanik korozyon, çukurcuk (pitting) korozyonu, arayüzey (aralık) korozyonu, taneler arası korozyon, erozyon korozyonu, kavitasyon korozyonu ve su hattı korozyonu (Rakesh & Kumar, 2021).

Üniform ya da genel korozyon, metal yüzeyinin her noktasında aynı oranda ve aynı anda korozyona uğraması durumudur (Shreir, Jarman & Burstein, 1994). Bu tür korozyonda meydana gelen metal kaybı diğer korozyon türlerine göre daha yüksek olsa da, korozyon hızının kolayca belirlenebilmesi nedeniyle öngörülebilir ve kontrolü nispeten kolaydır (Kaftan, 2006). Galvanik korozyon, farklı metal veya alaşımların birbiriyle temasta olması ve aralarında oluşan elektrot potansiyeli farkı nedeniyle gerçekleşir. Bu durumda düşük potansiyele sahip metal anot olur ve korozyona uğrarken, yüksek potansiyele sahip katot metalde korozyon ya hiç gerçekleşmez ya da çok az olur (Kaftan, 2006). Bu durumun yaygın bir örneği; perçin, vida veya çivi gibi bağlantı elemanlarının farklı metallerle temas etmesidir (Özer, 2021).

Gerilme korozyon çatlaması ise, bir metalin statik bir yük altında korozif bir ortama maruz kalmasıyla ortaya çıkar. Bu tür korozyon, özellikle yüksek sıcaklıklarda ve çoğunlukla alaşımlarda görülür. Gerilme korozyonunun oluşması için malzemenin bu duruma hassas olması, çekme gerilmesine maruz kalması ve korozif ortama açık bulunması gerekmektedir (Rakesh & Kumar, 2021). Oyuklanma ya da çukurcuk korozyonu, metal yüzeyinde yerel çukurların oluştuğu ve bu çukurların iç kısmının anot, çevresindeki yüzeyin katot gibi davranarak çukurların zamanla derinleştiği bir türdür. Yüzeydeki safsızlıklar ya da düşük oksijenli bölgeler anot gibi davranırken, geri kalan yüzey katot rolü üstlenir (Rakesh & Kumar, 2021).

Taneler arası korozyon, özellikle alaşımlarda, tane sınırlarında meydana gelen çökelmelerin, bu bölgelerde korozyon başlatmasıyla oluşur. Bu tür korozyon, malzemenin mukavemetini ve sünekliğini azaltarak mekanik özelliklerini olumsuz etkiler. Alüminyum, bakır ve 304 tipi paslanmaz çelik gibi alaşımlarda sıkça

gözlenir (Özer, 2021). Örneğin, bazı dövme metallerin korozyon direnci, şekillendirme yönüne dik yüzeylerde daha düşük olabilir (Shreir, Jarman & Burstein, 1994). Erozyon korozyonu, metal yüzeyindeki koruyucu film tabakasının, sürekli sıvı akışı nedeniyle tahrip olmasıyla oluşur. Bu durumda malzeme çıplak kalır ve korozyon kaçınılmaz hale gelir. Bu tür korozyon, özellikle metal borular ve su kanallarında sıkça görülmektedir (Özer, 2021).

Kavitasyon korozyonu ise, sıvı akışı sırasında metal yüzeyinde oluşan gaz kabarcıklarının patlayarak yüzeyi fiziksel olarak tahrip etmesiyle meydana gelir. Bu tür korozyon, gemi pervaneleri, türbinler, hidrolik pompalar ve vanalar gibi sıvı akışına doğrudan maruz kalan ekipmanlarda yaygın olarak rastlanır (Roberge, 2008).

4.1.3 Korozif Ortamların Sınıflandırılması

Korozif ortamlar atmosferik korozyon ortamları ve su ve yer altı korozyon ortamları olmak üzere ikiye ayrılır. (International Organization for Standardization [ISO], 2017)

4.1.3.1 Atmosferik Korozyon Ortamları

ISO 9223 standardına göre atmosferik korozyon ortamları Tablo 4.1‘de de görüldüğü gibi C1’den CX’e kadar değişen kategorilerle sınıflandırılmıştır. Bu sınıflandırma, ortamın korozifliğini değerlendirerek uygun koruyucu önlemlerin alınmasına olanak sağlar. C1, kuru iç ortamları tanımlarken; CX, açık deniz ve liman gibi oldukça agresif koşulları temsil eder. Bu kategoriler, yapı malzemesi seçiminden yüzey kaplama stratejilerine kadar geniş bir yelpazede yönlendirici bir rol oynamaktadır.

Tablo 4.1 Atmosferik korozyon kategorileri (ISO, 2017)

Koroziflik Kategorisi	Çevresel Etki	Çevre Örnekleri
C1	Çok düşük korozyon riski	Nemin %60'dan düşük olduğu kuru oda ortamı
C2	Düşük korozyon riski	Isıtılmamış ve havalandırılmış oda ortamı
C3	Orta seviyede korozyon riski	Yüksek nem ve kirlilik içeren kapalı ortam
C4	Yüksek korozyon riski	Endüstriyel bölgeler
C5	Çok yüksek korozyon riski	Yüksek nemli endüstriyel bölgeler
CX	Aşırı korozyon riski	Liman ve açık denizler

4.1.3.2 Su Altı ve Yer Altı Ortamları

Su altı ve yer altı korozyon ortamları Tablo 4.2'de verildiği üzere IM1, IM2, IM3, IM4 olarak adlandırılır. IM1 tatlı su ortamında, IM2 katodik koruma yapılmamış yapıların uğradığı deniz suyu ortamında, IM3 yer altı ortamında, IM4 ise katodik koruma uygulanmış yapıların uğradığı deniz suyu ve acı su ortamlarında gerçekleşen korozyon ortamını ifade etmektedir.

Tablo 4.2 Su altı ve yer altı yapıları için korozyon (ISO, 2017)

Koroziflik Kategorisi	Çevre	Çevre Örnekleri
IM1	Tatlı su ortamları	Nehir yapıları, hidroelektrik güç santralleri
IM2	Deniz suyu ortamları	Katodik korumasız daldırılmış yapılar,
IM3	Yer altı ortamları	Gömülü tanklar, yer altı boruları
IM4	Deniz veya acı su ortamları	Katodik korumalı daldırılmış yapılar, açık deniz yapıları

Su altında meydana gelen korozyon, tatlı su ve deniz suyu gibi farklı ortamların kimyasal, fiziksel ve biyolojik özelliklerinden etkilenmektedir. Tatlı su ortamlarında korozyon, çözünmüş oksijen miktarı, pH değeri, suyun sertliği ve içeriğindeki iyon derişimleri gibi faktörlere bağlı olarak gelişir. Su sıcaklığı azaldıkça çözünmüş oksijen miktarı artar ve bu da korozyon hızını yükseltir. Düşük pH seviyeleri metal yüzeyinde daha agresif reaksiyonlara yol açarak korozyonun ilerlemesini hızlandırırken, yüksek pH seviyeleri metal üzerinde pasif koruyucu oksit tabakaları oluşturarak korozyonun önüne geçebilir (Yalçın ve Koç, 1997). Deniz suyunda ise korozyon süreci daha karmaşıktır. Yüksek tuz içeriği, çözünmüş gazlar (özellikle oksijen ve karbondioksit), biyolojik varlıklar (bakteriler, yosunlar, midyeler) ve çeşitli organik bileşikler bu süreci etkileyen başlıca unsurlardır. Oksijen miktarındaki artış korozyonu hızlandırırken, biyolojik organizmalar tarafından oluşturulan tabakalar bakteriyel korozyona neden olabilir. Tuzluluğun %5'e kadar artması korozyon hızını artırır; ancak bu oranın daha da yükselmesi durumunda çözünmüş oksijen miktarı azalır ve korozyon hızı düşebilir. Asidik gazların varlığı da korozyonu hızlandıran bir diğer etkendir. Düşük pH seviyeleri korozyonu hızlandırırken, yüksek pH seviyeleri metal yüzeylerinde pasif koruyucu tabakalar oluşturulmasına imkân tanır (Fang & Duan, 2014; Speight, 2015).

Toprak altında meydana gelen korozyon ise, toprağın karmaşık yapısı ve değişken özelliklerinden dolayı oldukça heterojen bir süreçtir. Toprak ortamında korozyon hızını etkileyen başlıca faktörler arasında nem oranı, kimyasal bileşim, oksijen geçirgenliği ve iletkenlik yer alır. Örneğin, kuru ve kumlu topraklar genellikle daha az korozifken, nemli kil topraklar daha fazla korozyon riski taşır. Toprak genellikle yağmur, yer altı suyu ve yüzeysel su hareketleri nedeniyle nemlidir ve bu nemin artışı korozyon riskini de artırır (Roberge, 2008). Toprak yapısındaki oksijen, asitlik ve tuz oranlarındaki farklılıklar, metal yüzeylerinde anodik ve katodik bölgelerin oluşmasına sebep olur. Bu da elektrokimyasal korozyon hücrelerinin oluşumunu destekler. Ayrıca, toprak iletkenliği yüksek olduğunda korozyon hızının da arttığı gözlemlenmektedir (Shreir et al., 2013). Toprağın pH değeri genellikle 5 ile 8 arasında değişmektedir ve bu aralıkta korozyon hızında belirgin farklılıklar gözlenmeyebilir (Yalçın ve Koç, 1997). Bununla birlikte, toprağın içerdiği inorganik katı tanecikler de oksijen geçirgenliğini etkileyen önemli bir faktördür. Bu tanecikler çaplarına göre kil (0.002 mm'den küçük), silt (0.002–0.5 mm) ve kum (0.05–2 mm) olarak sınıflandırılır. Oksijen geçirgenliği, tanecik çapı ile doğru orantılıdır; en fazla geçirgenlik killi topraklarda, en düşük ise kumlu topraklarda görülmektedir (Roberge, 2008). Modern altyapı sistemlerinin yaşlanması ve çevresel güvenlik ihtiyaçlarının artmasıyla birlikte, toprak altı korozyonu önemli bir mühendislik problemi hâline gelmiştir. Özellikle petrol, doğal gaz ve su boru hatları, yer altı depolama tankları, elektrik kabloları, ankraj sistemleri, menfezler, çelik kazıklar ve kuyular gibi yapılar, uzun süreli dayanıklılık ve işlevsellik açısından toprak korozyonuna karşı korunmak zorundadır (Roberge, 2008).

4.1.4 Korozyon Testleri

Korozyonu belirlemek için çeşitli testler kullanılmaktadır. Bu testler, malzemenin belirli çevresel koşullara karşı dayanıklılığını değerlendirmek amacıyla gerçekleştirilir. Yaygın olarak kullanılan bazı testler şunlardır:

4.1.4.1 Ağırlık Kaybı Testi

Basit ancak uzun zaman alan bir test yöntemidir. Korozyon davranışı incelenecek numune ağırlığı ölçülüp korozif bir sistem içerisinde uzun bir süre tutulur. Belirli bir zaman geçtikten sonra numune sistemden çıkarılır ve numunenin

temizlenmesinin ardından bir kez daha ağırlığı ölçülür. Gözlemlenen ağırlık kaybından yola çıkılarak korozyon hızı konusunda yorum yapılır.

4.1.4.2 Tuz Püskürtme Testi

Tuz püskürtme testi, kaplamaların ve metallerin korozyona dayanıklılığını belirlemek için en yaygın kullanılan hızlandırılmış testlerden biridir. Test, belirli bir süre boyunca NaCl çözeltisinin sis haline getirilip test numunelerine püskürtülmesini içerir. Paslanmanın oluşma süresi ve şiddeti incelenerek korozyon dayanımı hakkında yorum yapılır (ASTM B117, 2019). Testin yapıldığı ortam koşullarından farklı ortam koşullarında malzemenin korozyon davranışı değişeceği için bu testten elde edilen sonuç malzemenin kullanılacağı bütün ortamlarda korozyon direncine dair doğrudan bir rehber olarak kabul edilmemelidir (ISO 9227, 2017). Bu test yönteminin yıkıcı bir test olması, deney sonuçlarının büyük ölçüde dağınık olması, kontrol edilmesi zor parametrelere duyarlı olması gibi dezavantajları varken hızlı bir test olması, görece ucuz olması, ekipman kurulumu ve kullanımının basit olması gibi avantajları da vardır. (Vosgien, 2002).

4.1.4.3 Elektrokimyasal Korozyon Testleri

Bu testler, elektrokimyasal prensiplere dayanarak korozyon hızını ölçmek için kullanılır. Elektrokimyasal korozyon ölçme yöntemleri, doğrusal akım (DC) yöntemleri ve alternatif akım (AC) yöntemleri olmak üzere iki gruba ayrılır. Doğrusal akım yöntemleri arasında tafel ekstrapolasyon (TP) ve lineer polarizasyon (LP) yer alırken, alternatif akım yöntemleri ise elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve dinamik elektrokimyasal empedans spektroskopisi (DEIS) yöntemlerini içerir (Gerengi H. & Kurtay M., 2014).

Tafel ekstrapolasyon yöntemi genel korozyon hızının belirlenmesi ve malzemelerin korozyona karşı dayanıklılığının sıralanması için sıklıkla kullanılır.

Test sırasında, metal numunesine korozyon potansiyeli (E_{corr}) çevresinde küçük bir potansiyel taraması (ΔE) uygulanır ve oluşan akım yoğunluğu ölçülür. Polarizasyon direnci (R_p), potansiyel-akım yoğunluğu eğrisinin sıfır akım noktasındaki eğimi olarak tanımlanır.

Korozyon akım yoğunluğu (i_{corr}), Stern-Geary denklemi (Denklem 4.6) ile hesaplanır ve Tafel eğimleri (b_a, b_c) bu hesaplamada kritik bir rol oynar. Bu hesaplamalar aşağıdaki denkleme (Denklem 4.7) dayanarak yapılmaktadır:

$$i_{corr} = 10^6 \times \frac{B}{R_p} \quad (4.7)$$

$$B = \frac{b_a \times b_C}{2.303 \times (b_a + b_C)} \quad (4.8)$$

i_{corr} : Akım yoğunluğu (μA/cm^2)

R_p : Polarizasyon direnci (Ω/ cm^2)

B: Stern-Geary katsayısı (V)

b_a ve b_c: Tafel eğimleri (V)

Korozyon hızı (CR) ise, eşdeğer ağırlık (EW) ve malzemenin yoğunluğu (ρ) kullanılarak belirlenir ve aşağıdaki denkleme (Denklem 4.8) göre hesaplanır:

$$CR = 3.27 \times 10^{-3} \times \frac{i_{corr} \times EW}{\rho} \quad (4.9)$$

CR: Korozyon hızı (mm/yıl)

ρ: Korozyona uğrayan malzemenin yoğunluğu (g/cm^3)

i_{corr} : Akım yoğunluğu (μA/cm^2)

EW: korozyona uğrayan ürünün eşdeğer ağırlığı (gram)

Bu yöntem, hızlı ve hassas bir korozyon değerlendirme tekniği sağlarken, çözeltinin elektriksel direnci ve elektrot kapasitansı gibi faktörler nedeniyle bazı sınırlamalara sahiptir (ASTM G59, 2015).

Lineer polarizasyon yöntemi ile polarizasyon direnci (R_p) tespit eder ve polarizasyon direncinden yola çıkarak malzemenin korozyon hızını belirler. LPR, korozyon potansiyeli (E_{corr}) değerinin 10 mV altında ve üstünde küçük potansiyel değişiklikleriyle hızlı korozyon analizi sağlar. Polarizasyon direnci, Stern–Geary yöntemiyle korozyon akım yoğunluğunu (i_{corr}) hesaplamak için kullanılır. (Arya & Joseph, 2021). Bu yönteme göre akım yoğunluğu aşağıdaki denklemle (Denklem 4.9) hesaplanır (Hiromoto, 2010):

$$i_{corr} = \frac{b_a \times b_c}{2.303 \times Rp \times (b_a + b_c)} \quad (4.10)$$

i_{corr} : Akım yoğunluğu (μA/cm^2)

R_p : Polarizasyon direnci (Ω/ cm^2)

b_a ve b_c: Tafel eğimleri (V)

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) Malzemenin anlık korozyon hızını ölçmek için en çok kullanılan tekniklerden biridir ve korozyonun şiddeti hakkında bilgi sunar (Hu, Zhang, Chen, & Li, 2022).

EIS, korozyon süreçlerini detaylı ve anlık olarak analiz edebilmesi, tahribatsız bir yöntem olması ve uzun süreli izleme imkanı sunması gibi önemli avantajlara sahiptir. Ayrıca, düşük korozyon hızlarını tespit edebilmesi, yüksek empedans sistemlerini (kaplamalar, organik kaplamalı metaller vb.) analiz edebilmesi ve farklı elektrokimyasal reaksiyonları ayırt edebilmesi sayesinde korozyon bilimi açısından değerli bir tekniktir (Feliu Jr, 2020). Ancak, EIS'in bazı sınırlamaları da bulunmaktadır. Ölçülen verilerin doğru bir şekilde modellenmesi için ek analizler gerekmekte, farklı eşdeğer devreler aynı verilerle uyum sağlayabildiğinden model seçimi uzmanlık gerektirmektedir. Ayrıca, EIS ölçümleri tüm elektrot yüzeyinin ortalama empedansını verdiğinden lokal korozyon olaylarını belirlemek zordur. (Hu, Zhang, Chen, & Li, 2022). Bunun yanı sıra, polarizasyon direncini doğrudan korozyon hızına çevirebilmek için Tafel eğimi gibi ek verilere ihtiyaç duyulur. Bu nedenlerle, EIS'in sağladığı avantajlardan tam olarak yararlanabilmek için dikkatli bir veri analizi ve ek karakterizasyon yöntemleri ile desteklenmesi gerekmektedir (Feliu Jr, 2020).

Dinamik elektrokimyasal empedans spektroskopisi (DEIS) yöntemi, EIS yöntemi ile benzer bir çalışma prensibine sahiptir. DEIS yöntemi, Ölçümlerin frekans aralıklarının düşük olması sınırlayıcı bir özelliği olsa da EIS yöntemine kıyasla aynı zaman diliminde 100 kat daha fazla empedans spektrumu elde edilmesini sağlayarak önemli bir avantaj sunar. Durağan olmayan koşullarda sistemleri incelemeye uygun bir metot olup zaman-frekans analizini mümkün kılar (Gerengi H. & Kurtay M., 2014).

Doğal çevre korozyon testlerinde malzemeler, gerçek çevresel koşullarda belirli bir süre boyunca test edilerek korozyon performansları değerlendirilir. Örneğin, deniz ortamındaki numuneler uzun vadeli gözlemler için açık alanda test edilir (ISO 9223, 2012).

4.2 Korozyondan Korunma Yöntemleri

Korozyon, insanlık tarihi boyunca karşılaşılan en önemli malzeme bozulması problemlerinden biri olmuş ve bu nedenle korunma yöntemleri antik çağlardan günümüze sürekli gelişmiştir. MS 77'de Yaşlı Plinius'un demiri korumada kurşun karbonatlı karışımlardan söz etmesi, boya temelli korumanın erken örneklerindendir. Bunu takip eden yıllarda metal yüzeyleri boya, balmumu ve çeşitli yağlarla kaplanarak korozyondan korunmuştur. 19. yüzyılda Thénard, Davy ve Faraday gibi bilim insanlarının katkılarıyla korozyonun elektrokimyasal doğası anlaşılmış, galvanik koruma sistematikleşmiştir (Kendig & Mills, 2017). Günümüzde korozyondan korunmak amacıyla, paslanmaz çelik gibi korozyona dirençli alaşımlar, koruyucu yüzey kaplamaları (boya, vernik, galvaniz gibi) ile katodik ve anodik koruma yöntemleri tercih edilmektedir. Bu yöntemlerin yanı sıra, malzemeye herhangi bir ek işlem uygulanmaksızın, tasarım aşamasında doğru geometrinin seçilmesi ve kullanım ortamına uygun malzemelerin tercih edilmesi de büyük önem taşımaktadır.

4.2.1 Tasarım Aşamasında Korozyondan Koruyucu Önlemler

Tasarım aşamasında alınan önlemler malzeme seçiminden, parça geometrisinin optimizasyonuna kadar çeşitlilik gösterebilmektedir. Malzeme seçiminde metallerin galvanik korozyona neden olmayacak metallerden seçilmesi önem taşımaktadır. Bu doğrultuda yapıda aynı metal kullanılabilir veya farklı metaller temas halinde olacaksa yalıtkan bir ara yüzey oluşturularak yalıtım sağlanabilir. Aralık korozyonunu engellemek amacıyla malzeme yüzeyindeki aralıkların tasarımda mecbur olunmadıkça tercih edilmemesi gerekir. Tüp profiller tercih edilmeli, kenar ve köşe içermeyen basit şekilli parçalar seçilmelidir. Tank ve sıvı veya çökelti birikimi olabilecek yapılarda temizliğin basitçe yapılabileceği ve birikinti oluşumunu engelleyecek geometrilerde tasarım yapılmalıdır (Yalçın ve Koç, 1997). Kullanılacak borularda erozyon korozyonuna sebep olmayacak keskin bükülmeli borular yerine kavisli yapılar tercih edilmelidir. Metalleri birleştirmede

perçin ve cıvata kullanılacaksa birleştirilecek metallerle aynı metalden olmalı, değilse daha katodik olmalı veya aralıkları yalatılmalıdır. Lehim ve kaynak kullanılması durumunda ise bu önlemlere ilave olarak devamlı kaynak tercih edilmelidir (Roberge, 2008).

Malzeme seçimi malzemenin kullanılacağı alana uygun olarak yapılmalıdır. Örneğin nitrik asit ortamında paslanmaz çelik kullanılmaktadır, sülfürik asit ortamında kurşun, atmosferik koşullarda alüminyum, bazik indirgeyici ortamlarda nikel ve alaşımları, sıcak ve kuvvetli oksitleyici ortamlar için titanyum, oksitleyici ortamlar için krom ve alaşımları tercih edilebilir (Yalçın ve Koç, 1997). Seçilen malzemelerin içerisinde korozyonu hızlandıran elementler varsa bunlar uzaklaştırılmalıdır. Örneğin çelikte fosfor ve kükürt oranı, paslanmaz çelikte karbon oranı, alüminyumda demir ve silisyumu olabildiği kadar azaltmak korozyonu yavaşlatacaktır (Ahmad, 2006)

Korozyondan korunmak için alaşımlara korozyonu yavaşlatıcı elementler eklenebilir. Nötralizasyon etkisi olan platin, gümüş, paladyum, bakır gibi elementlerin alaşıma katılmasıyla pasifleşme kolaylaştırılır. Paslanmaz çeliklere krom katılarak pasif koruyucu krom oksit tabakaları oluşturulması sağlanmaktadır.

4.2.2 Katodik ve Anodik Koruma

Katodik koruma, çelik ve bazı metallerin korozyona karşı korunması için kullanılan, özellikle deniz ve toprak altında yaygın olan bir yöntemdir. Genellikle kaplamalarla birlikte uygulanarak hasarlı bölgeleri korur. Son yıllarda açık deniz petrol ve gaz tesislerinde en yaygın koruma yöntemi haline gelmiştir (Bardal, 2004). Metalin, daha aktif bir metal ile bağlanarak veya dışarıdan akım uygulanarak katot gibi davranması sağlanır ve bu sayede korunması mümkün hale getirilmektedir (Pedeferri, 1996).

Galvanik anotlarla katodik koruma sırasında, korunacak metalden daha elektropozitif bir metal anot olarak sisteme dahil edilir (Bardal, 2004). Bu metallere "kurban anot" da denir. Kurban anot olarak genellikle magnezyum, alüminyum ve çinko kullanılmaktadır (Yalçın ve Koç, 1997).

Dış akım kaynaklı katodik koruma büyük ölçekli yapılarda uzun koruma ömrü ile dikkat çekmekte ve daha çok tercih edilmektedir. Korozyona uğrayarak elektron

kaybeden metalin elektron kaybı verilen akım ile telafi edilerek korunma sağlanmaktadır (Ahmad, 2006).

Anodik Koruma ise metallere anodik akım uygulayarak pasifleştikleri bölgede tutarak uygulanan korunma yöntemidir. Çelik, paslanmaz çelik, krom, nikel, molibden gibi pasifleşebilen metallere uygulanır. Akımın kontrolü doğru sağlanamazsa pasifleşmenin zayıf kaldığı yerler çok hızlı korozyona uğrayarak malzemeye zarar verebilir. Bu yüzden çok dikkatli hesaplamaların ardından dikkatle uygulanması gereken bir koruma metodudur (Yalçın ve Koç, 1997).

4.3 Koruyucu Yüzey Kaplamaları

Korozyon önleyici kaplama uygulamalarında kaplamanın bariyer etkisi, kurban koruması ve pasifleşme mekanizmalarını kullanarak metal yüzeyini koruması beklenir (Bardal, 2004). Bariyer etki, substrat yüzeyi ile korozyona sebep olan unsurlar arasında fiziksel bir kalkan görevi sağlayan mekanizmadır. Kurban koruması, yüksek elektrokimyasal potansiyele sahip bir metalin kaplama olarak kullanılmasıyla, alttaki malzemenin korunmasını sağlar. Korozif ajanlar önce bu kurban metaline saldırarak, korunan ana malzemenin korozyona uğramasını önler (Aljibori, Al-Amiery, & Kadhum, 2023). Pasifleşme mekanizması ise yüzey pasivasyonu yoluyla sağlanır ve bu, kimyasal dönüşüm tabakası ile veya kaplamaya inhibitör pigmentlerin eklenmesiyle elde edilebilir. Öte yandan, kurban koruma, metalik, organik ve inorganik kaplamalar aracılığıyla da sağlanabilir. Bu yöntemde, daha elektrokimyasal olarak aktif bir metalin fedakâr korozyonu yoluyla ana metal yüzeyinin korunması sağlanır (Sørensen et al., 2009).

4.3.1 Koruyucu Yüzey Kaplama Türleri

Korozyon önleyici kaplamalar, yapılarına ve işlevlerine göre farklı sınıflara ayrılmakta olup, her bir kaplama türü belirli çevresel koşullara ve uygulama alanlarına göre avantajlar sunmaktadır (Tablo 4.3). Metalik kaplamalar, çoğunlukla çinko, alüminyum veya alaşımlarının kullanıldığı sistemlerdir ve kurban koruması mekanizmasıyla alttaki metal yüzeyi korurlar. Polimerik kaplamalar, genellikle karbon bazlı polimerlerden oluşur ve düşük geçirgenlikleri sayesinde metal yüzey ile çevresel faktörler arasında etkili bir bariyer görevi görür. İnorganik kaplamalar, metal oksitler veya cam-seramik içerikler gibi yapılar içermekte olup, yüksek

sıcaklık ve agresif kimyasal ortamlara karşı üstün direnç sergiler. Bu kategoride yer alan seramik kaplamalar, özellikle termal kararlılık, aşınma direnci ve kimyasal inertlik gibi özellikleriyle öne çıkarken, organik ve inorganik bileşenlerin birleşimiyle hem mekanik hem de kimyasal dayanımı artırarak çok yönlü koruma sağlayan hibrit uygulamalar da mevcuttur. Bu kaplama türleri, metal yüzeylerin korunmasında seçilecek yöntemin ortam koşulları, maliyet, uygulama tekniği ve istenen servis ömrü gibi parametrelere göre belirlenmesini gerektirir (Aljibori, Al-Amiery, & Kadhum, 2023).

Tablo 4.3 Korozyondan koruyucu kaplama türleri (Aljibori, Al-Amiery, & Kadhum, 2023)

Kaplama Türü	Açıklama
Metalik Kaplamalar	Alaşım bazlı kaplamalar dahil, substratı korumak için öncelikli olarak kendisi korozyona uğrayarak koruma sağlar
Polimerik Kaplamalar	Karbon bazlı organik yapılardan oluşur ve korozif ortamlara karşı etkili bariyer koruması sağlar.
İnorganik Kaplamalar	Metal oksitler veya seramikler gibi bileşenlerden oluşur, yüksek sıcaklıklara ve sert kimyasallara karşı mükemmel direnç sunar.

4.3.1.1 Metalik Kaplamalar

Metalik kaplamalar, sıcak daldırma (galvanizleme), elektrokaplama, termal püskürtme kaplama gibi çeşitli yöntemlerle uygulanabilir (Bardal, 2004).

En yaygın kullanılan yöntemlerden biri galvanizleme olup, özellikle çelik yüzeylerin korozyona karşı dayanıklılığını artırmak için metalik çinko kaplama uygulanır. Sıcak daldırma galvanizleme, çelik parçaların erimiş çinko banyosuna daldırılmasıyla gerçekleştirilir ve korozyona karşı uzun vadeli koruma sağlar kullanılmaktadır (Roberge, 2008). Metalik kaplamalar, inşaat, otomotiv, denizcilik ve endüstriyel ekipmanlar gibi birçok sektörde yaygın olarak kullanılmaktadır (Aljibori, Al-Amiery, & Kadhum, 2023).

Metalil kaplamalar genellikle termal püskürtme kaplama ve elektrolitik kaplama metotları ile uygulanmaktadır.

Termal püskürtme kaplama, metal malzemenin eritilip hızla korunacak metalin yüzeyine püskürtülmesiyle uygulanan bir kaplama yöntemidir (Davis, 2004). Bu yöntem, alev püskürtme, plazma püskürtme ve ark püskürtme gibi farklı tekniklerle uygulanır. Termal püskürtme kaplamaları, yüksek sıcaklıklara dayanıklı olup 100 ila 300 µm arasında kalınlıklarda kalın kaplama tabakalarının elde edilmesini sağlar ve geniş yüzeylere uygulanabilir. Daha kaliteli bir kaplama elde etmek için alt tabakanın temiz, kuru ve pürüzlü olması gereklidir. Termal püskürtme, genellikle boyama ve sıcak daldırma galvanizlemenin alternatifi olarak tercih edilir (Bardal, 2004). Bu özellikler, yöntemi havacılık ve uzay sanayisinde uçak motorları ve türbin bileşenleri, denizcilik sektöründe gemi pervaneleri ve şaftlar, ayrıca petro-kimya ve enerji santrallerinde yaygın olarak kullanılmasını sağlar.

Elektrolitik kaplama**,** metal bir yüzeyin elektrolitik bir hücre içerisinde çözeltide bulunan metal iyonları ile kaplanması işlemidir (Schlesinger & Paunovic, 2011). Kaplanacak metal, kaplama metalinin tuzunu içeren bir çözeltide yer alan bir tankta, katot olarak bağlanan iş parçası ve anod olarak yerleştirilen kaplama metalinin çubuğu veya levhası aracılığıyla yapılır. Sisteme, elektro-depozisyon yapılacak metale göre belirli bir voltaj uygulanır. Saf metaller, alaşımlar ve karışık metaller bu yöntemle kaplanabilir (Ahmad, 2006). Elektrolitik kaplama uygulamalarında sıklıkla nikel, krom, bakır ve çinko kaplama malzemesi olarak kullanılır (ASTM B633, 2019).

4.3.1.2 İnorganik Kaplamlar

Bu gruptaki kaplamalar, bariyer etkisiyle korozyonu engeller ve emaye, cam kaplamalar gibi çeşitleri içerir. Kaplama malzemesi, toz formunda uygulanıp fırında ısıtılarak metal yüzeye bağlanır. Seramik kaplamalar, yüksek sıcaklık korozyonu ve aşınmayı engelleme yeteneğiyle bilinir. Bu kaplamalar genellikle plazma püskürtme yöntemiyle uygulanır (Bardal, 2004). Ayrıca, seramik-metal kaplamalar oksitler, karbürler, nitrürler ve boridler gibi ileri seramik parçacıkları içerir ve korozyon altında, özellikle sıcaklık korozyonuna karşı daha dayanıklıdır (Aljibori, Al-Amiery, & Kadhum, 2023).

4.3.1.3 Polimerik Kaplamalar

Polimerik kaplamalar, metal yüzeyleri boya, vernik veya cila gibi polimerler ile kaplayarak korur ve mekanik ya da kimyasal yapışma mekanizmalarıyla yüzeye tutunur. Etkili bir kaplama için yüzey hazırlığı, astar seçimi ve son kat uygulaması önemlidir; aksi takdirde kaplama zamanla soyulabilir (Nazal & Mazumder, 2018). Boyalar, pigmentlerin organik veya su bazlı taşıyıcılar içinde karıştırılmasıyla oluşur. Taşıyıcı olarak doğal yağlar veya sentetik reçineler kullanılabilir. Vernikler, kuruyan yağ, çözünebilir reçineler ve uçucu incelticiler içerirken, laklar reçinelerin uçucu çözücüler içinde çözünmesiyle oluşur. Çevresel düzenlemeler nedeniyle su bazlı boyalar giderek yaygınlaşmaktadır. Sentetik reçineler arasında kimyasal ve ısıl direnci yüksek epoksi, fenol-formaldehit, silikon, poliimid ve alkid reçineleri yer alır; özellikle alkid reçineleri, hızlı kuruma ve dayanıklılıkları sayesinde endüstride yaygın olarak kullanılır (Revie & Uhlig, 2008).

Bariyer etkisi oluşturarak korozyona neden olan elektrolitlerin metal yüzeyine ulaşmasını engelleyen polimerik kaplamalar; hafif olmaları, kolay uygulanabilirlikleri ve düşük maliyetleri nedeniyle tercih edilmektedir. Ancak kaplama yüzeyinde oluşabilecek çatlaklar, aşınma gibi mekanik bozulmalar ya da sertleşme sırasında kaplama yapısında meydana gelen mikro boşluklar, elektrolitlerin metal yüzeye difüzyonunu kolaylaştırabilir (Megahed et al., 2022). Bu durum, kaplamanın koruyucu işlevini azaltarak korozyon riskini artırabilir. Bu nedenle, söz konusu zayıf noktaların önlenmesi için çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Bu yöntemden bazıları nanotanecik katkıları ile bu mikroporları doldurmak ve labirent etkisini arttırarak bariyer etkiyi güçlendirmek, çatlak ve boşlukları kendi kendine iyileştirici katkılarla kompozitler oluşturmak, çok katmanlı kaplama sistemleri geliştirmek. Bu gelişmiş korozyon önleme tekniklerinin kullanımıyla, küresel korozyon maliyetinin %15–35 oranında azaltılabileceği ve korozyon hasarının yol açacağı ani felaketlerin önlemseine katkı sağlanabileceği öngörülmektedir (Oni et al., 2025).

Geleneksel boya kaplamaları, düşük kalınlıklarda ve yüksek sıcaklıklarda yetersiz koruma sağladığı durumlarda çok katmanlı kompozit kaplama uygulamalarıyla korozyondan korunma verimliliği arttırılabilir. Grafen gibi elektrolit geçirimi düşük ve üstün mekanik ve elektrokimyasal özelliklere sahip nano katkılar ile çok katmanlı kompozit yapılar oluşturulabiliyorken, farklı cins polimerlerin üst üste

uygulanması ile de çok katmanlı koruma sağlanabilmektedir. (Gergely, 2017). Bu yapılarda her katman, bariyer etkisini artırmanın yanı sıra farklı işlevler üstlenir: ilk katman metal yüzey ile kaplama arasında güçlü ve geçirimsiz bir yapışma sağlar, ara katman bariyer özelliğini geliştirir, en dış katman ise kaplamayı mekanik etkilere karşı koruyarak deformasyonu önler (Ghosh, 2006; Megahed et al., 2022)

Kendini iyileştiren kaplamalar, hasar durumunda devreye girerek yapısal bütünlüğü yeniden sağlayan yenilikçi sistemlerdir. Mikrokapsül salımlı kendini iyileştirici sistemler, kaplama matrisine gömülen iyileştirici ajanların, hasar anında serbest bırakılarak çatlakları doldurması ve yüzeyde koruyucu film oluşturması prensibine dayanır (Tian et al., 2025). Ayrıca bu kaplamalar, pH değişimi, sıcaklık, nem ya da ışık gibi uyarılara tepki vererek aktive olabilen sistemlerdir. Bu çok yönlü koruma ve tetiklenme özellikleri, kaplamaların farklı endüstriyel ihtiyaçlara göre özel olarak tasarlanabilmesine olanak tanımaktadır. (Kartsonakis et al., 2024)

Nanotanecik katkılar, bariyer etkisini artırmanın yanı sıra; kaplamaların darbe dayanımı, çizilme direnci ve esneklik gibi mekanik özelliklerini iyileştirerek, çatlak, çizik ve kırılma kaynaklı elektrolit geçiş yollarının oluşumunu engelleyebilmektedir (P. V. & Al-Maadeed, 2019). Nanotaneciklerin boyutu, kaplama içindeki boşlukların doldurulması, homojen dağılımın sağlanması ve taneciğin sahip olduğu fonksiyonel özelliklerden daha yüksek verim alınabilmesi açısından büyük önem taşır. Literatürde, yalnızca nanotaneciklerin değil, aynı zamanda birden fazla farklı nano yapının bir araya getirilmesiyle oluşturulan nanohibrit yapıların da kaplamaların korozyon direnci başta olmak üzere birçok özelliğini belirgin şekilde geliştirdiği rapor edilmiştir. Bu hibrit yapılar, farklı fonksiyonel özellikleri tek bir sistemde birleştirerek, çok yönlü performans artışı sağlamaktadır (Bala et al., 2020).

4.4 Silika – Grafen Oksit Nanohibrit Katkılı Korozyon Önleyici Kaplamalar

Korozyon önleyici polimerik kaplamaların özelliklerini geliştirmek amacıyla kullanılan silika-grafen oksit nanohibritleri, üstün özellikleri ve nanohibrit yapıdaki belirgin avantajlarıyla dikkat çekmektedir. Grafen oksit, yüzey aktifliği ve fonksiyonel grupları sayesinde katkı maddesi olarak oldukça uygundur; ancak matris içinde aglomerasyon eğilimi göstermektedir. Bu sorunun çözümü için grafen

oksit, silika ile modifiye edilerek yüzey aktifliği artırılmakta ve daha stabil, homojen bir dağılım sağlanmaktadır (Gou et al., 2022). Silikanın yüksek sertliği ile grafen oksitin üstün mekanik dayanımı birleşerek, mekanik olarak dayanıklı ve uzun ömürlü kompozit yapıların elde edilmesini mümkün kılmaktadır (Cui et al., 2013; Gharieh et al., 2019).. Kolaylıkla ayarlanabilen küçük tanecik boyutları sayesinde yüzey pürüzlülüğünü nano düzeyde tutabilen ve düşük yüzey enerjisine sahip silika nanotanecikleri, nanohibrit yapının daha hidrofobik özellik kazanmasına katkı sağlamakta; böylece korozyona yol açan elektrolitlerin kaplamaya nüfuz etmesini zorlaştırmaktadır (Greasley et al., 2016). Grafen oksit yüzeyine tutunan silika nanotanecikleri, korozyon önleyici kaplamalarda labirent etkisini artırarak elektrolitlerin alt tabaka yüzeyine ulaşmasını engellemekte ve böylece ayrı ayrı kullanılan grafen oksit ile silika nanotaneciklerine kıyasla daha etkili bir bariyer işlevi görmektedir (Bouibed et al., 2019).

4.4.1 Silika – Grafen Oksit Nanohibrit Katkılı Korozyon Önleyici Polimerik Kaplamalar Üzerine Yapılmış Çalışmalar:

Ramezanzadeh ve arkadaşları (2016) tarafından yapılan bu çalışmada, grafen oksit yüzeyine silika nanoparçacıkları bağlanarak oluşturulan hibrit yapılar, iki adımlı sol-jel yöntemiyle başarıyla sentezlenmiştir. Karakterizasyon sonuçları, 20 nanometreden küçük silika nanotaneciklerinin grafen oksit yüzeyine homojen bir şekilde yerleştiğini ve epoksi reçine içinde yüksek seviyede dağıldığını göstermiştir. Epoksi kaplamalara bu hibrit yapının ilavesiyle kaplamanın korozyon direnci ve bariyer özelliği önemli ölçüde artmış, ayrıca katodik ayrılma oranı da azalmıştır.

Pourhashem ve arkadaşları (2017) çalışmalarında, tetraetil ortosilikat kullanılarak grafen oksit yüzeylerinin silika nanotaneciklerle kaplandığı bir yöntem geliştirmişlerdir. XRD, Raman, FT-IR, FE-SEM ve AFM analizleri, silika nanotaneciklerinin grafen oksit yüzeyine kovalent bağlarla başarıyla tutunduğunu ve silika-grafen oksit nanohibrit yapısının sentezlendiğini doğrulamıştır. %0,1 oranında grafen oksit veya silika-grafen oksit hibritlerinin epoksi kaplamalara eklenmesiyle, özellikle silika-grafen oksit katkısının kaplamaların yumuşak çeliğe yapışma dayanımını ve su temas açısını belirgin şekilde artırdığı görülmüştür. Ayrıca, potansiyodinamik polarizasyon, EIS ve tuz püskürtme testleri, silika-grafen

oksit nanohibritlerinin iyi dağılmış haliyle kaplamanın korozyon direncini önemli ölçüde geliştirdiğini ortaya koymuştur.

Haeri ve arkadaşları (2017), bu çalışmada epoksi kaplamaların termal direncini artırmak amacıyla, tetraetil ortosilikat (TEOS) ve 3-aminopropil trietoksisilan (APTES) kullanarak silika-grafen oksit hibritleri sentezlemişlerdir. Farklı hidroliz sürelerinde hazırlanan bu hibrit yapılar, epoksi reçineye ağırlıkça %0,2 oranında katılmıştır. Yapılan analizler, silika-grafen oksit hibritlerinin epoksi matrise homojen şekilde dağıldığını ve hibrit yapı ile matris arasında oluşan kovalent bağlar sayesinde ara yüzey etkileşiminin belirgin şekilde iyileştiğini göstermiştir. Sonuç olarak, hem hibrit yapıların hem de bu yapıların yer aldığı epoksi nanokompozitlerin termal dirençlerinde anlamlı artışlar elde edilmiştir.

Bouibed ve arkadaşları (2019) çalışmalarında, grafen oksit yüzeyine tetraetil ortosilikat kullanılarak silika nanoparçacıklarının sentezlendiğini ve bu yapıların N-(β-aminoetil)-γ-aminopropiltrimetoksisilan (Z-6020) ile bağlanarak tek adımlı bir sol-jel yöntemiyle hibrit hale getirildiğini rapor etmişlerdir. Elde edilen silika-grafen oksit nanohibritlerinin epoksi matrisine katılması, kaplamanın hem ısıl kararlılığını hem de korozyon direncini belirgin şekilde artırmıştır. FT-IR, XRD ve SEM analizleriyle desteklenen bu bulgular, elektrokimyasal testler ile de doğrulanmıştır. silika-grafen oksit nanohibrit katkısının saf epoksiye kıyasla çok daha etkili bir bariyer görevi gördüğü ve böylece korozyona karşı önemli ölçüde koruma sağladığı belirlenmiştir. Ayrıca, su temas açısı ölçümleri, bu hibrit yapının yüzeyin hidrofobik karakterini azaltarak daha iyi ıslanabilirlik sağladığını göstermiştir.

Özcan (2019) çalışmasında, silika, grafen ve silika-grafen nano yapılarının epoksi kaplamaların mekanik, fiziksel ve termal özellikleri üzerindeki etkilerini incelemiştir. Epoksi reçinenin sınırlı mekanik dayanımını iyileştirmek amacıyla, 16 nm çapında silika nanopartikülleri %1 oranında ve 24 µm çap, 6 nm kalınlıktaki grafen nanopartikülleri %0,1 oranında epoksi matrise ayrı ayrı ve hibrit olarak eklenmiştir. Elde edilen sonuçlar, grafen katkısının epoksi kaplamanın esnekliğini %8,3, darbe direncini ise %157,1 oranında artırdığını göstermiştir. Ayrıca silika-grafen hibrit katkısı, mikrosertlikte %53,8'lik bir artış sağlarken, çizilme derinliğini %29,7 oranında azaltmıştır. Bu bulgular, nanotanecik katkısının epoksi kaplamaların performansını önemli ölçüde iyileştirdiğini ortaya koymaktadır.

Zhang ve arkadaşları (2020) tarafından yapılan çalışmada grafen oksit yüzeyine silika kaplanmasıyla elde edilen silika-grafen oksit nano yapılarının sentezi ve epoksi kaplamalarda kullanımı incelenmiştir. Yapısal ve morfolojik karakterizasyonlar, silikanın grafen oksit üzerine başarılı bir şekilde kaplandığını doğrulamaktadır. Epoksi kaplamaya ağırlıkça %0,5 oranında silika-grafen oksit eklenmesi, kaplamanın mekanik özelliklerini ve korozyon direncini önemli ölçüde artırmış; korozyon koruma verimliliği %67,01'den %99,58'e ulaşmıştır. Bu sonuçlar, silika-grafen oksit katkısının çinko bazlı epoksi kaplamalarda etkin bir antikorozif katkı maddesi olarak değerlendirilebileceğini göstermektedir.

Liu ve arkadaşları (2022) çalışmalarında, pH'ya duyarlı mezogözenekli silika içerisine korozyon inhibitörlerini enkapsüle ederek, bu yapıyı grafen oksit ile birleştirmiş ve yeni nesil bir akıllı dolgu maddesi geliştirmişlerdir. Geliştirilen bu silika-grafen oksit yapısı epoksi kaplamalara eklendiğinde, hem UV ışınlarının neden olduğu inhibitör bozunmasını engellemiş hem de pH değişimine bağlı olarak kontrollü inhibitör salımıyla korozyonun erken safhalarda önlenmesini sağlamıştır. Yapılan elektrokimyasal empedans ve spektroskopik analizler, bu özel kaplamaların korozyon direncini kayda değer ölçüde artırdığını göstermiştir. Sonuç olarak, bu kaplamaların denizcilik gibi zorlu korozyon ortamlarında kullanım için etkili bir çözüm sunduğu belirtilmiştir.

López-Campos ve arkadaşları (2024) çalışmalarında, grafen oksit katkılı fonksiyonelleştirilmiş epoksi reçine ve silika esaslı kompozit kaplamaların mekanik özellikleri ile korozyon direnci performanslarını değerlendirmiştir. %0,5 oranında grafen oksit içeren kaplama, yapışma, kurşun kalem sertlik testi ve aşınma testlerinde dikkate değer iyileşmeler göstermiştir. Aynı zamanda bu kaplama, hızlandırılmış korozyon testlerinde 500 saate kadar dayanıklılık sergilemiştir. Grafen oksit, yüzeyin hidrofobik özelliğini artırarak buzlanmaya karşı direnç gelişimine de katkı sağlamıştır. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi analizleri, grafen oksidin epoksi kaplamalarda etkili bir korozyon bariyeri görevi gördüğünü doğrulamış ve bu yapıların, özellikle havacılıkta kullanılan 6061-T5 tipi alüminyum gibi korozif ortamlarda kullanılmak üzere umut vadeden malzemeler olduğunu ortaya koymuştur.

Zhang ve arkadaşları (2023) çalışmalarında, silika-grafen oksit nanohibriti takviyeli ve silanla modifiye edilmiş epoksi reçine kaplamasını elektron ışını kürleme

yöntemiyle üretmişlerdir. Geliştirilen bu kaplama, oda sıcaklığında 1 dakikadan kısa sürede tamamen kürlenmiş ve yaklaşık %99,995 oranında korozyon koruma verimliliği sağlamıştır. Elektron ışınıyla yapılan kürleme işlemi, korozyon akım yoğunluğunu 95 kat düşürmüş ve su emme oranını %1,05'ten %0,13'e kadar azaltmıştır. Ayrıca, empedans modülünde 4 mertebe artış elde edilmiştir. Bu bulgular, çelik yüzeyler için yüksek performanslı antikorozif kaplamaların hızlı ve etkili bir şekilde üretiminde elektron ışını kürleme teknolojisinin önemli bir potansiyele sahip olduğunu ortaya koymuştur.

Hu ve arkadaşları (2021), grafen oksidin epoksi içindeki dağılma sorununu çözmek amacıyla silika nanotanecikleri ve silan bağlayıcı ajanla birlikte dekore edilmesini önermiştir. Bu yöntemle elde edilen kaplamalar, geleneksel grafen oksit katkılı sistemlere kıyasla çok daha yüksek korozyon direnci ve elektrokimyasal kararlılık göstermiştir. Özellikle denizcilik gibi zorlu korozyon ortamlarında kullanılabilecek, güçlü antikorozif özelliklere sahip kaplama malzemeleri geliştirilmesi açısından çalışma önemli bir katkı sunmaktadır.

5
MATERYAL VE METOT

5.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Ekipmanlar

Tetraetil ortosilikat (TEOS, %98), etanol (%99), amonyak (NH3; %25), etanol (%99.9) ve (3-aminopropil)trietoksi silan (APTES), modifiye silika nanotaneciklerinin eldesinde kullanılmıştır. Tüm kimyasallar Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Modifiye Hummer yöntemi ile sentezlenmiş . çok katmanlı bir yapıya sahip yaklaşık 1,16 nm kalınlık, 0,88 nm katmanlar arası mesafe, 159,2 nm yanal boyut ve 2,3 C/O oranı değerlerine sahip grafen oksit kullanılmıştır (Balçık Tamer, Özeren, & Berber, 2021). Polimerik kaplamaların hazırlanmasında polimer matris olarak 25 °C'deki viskozite değeri 25–45 Pa·s ve özgül ağırlığı 1.16–1.18 g/cm³ olan Araldite® AW 2104 epoksi reçinesi kullanılmıştır. Epoksi reçine sertleştiricisi olarak ise 25 °C'deki viskozite değeri 20–40 Pa·s ve özgül ağırlığı 1.15–1.18 g/cm³ olan Hardener HW 2934 tercih edilmiştir. Her iki bileşen de Safir Epoksi'den tedarik edilmiştir. Polimerik kaplamaların hazırlanmasında substrat olarak 25mm x 25mm x 2 mm ölçülerinde Karbosan Zımpara Taşı San. A.Ş.'den temin edilen ST37 çelik levhalar kullanılmıştır. Deneylerde bidistile su kullanılmıştır.

Tablo 5.1'de deneylerde kullanılan laboratuvar ekipmanları verilmiştir.

Tablo 5.1 Kullanılan cihaz ve ekipmanlar

Kullanılan Ekipmanlar	**Özellikler**	**Kullanım Amacı**
Manyetik Karıştırıcı	Isolab; l0-1500 rpm, 0-300 °C	Çözeltilerin hazırlanması ve karıştırılması
Etüv	Blulab; 25-250 °C	Numune ve malzemelerin kurutulması
Hassas Terazi	Denver Instrument, TB-124; 0-210 g, 0.0001 g hassaslıkta	Kimyasal madde tartımı
Ultrasonikatör	Bandelin, Sonopuls	Nanotaneciklerin dağıtılması
Liyofilizatör	Telstar Croyodos-80	Sentezlenen yapılardan suyun uzaklaştırılması
Santrifüj cihazı	Nüve Nf 800R	Sentezlenen yapıların çöktürülmesi
3D yazıcı	Creality Ender 3 Pro	Döküm kalıbı ve döndürerek kaplayıcı makinenin üretimi
TPU Filament	eSUN 1.75 mm ETPU-95A	Döküm kalıbı ve döndürerek kaplayıcı bileşenlerinin malzemesi
Döndürerek Kaplayıcı	3D yazıcı ile basılarak hazırlanmış özgün tasarım döndürerek kaplayıcı	Hazırlanan nanokompozit ile substrat yüzeyinin film halinde kaplanması

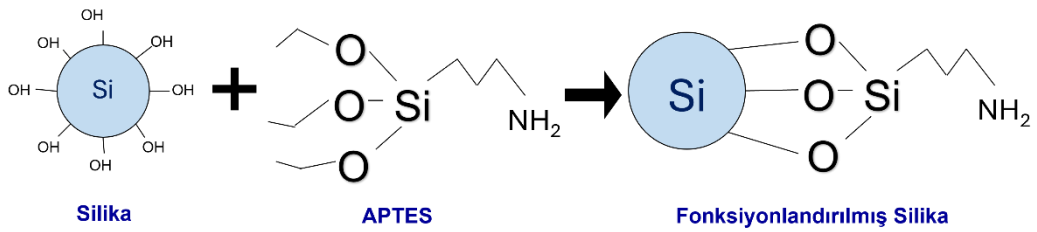
5.2 (3-Aminopropil)trietoksi Silan (APTES) İle Fonksiyonlandırılmış Silika Nanotaneciklerinin Sentezi

APTES ile fonksiyonlandırılmış silika nanotaneciklerinin eldesi için yerinde sentez yöntemi kullanılmıştır.

Sentez iki temel aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşama, silika nanotaneciklerinin modifiye Stöber yöntemi ile sentezidir. Bu kapsamda, 1.90 mL tetraetil ortosilikat (TEOS), 60 mL etanol içerisinde çözülerek oda sıcaklığında 30 dakika süreyle 300 rpm'de manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Ardından, çözeltiye 2.85 mL – 3.00 mL aralığında değişen miktarlarda amonyak eklenmiş ve oluşan karışım, geri soğutucu düzeneği altında 78 °C'ye kadar ısıtılarak belirlenen sürelerde 400 rpm'de karıştırılmıştır. Bu işlem sırasında kullanılan amonyak miktarı ve karıştırma süresi, elde edilmek istenen silika tanecik boyutuna göre Tablo 5.2'de verilen parametrelere göre ayarlanmıştır.

İkinci aşamada, sentezlenen silika nanotanecikleri yerinde fonksiyonlandırılmıştır. Belirlenen süre sonunda çözeltiye 2 mL APTES ilave edilerek reaksiyon ortamı 400 rpm'de karıştırılmaya devam edilmiş ve bu işlem 5 saat süreyle sürdürülmüştür. Reaksiyonun tamamlanmasının ardından, elde edilen APTES ile fonksiyonlandırılmış silika nanotanecikleri 9000 rpm'de 20 dakika santrifüjlenerek çöktürülmüş; ardından, çöken katı faz sırasıyla iki kez etanol ve iki kez distile su ile yıkanmıştır. Her yıkamadan sonra santrifüj işlemi 9000 rpm'de 20 dakika süreyle tekrarlanmıştır.

Son yıkamanın ardından elde edilen fonksiyonlandırılmış silika nanotanecikleri liyofilizasyon yöntemiyle 1 gün boyunca kurutulmuştur. Bu yöntemle APTES ile fonksiyonlandırılmış silika nanotanecikleri elde edilmiştir. Fonksiyonlandırma işlemi sonucunda oluşan yapıya ait şematik gösterim Şekil 5.1'de verilmiştir.



Şekil 5.1 Silika nanotaneciklerinin fonksiyonlandırılması

Elde edilen nanotaneciklerin numune kodları ve uygulanan formülasyon bileşimleri Tablo 5.2'de verilmiştir.

Tablo 5.2 Nanotanecik sentezinde formülasyon bileşimi ve nanotaneciklerin adlanladırılışı

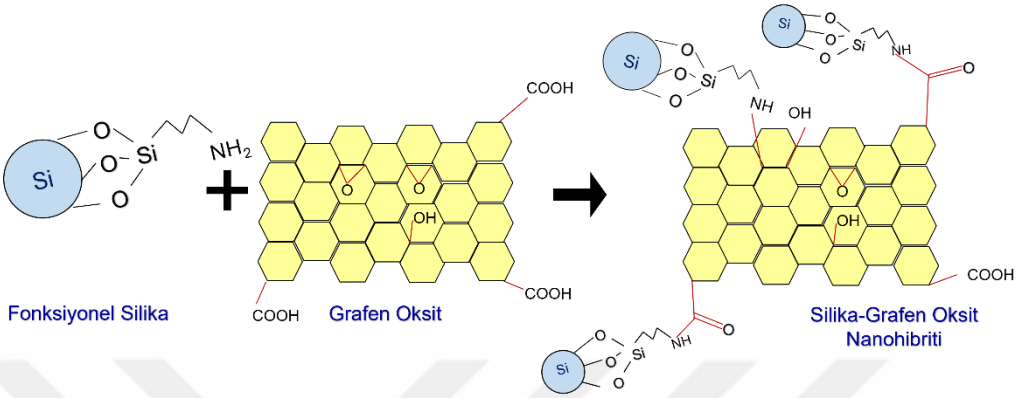
Nanotanecik Adı	**TEOS miktarı (mL)**	**NH_3 miktarı (mL)**	**Etanol miktarı (mL)**	**Reaksiyon süresi (saat)**	**Reaksiyon Sıcaklığı (°C)**	**APTES miktarı (mL)**
SiO_2_A1	1.90	2.85	60	8	78	2
SiO_2_A2	1.90	2.85	60	9	78	2
SiO_2_A3	1.90	2.85	60	10	78	2
SiO_2_A4	1.90	3.00	60	8	78	2
SiO_2_A5	1.90	3.00	60	9	78	2

5.3 Silika-Grafen Oksit Nanohibrit Sentezi

Nanohibrit yapının sentezi, grafen oksit ile APTES ile fonksiyonlandırılmış silika nanotaneciklerinin birleştirilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, 5 mg grafen oksit ve 10 mg fonksiyonlandırılmış silika, pH'ı 5'e ayarlanmış 30 mL fosfat tamponlu salin (PBS) çözeltisi içinde ayrı ayrı dağıtılmıştır edilmiştir. Dispersiyon işleminin ardından, grafen oksit dispersiyonu 1.5 saat, fonksiyonlandırılmış silika dispersiyonu ise 40 dakika boyunca ultrasonik işleme tabi tutulmuştur. Ultrasonikasyon sonrasında her iki dispersiyonun pH değeri tekrar 5'e ayarlanmıştır.

Devamında, pH'ı 5 olan grafen oksit dispersiyonu manyetik karıştırıcı altında iken sisteme 10 mg 1-Etil-3-(3-dimetilaminopropil)karbodiimid (EDC) ilave edilmiş ve karışım 30 dakika süreyle karıştırılmıştır. Bu aşamanın ardından pH değeri tekrar 5'e ayarlanmış ve pH'ı 5 olan fonksiyonlandırılmış silika dispersiyonu karışıma damla damla eklenmiştir. Elde edilen karışımın pH değeri son kez 5'e ayarlanmış ve çözelti oda sıcaklığında, manyetik karıştırıcı altında, orta hızda 24 saat boyunca karıştırılmıştır.

Reaksiyon tamamlandıktan sonra oluşan nanohibrit yapılar santrifüjlenerek çöktürülmüş ve üç kez saf su ile yıkama işlemi uygulanmıştır. Her yıkama sonrası santrifüjleme tekrarlanmış ve nihai ürün liyofilizatörde kurutularak elde edilmiştir. Nanohibrit sentezinin şematik gösterimi Şekil 5.2'de verilmiştir.



Şekil 5.2 Nanohibritlerin sentezi

Fonksiyonlandırılmış silika nanotaneciklerinin tanecik boyutu analizleri Tablo 6.1'de verilmiş olup, bu boyutlara göre elde edilen nanohibritlerin bileşenleri ve numune kodları Tablo 5.3'te verilmiştir.

5.4 Nanokompozit Kaplamaların Hazırlanması

Epoksi esaslı nanokompozit kaplamalar, silika–grafen oksit nanohibrit katkısı ile modifiye edilerek hazırlanmıştır. Bu çalışmada epoksi reçine/sertleştirici oranı sabit tutulmuş olup, nanohibrit katkı miktarı karışımın toplam ağırlığına göre %0.5 olarak belirlenmiştir.

Belirlenen orandaki silika-grafen oksit nanohibrit katkı, 2 mL etanol içerisinde dağıtılmış edilmiş ve homojen bir dağılım elde edilebilmesi amacıyla 40 dakika boyunca ultrasonik işlem uygulanarak dispersiyon hazırlanmıştır.

Bu kapsamda, epoksi ve sertleştirici karışımının toplam ağırlığının %0.5'i oranında belirlenen nanohibrit katkı, 2 mL etanol içinde dağıtılmıştır. Homojen dağılımın sağlanabilmesi amacıyla dispersiyon, 40 dakika boyunca ultrasonik işlem uygulanarak hazırlanmıştır.

Ultrasonikasyon işlemi tamamlandıktan sonra elde edilen silika-grafen oksit dispersiyonu, epoksi reçinesine ilave edilerek etanolün buharlaşması ve homojen

bir karışım elde edilmesi amacıyla manyetik karıştırıcıda bir gece boyunca karıştırılmıştır. Karışım daha sonra 60 °C sıcaklıktaki etüvde 3 saat süreyle kurutularak etanol tamamen uzaklaştırılmıştır.

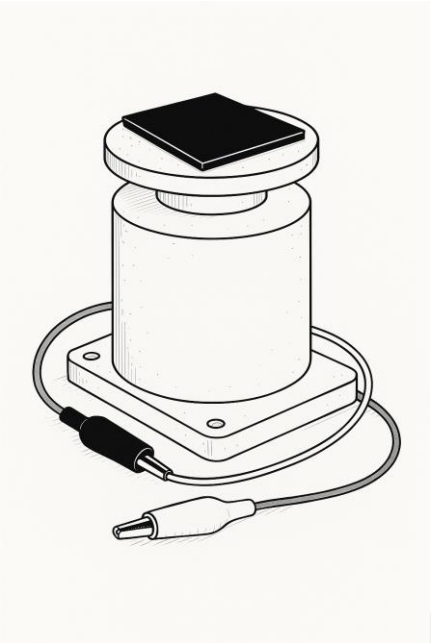
Kurutma işleminin ardından, epoksi reçinesine epoksi/sertleştirici oranı ağırlıkça 10/6 olacak şekilde sertleştirici eklenmiş ve cam baget yardımıyla karıştırılarak homojen bir karışım elde edilmiştir. Hazırlanan karışıma, sıcaklık uygulanmaksızın vakumlu etüvde 30 dakika boyunca degaz işlemi uygulanmıştır.

Nanohibrit katkısı içermeyen referans kaplamalarda ise aynı ağırlıkça oranda yalnızca epoksi ve sertleştirici karışımı hazırlanmış, 30 dakika süreyle degaz edilmiş ve ardından doğrudan kaplama uygulamasına geçilmiştir.

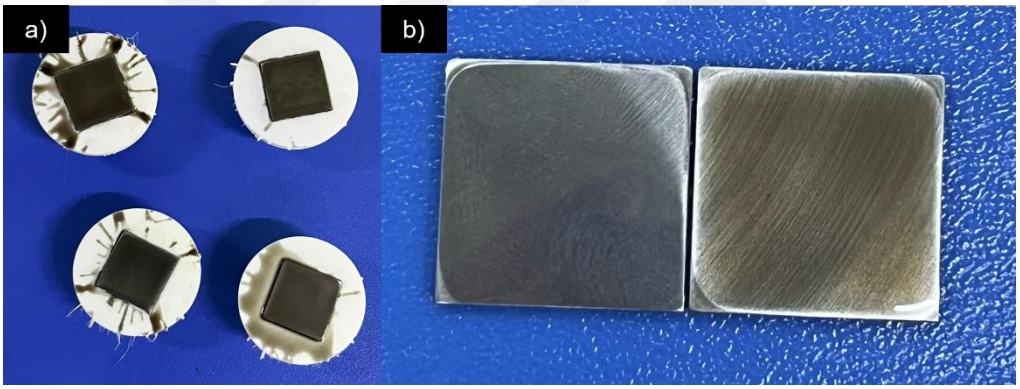
Elde edilen karışımlar, 2 cm × 2 cm boyutlarında hazırlanmış St37 çelik substratlar üzerine döndürerek kaplama (spin coating) yöntemiyle uygulanmıştır. Kaplama işlemi, Şekil 5.3'te gösterilen döndürerek kaplayıcı cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiş; işlem sonunda elde edilen kaplanmış yüzeyler Şekil 5.4'te verilmiştir.

Kaplama sırasında oluşabilecek hava kabarcıklarının giderilmesi için numuneler 15 dakika boyunca vakum altında bekletilmiştir. Daha sonra, kaplamalar etüvde 80 °C sıcaklıkta 1 saat süreyle sertleştirilmiştir.

Kaplamaların hazırlanma koşulları ve bileşenlerine göre isimlendirilmesi Tablo 5.3'te verilmiştir.



Şekil 5.3 Döndürerek kaplayıcı



Şekil 5.4 Silika – grafen oksit nanohibrit katkılı korozyon önleyici kaplama uygulaması. a) Kaplama_20nm numuneleri. b) Solda: Kaplama_Takviyesiz, sağda: Kaplama_50nm numuneleri.

Tablo 5.3 Nanokompozit kaplamaların numune kodlarının kaplama bileşenlerine göre isimlendirilişi

Kaplama Kodu	Takviye Elemanı	Nanohibrit Bileşenleri
Kaplama_Takviyesiz	-	-
Kaplama_20nm	SiO_2-GO_20nm	SiO_2_A1, GO
Kaplama_35nm	SiO_2-GO_35nm	SiO_2_A2, GO
Kaplama_50nm	SiO_2-GO_50nm	SiO_2_A3, GO
Kaplama_70nm	SiO_2-GO_70nm	SiO_2_A4, GO
Kaplama_90nm	SiO_2-GO_90nm	SiO_2_A5, GO

5.5 Karakterizasyon Yöntemleri

5.5.1 Tane Boyutu Analizi

Silika nanotaneciklerin tane boyutu analizi DLS yöntemi ile 1 mg/100 mL oranında nanotaneciğin etanolde dağıtılmasıyla hazırlanmış örneklerden ölçülmüştür. Elde edilen silika nanotaneciklerin ortalama tanecik boyutları Tablo 6.1'de verilmiştir.

5.5.2 Zeta Potansiyeli Analizi

Nanotaneciklerin zeta potansiyel ölçümleri, elektroforetik ışık saçılması (Electrophoretic Light Scattering, ELS) yöntemi ile yine Zetasizer Nano ZS cihazı kullanılarak yapılmıştır. Numuneler, 0.1 mg/mL konsantrasyonda hazırlanarak Bandelin Sonopuls (Germany) model ultrasonik prob sonikatör ile dağıtılmıştır. Ölçümler üç tekrarlı olarak gerçekleştirilmiş ve elde edilen değerlerle nanohibritlerin kolloidal stabiliteleri değerlendirilmiştir.

5.5.3 FT-IR Analizi

Nanohibritlerin yapısal özelliklerini ve fonksiyonel gruplarını belirlemek amacıyla Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) analizi gerçekleştirilmiştir. Ölçümler, Thermo Scientific marka Nicolet iS10 model FTIR spektrofotometre

kullanılarak, 4000–500 cm^{-1} dalga sayısı aralığında, 4 cm^{-1} spektral çözünürlükte ve 32 tarama ile yapılmıştır.

5.5.4 XRD Analizi

Nanohibrit numunelerin kristalografik yapıları, X-ışını kırınımı (XRD) yöntemiyle analiz edilmiştir. PANalytical X'Pert PRO model difraktometre ile yapılan ölçümler, $2\theta = 2°–70°$ aralığında ve 1°/dk tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Bu analiz ile nanohibritlerin kristallik dereceleri, yapısal düzenleri ve faz içerikleri ortaya konmuştur.

5.5.5 FE-SEM Analizi

Nanohibrit numunelerinin yüzey morfolojisi ve mikroyapısal detaylarının incelenmesi amacıyla, Thermo Scientific marka Apreo 2 S LoVac model alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM) kullanılmıştır. Görüntüler 2.00 kV ve 3.00 kV ivme gerilimlerinde, 100.000× ve 250.000× büyütmelerde elde edilmiştir.

5.5.6 TGA Analizi

Nanohibritlerin termal kararlılıkları, Seiko – Exstar 6000 model TG/DTA cihazı ile termogravimetrik analiz (TGA) yöntemiyle belirlenmiştir. Ölçümler 25–850 °C sıcaklık aralığında 10 oC/dk. ısıtma hızında gerçekleştirilmiş ve sıcaklığa bağlı kütle kaybı izlenmiştir.

5.5.7 Kaplama Kalınlığı Analizi

Kaplamaların ortalama kalınlıkları DeFelsko Positest DFT Combo model kaplama kalınlık ölçme cihazı ile belirlenmiştir. Analiz, kaplama yüzeylerinin farklı noktalarından alınan çoklu ölçümlerle gerçekleştirilmiş ve ortalama kalınlık değeri mikrometre cinsinden raporlanmıştır.

5.5.8 AFM Analizi

Polimer nanokompozit kaplamaların yüzey pürüzlülüğü, Ambios-Quesant USPM (Universal Scanning Probe Microscope) cihazının Atomic Force Microscopy (AFM) ünitesi kullanılarak analiz edilmiştir. Tapping modu (intermittent-contact mode) ile yapılan ölçümlerde, yüzey topografyası ve faz görüntüleri elde edilmiştir. Bu mod, özellikle yumuşak yüzeylerin bozulmadan incelenmesini sağladığı için tercih edilmiştir.

5.5.9 Optik Mikroskop Analizi

Kaplama yüzeylerinin genel morfolojik özelliklerinin gözlemlenmesi amacıyla Nikon ECLIPSE MA100 model optik mikroskop görüntülemeleri yapılmıştır. Elde edilen görüntüler, kaplama homojenliği ve yüzey bütünlüğü açısından değerlendirilmiştir.

5.5.10 Temas Açısı Analizi

Kaplama yüzeylerinin ıslanabilirliğini belirlemek amacıyla temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ölçümler, Biolin Scientific firmasına ait Optical Tensiometer Theta Lite cihazı ile yapılmıştır. Bu yöntemde sıvı damlanın katı yüzey üzerindeki açısı görüntü işleme yoluyla analiz edilmiştir. Ölçümler sabit ortam koşullarında ve tekrarlanabilirlik esasına göre yürütülmüştür.

5.5.11 Sertlik Testi

Kaplamaların mekanik dayanım performansını belirlemek amacıyla PCE-DD-D model durometre cihazı ile Shore D sertlik testleri uygulanmıştır. Analiz, kaplama yüzeylerinin farklı noktalarından alınan çoklu ölçümlerle gerçekleştirilmiş ve ortalama Shore D sertlik değerleri raporlanmıştır.

5.5.12 Korozyon Testi (Potansiyodinamik Polarizasyon)

Nanokompozit kaplamaların korozyon direncini değerlendirmek amacıyla, %3.5 NaCl çözeltisi içerisinde potansiyodinamik polarizasyon testi uygulanmıştır. Ölçümler, IVIUM Vertex.EIS.1A/10V model potansiyostat/galvanostat cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen akım-gerilim eğrileri üzerinden korozyon potansiyeli ve korozyon akım yoğunluğu gibi elektrokimyasal parametreler analiz edilmiştir.

6
BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1 Nano Yapıların Karakterizasyonu

Modifiye Stöber yöntemi uygulanarak yerinde sentez ile APTES ile fonksiyonlandırılmış ve ortalama boyutları 20-90 nm arasında değişen beş farklı boyutta silika nanotanecik sentezlenmiştir. Bu nanotaneciklere grafen oksit nanotabakaları kimyasal olarak bağlanarak nanohibrit yapılar elde edilmiştir. Farklı tanecik boyutlarında sentezlenen APTES ile fonksiyonlandırılmış silika ve bu siliklardan elde edilmiş silika-grafen oksit nanohibritlerinin karakterizasyonu tanecik boyutu, zeta potansiyeli, TGA ve FT-IR analizleri ile gerçekleştirilmiştir.

6.1.1 Tane Boyutu Analizi

Silika nanotaneciklerin tane boyutu analizi DLS yöntemi uygulanarak numunelerin 1 mg/100 mL oranında etanolde dağıtılmasıyla ölçülmüştür. Elde edilen silika nanotaneciklerin tane boyutu analizi sonuçları Tablo 6.1'de verilmiştir.

Tablo 6.1 Silika nanotaneciklerinin ortalama tane boyutları

Numune Kodu	Nanotanecik Boyutu (nm)
SiO_2_A1	20
SiO_2_A2	34
SiO_2_A3	49
SiO_2_A4	71
SiO_2_A5	89

Tanecik boyutlarının 20 nm ile 90 nm arasında değiştiği tespit edilmiştir. Bu bulgular, nano boyutlu taneciklerin sentezinde reaksiyon süresi ve ortam pH'ını ayarlayan amonyak miktarı gibi parametrelerin tanecik boyutu üstünde belirleyici olduğunu ortaya koymuştur.

Reaksiyon sürelerinin artmasıyla birlikte tanecik boyutlarında da artış gözlemlenmiştir. Bu durum, LaMer modeli ile açıklanan tanecik oluşum mekanizmasıyla uyumludur (Kharchenko, Myronyuk, Melnyk, & Sivolapov, 2017). Çekirdeklenme evresinin sona ermesinin ardından çekirdekler, ortamda mevcut olan monomerlerle beslenerek zaman içinde büyümeye devam etmiştir. TEOS'un tamamının reaksiyona girmediği durumlarda, uzun süreli reaksiyonlar büyük çaplı taneciklerin oluşmasına yol açmıştır.

Ayrıca, sabit TEOS miktarı altında amonyak miktarının artmasının da tanecik boyutunu anlamlı ölçüde etkilediği belirlenmiştir. Amonyak hem pH'ı yükseltip TEOS'un hidrolizini hızlandırmakta hem de kondenzasyon polimerleşmesini katalize ederek çekirdek büyümesini desteklemektedir. Bu durum klasik çekirdeklenme teorisinin öngördüğü şekilde, süpersatürasyon seviyesinin artmasıyla birlikte çekirdeklenme hızının ve buna bağlı olarak tanecik oluşumunun arttığını desteklemektedir.

6.1.2 Zeta Potansiyeli Analizi

Zeta potansiyeli analizi, yerinde sentez metodu kullanılarak APTES ile fonksiyonlandırılmış silika nanotaneciklerinin ve silika-grafen oksit nanohibritlerinin yüzey yük karakteristiklerini belirlemek amacıyla gerçekleştirilmiştir.

Zeta potansiyeli -10 mV ile +10 mV arasında olan nanotanecikler güçlü katyonik, -30 mV'tan küçük ve +30 mV'tan büyük olan nanotanecikler ise güçlü anyonik olarak değerlendirilmektedir (Clogston & Patri, 2010). Zeta potansiyeli ±0–10 mV olan tanecikler çok kararsız, ±10–20 mV olan tanecikler az kararlı, ±20–30 mV olan tanecikler orta kararlı ve ±30 mV'tan büyük olan tanecikler ise yüksek kararlı tanecikler olarak kabul edilmektedir (Bhattacharjee, 2016).

APTES yapısındaki silanol grupları, silika yüzeyindeki eksi yüklü hidroksil gruplarının yerine geçerek silika yüzeyine bağlanır. Diğer uçta bulunan pozitif yük taşıma eğilimindeki amino grupları ise daha sonra grafen oksit ile bağlanarak hibrit

yapıyı oluşturmak üzere boşta kalır. Bu durum, nanotaneciklerin zeta potansiyellerinin sıfıra yakın bir değere yerleşmesine ve daha kararsız yapılar göstermelerine yol açar.

Tablo 6.2'de gösterilen analiz sonuçları, SiO_2_A1, SiO_2_A2, SiO_2_A3, SiO_2_A4 ve SiO_2_A5 numunelerinin yüzeylerinin başarılı bir şekilde fonksiyonlandırıldığını göstermektedir.

Tablo 6.2 Fonksiyonlandırılmış silika nanotaneciklerinin zeta potansiyelleri

Numune Kodu	**Zeta Potansiyeli (mV)**
SiO_2_A1	-2.41
SiO_2_A2	-2.45
SiO_2_A3	-1.76
SiO_2_A4	- 1.30
SiO_2_A5	- 0.20

Silika-grafen oksit nanohibritlerinin oluşumu sırasında, negatif yüklü hidroksil ve karboksil gruplarından zengin grafen oksitin fonksiyonel silika yüzeyine bağlanması sonucunda nanohibritin zeta potansiyelinin negatif değerlere düştüğü tespit edilmiştir. Zeta potansiyelinde gözlemlenen bu negatif değerdeki artış, grafen oksit ile silika arasındaki bağlanmanın başarılı bir şekilde gerçekleştiğini doğrulayan bir kanıt olarak değerlendirilmektedir (Lu et al., 2018). Elde edilen silika-grafen oksit nanohibritlerinin zeta analizi sonuçları Tablo 6.3'de verilmiştir.

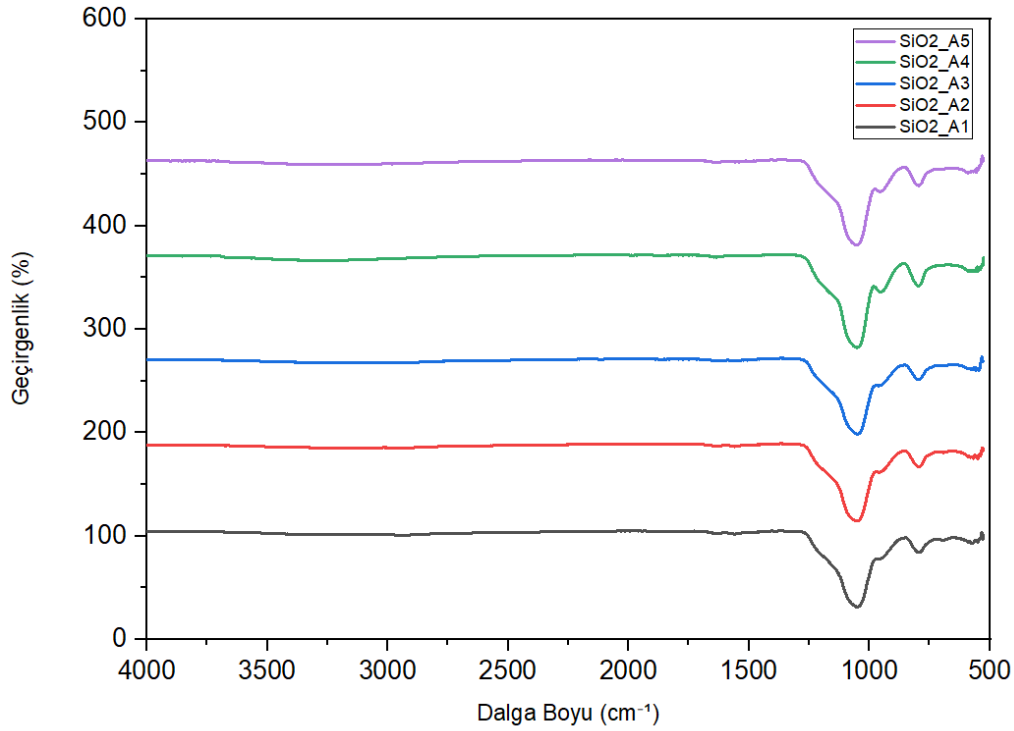
Tablo 6.3 Silika – grafen oksit nanohibritlerinin zeta potansiyelleri

Numune Kodu	Zeta Potansiyeli (mV)
SiO_2-GO_20nm	-16
SiO_2-GO_35nm	-23
SiO_2-GO_50nm	-27
SiO_2-GO_70nm	-16
SiO_2-GO_90nm	-22

6.1.3 FT-IR Analizi

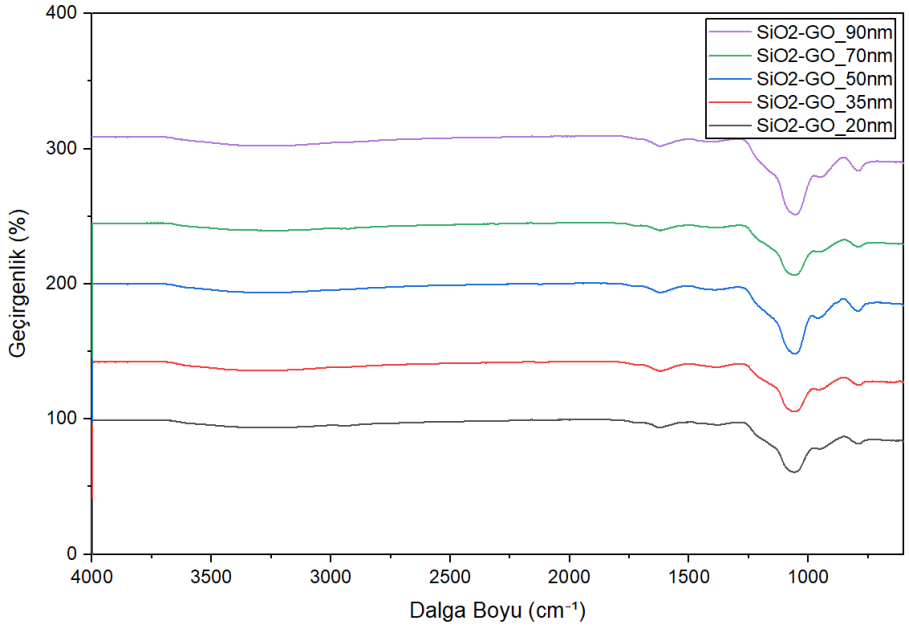
Nanotaneciklerden elde edilen numuneler, 4000–650 cm^{-1} dalga sayısı aralığında, 4 cm^{-1} çözünürlükte ve 16 tarama tekrarı ile FT-IR yöntemi kullanılarak analiz edilmiştir. APTES ile fonksiyonlandırılmış silika nanotaneciklerine ait FT-IR spektrumları Şekil 6.1'de, silika–grafen oksit nanohibritlerine ait spektrumlar ise Şekil 6.2'de sunulmuştur. Ayrıca, grafen oksit, SiO_2-A1 ve SiO_2-GO_20nm numunelerinin FT-IR spektrumlarının karşılaştırmalı olarak yer aldığı grafik Şekil 6.3'te verilmiştir.

APTES ile fonksiyonlandırılmış silika taneciklerine taneciklerine ait Si–O–Si ve Si–OH gruplarının gerilme (stretching) titreşim bantları sırasıyla 1071 cm^{-1} ve 959 cm^{-1}'de gözlemlenmiştir. Ayrıca, Si–OH grubunun eğilme (bending) titreşim bandı 796 cm^{-1}'de belirlenmiştir. APTES modifikasyonuna bağlı olarak, yapıdaki N–H, C–H ve C–N gruplarına ait gerilme ve eğilme titreşimlerine karşılık gelen 1366 cm^{-1}, 1738 cm^{-1} ve 2971 cm^{-1} bölgelerinde karakteristik bantlar ortaya çıkmıştır. Bu bulgular, APTES moleküllerinin silika yüzeyine başarıyla bağlandığını göstermektedir (Petreanu et al., 2022).

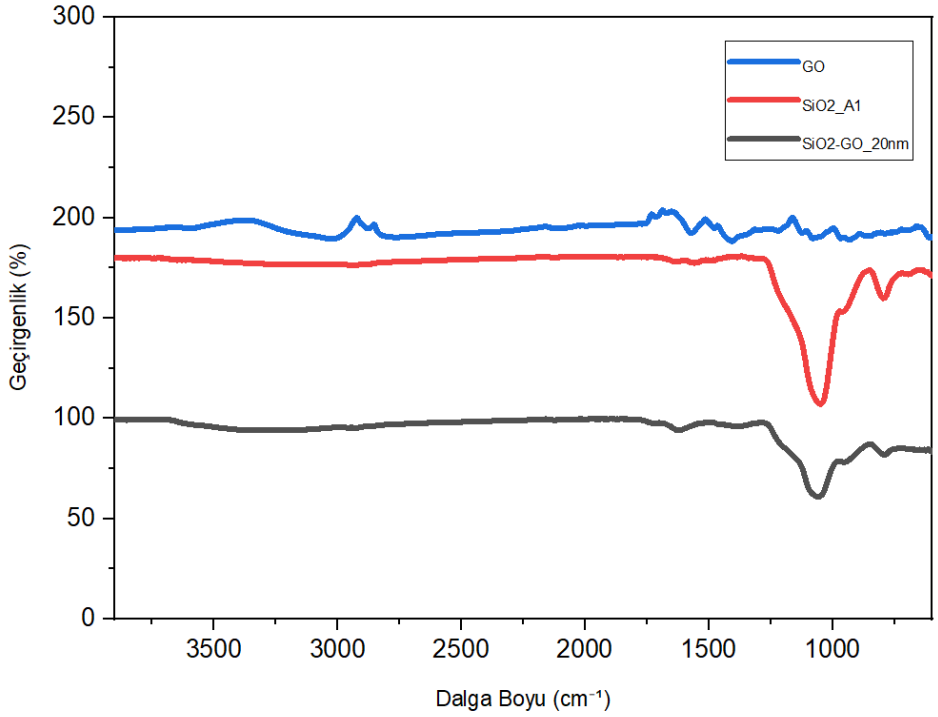


Şekil 6.1 APTES ile fonksiyonlandırılmış silika nanotanecik numunelerin FT-IR Spekturumları

Grafen oksit ve APTES ile fonksiyonlandırılmış silika arasında meydana gelen kimyasal bağlanma sonucunda, 1624 cm^{-1}'de C=O gerilmesi, 1558 cm^{-1}'de N–H eğilmesi ve 1392 cm^{-1}'de C–N gerilmesi titreşim bantları gözlemlenmiştir. Ayrıca, silika–APTES yapısına ait amino ($-NH_2$) gruplarından kaynaklanan 1418 cm^{-1} ve 1558 cm^{-1} bantlarının nanohibrit spektrumunda kaybolduğu tespit edilmiştir. Bu durum, amino gruplarının grafen oksit ile reaksiyona girerek amid bağları oluşturduğunu ve böylece nanohibrit yapının başarılı bir şekilde oluştuğunu kanıtlamaktadır (Haeri, Ramezanzadeh & Asghari, 2017).



Şekil 6.2 Sentezlenen nanohibritlerin FT-IR Spektrumları



Şekil 6.3 SiO_2_A1, SiO_2-GO_20nm ve GO numunelerinin FT-IR Spektrumları

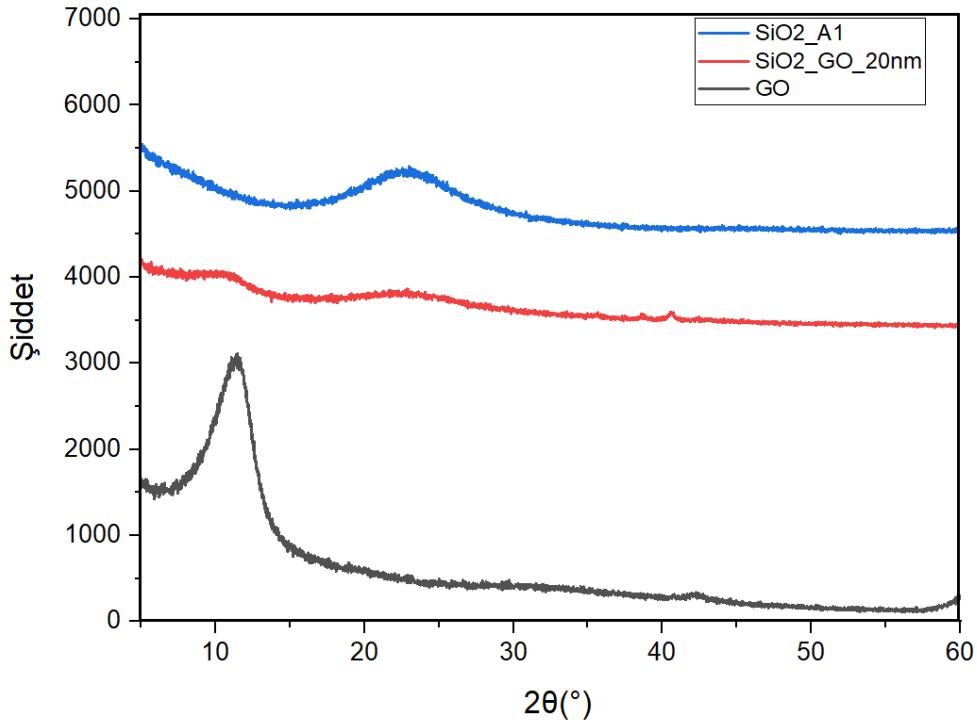
6.1.4 X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi

Sentezlenen nano yapıların amorf ve kristalin özelliklerini incelemek amacıyla X-ışını kırınımı analizi gerçekleştirilmiş olup, elde edilen kırınım desenleri Şekil 6.4'te sunulmuştur.

Grafen oksit yapısına ait karakteristik kırınım piki genellikle 2θ = 10.86° konumunda gözlemlenmekte olup, bu pik grafen oksidin düzenli tabakalı yapısını ve oksijen içeren fonksiyonel gruplar nedeniyle artan katmanlar arası mesafeyi temsil eden (001) düzlemi ile ilişkilendirilmektedir (Viprya et al., 2023; Abdelkhalek et al., 2022). Bragg denklemi ($n\lambda = 2d.\sin\theta$) kullanılarak yapılan hesaplama sonucunda bu düzleme karşılık gelen katmanlar arası mesafe (d) yaklaşık 0.817 nm olarak belirlenmiştir. Bu değer, literatürde grafen oksit için rapor edilen tipik katmanlar arası mesafe aralığı ile uyumludur (Stobinski et al., 2014; Yazıcı et al., 2016; Tiyek et al., 2016).

SiO_2_A1 örneğine ait XRD deseninde, 2θ = 22° civarında gözlenen geniş ve düşük şiddetli bant, amorf silikanın karakteristik "parmak izi" özelliğini yansıtmaktadır. Bu bant, amorf silika için literatürde bildirilen desenlerle uyumludur (Gemeay et al., 2018; Rahman et al., 2020) ve silikanın belirli bir kristal düzene sahip olmadığını, rastgele dağılmış bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

SiO_2–GO_20nm numunesine ait XRD deseni incelendiğinde, grafen okside özgü (001) düzlemine ait karakteristik piklerin belirgin şekilde bastırıldığı görülmektedir. Bu durum, silika nanoparçacıklarının grafen oksit yüzeyine başarıyla yerleştiğini ve bunun sonucunda grafen oksidin tabakalı kristal yapısının bozulduğunu göstermektedir. Silika fazının katmanlar arası düzeni engellemesi, grafen oksidin kristal istiflenmesini ortadan kaldırmış ve yapının daha düzensiz, dolayısıyla daha amorf bir hâl almasına neden olmuştur. XRD verileri, grafen oksit yapısının silika ile modifikasyonu sonucunda kristalliğini kaybederek amorf karakterli bir grafen oksit–silika nanohibrit yapısına dönüştüğünü düşündürmektedir. Bu değişim, yüzey modifikasyonunun başarıyla gerçekleştiğini ve hedeflenen hibrit yapının elde edildiğini göstermektedir.

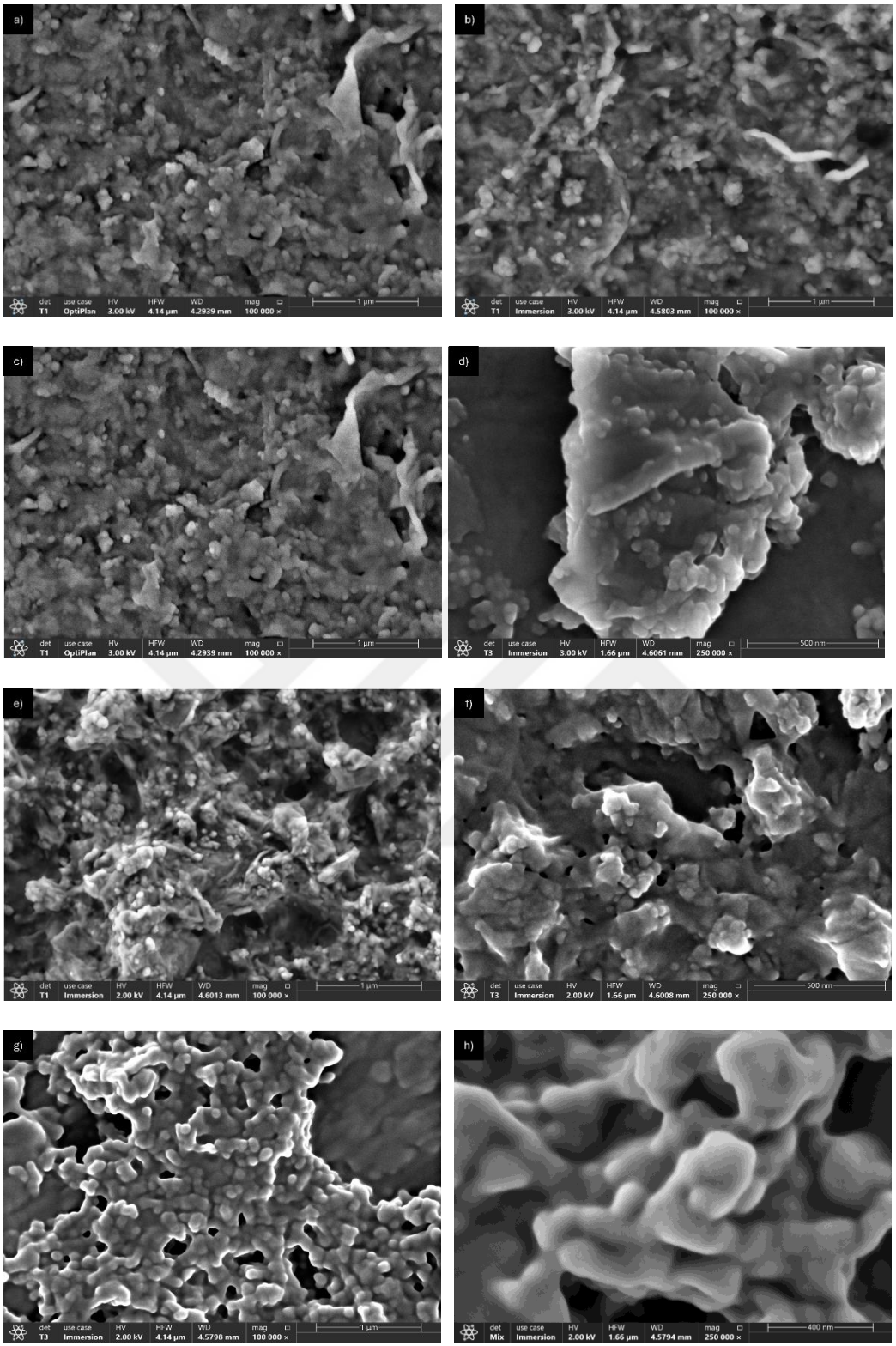


Şekil 6.4 Nano yapıların XRD spektrumları

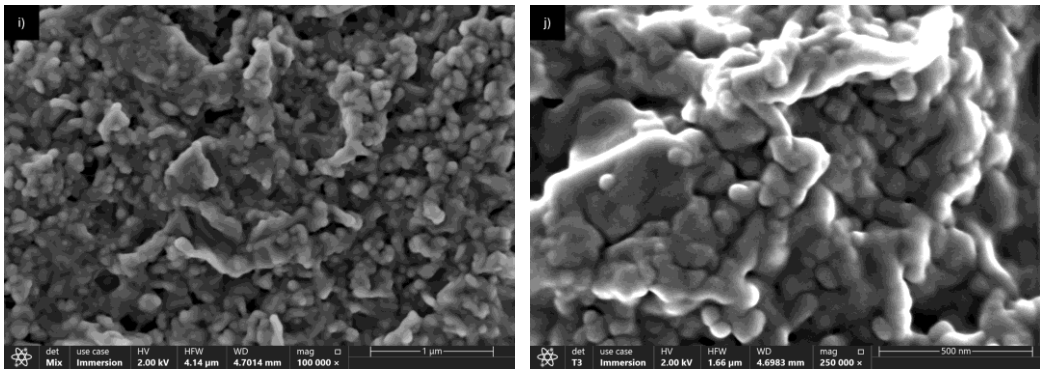
6.1.5 Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM)Analizi

Silika–grafen oksit nanohibritlerine ait yüzey morfolojileri, FE-SEM ile incelenmiş ve elde edilen görüntüler sırasıyla Şekil 6.5'te sunulmuştur. Yapılan analizler, silika tanecik boyutunun 50 nm ve altına düştüğü örneklerde (Şekil 5.4a–f), silika taneciklerinin doğrudan grafen oksit tabakalarının yüzeyine bağlanma eğilimi gösterdiğini ortaya koymuştur. Buna karşılık, tanecik boyutunun 50 nm'nin üzerine çıktığı örneklerde (Şekil 6.5g–j), silika taneciklerinin grafen oksit tabakaları tarafından sarıldığı gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar literatürle uyumludur (Falahatian, Karimzadeh, & Raeissi, 2022; Aslan, 2023; Lee et al., 2012).

Bu gözlem, silika tanecik boyutunun nanohibrit yapı üzerindeki morfolojik etkisini açıkça ortaya koymakta; daha küçük taneciklerin yüzeye tutunma eğilimi gösterdiğini, daha büyük taneciklerin ise grafen oksit katmanları tarafından çevrelenerek hibrit yapının içsel düzenini etkileyebileceğini göstermektedir.



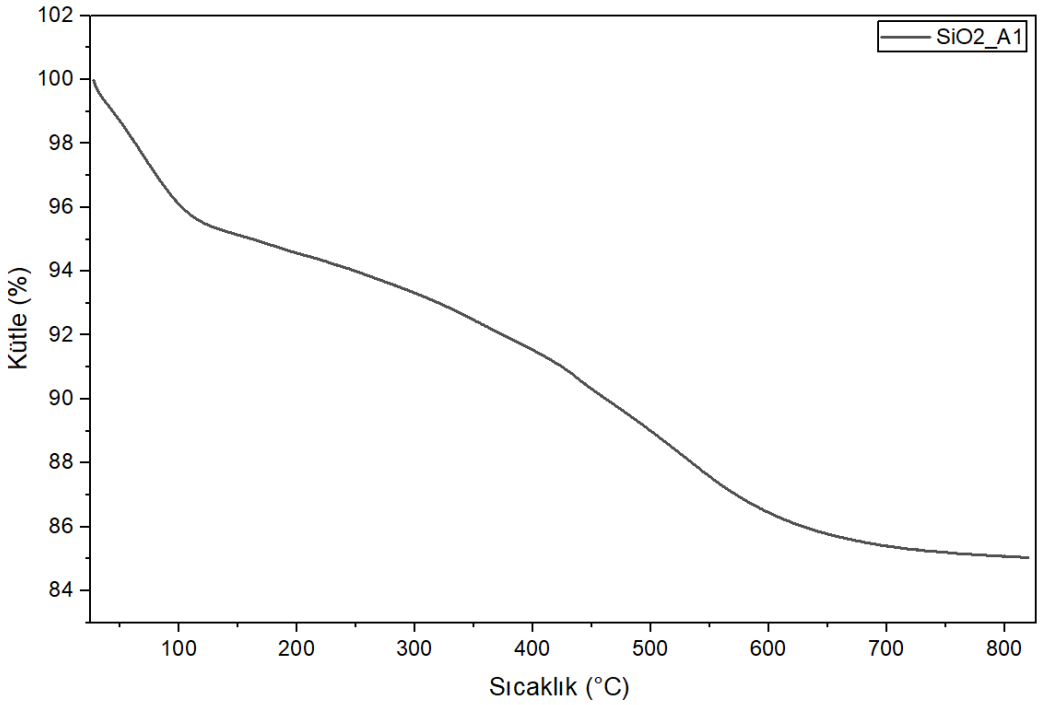
Şekil 6.5 Silika–grafen oksit nanohibritlerine ait FE-SEM görüntüleri: a–b) SiO_2-GO_20nm, c–d) SiO_2-GO_35nm, e–f) SiO_2-GO_50nm



Şekil 6.5 Silika–grafen oksit nanohibritlerine ait FE-SEM görüntüleri: , g–h) SiO_2-GO_70nm, i–j) SiO_2-GO_90nm.

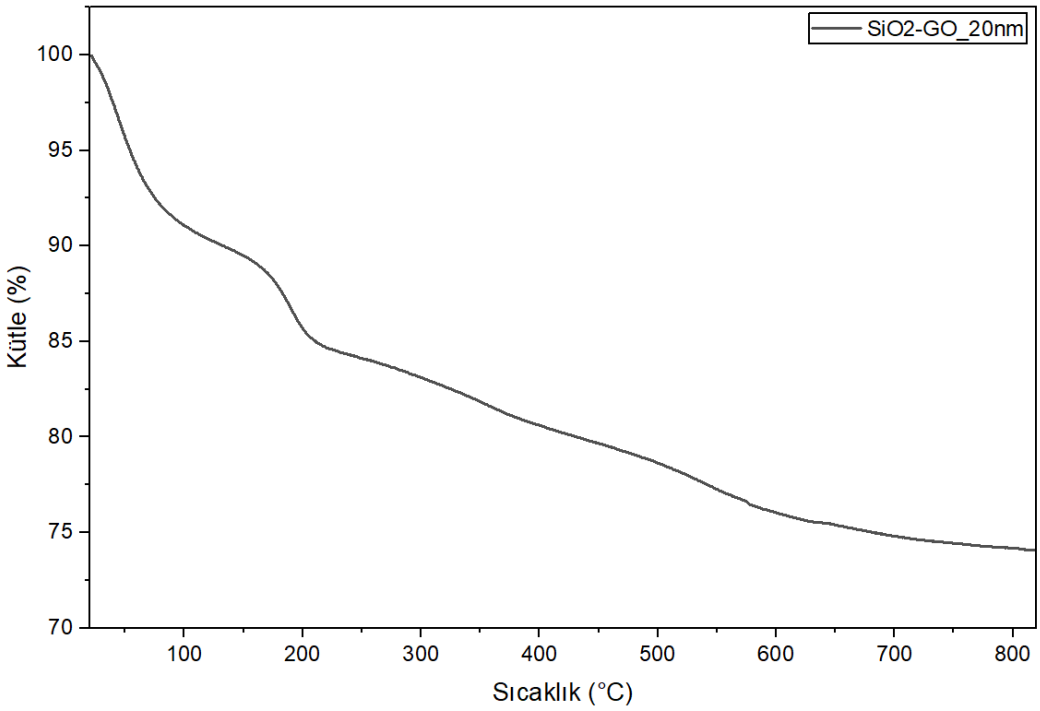
6.1.6 Termogravimetrik (TGA) Analiz

Şekil 6.6 ve 6.7 sırasıyla SiO_2-A1 ve SiO_2-GO_20nm numunelerine ait TGA eğrilerini göstermektedir. SiO_2-A1 numunesinin ısıl bozunması (~28 °C) ile 820 °C arasında dört ana aşamada gerçekleşmiş olup toplam kütle kaybı %14.75 olarak bulunmuştur. İlk aşamada 30–150 °C aralığında %4.63'lük kayıp fiziksel/adsorbe su ve uçucu kalıntılara; ikinci aşamada 150–400 °C arasında %3.61'lik kayıp silanol gruplarının kondenzasyonu ile zayıf bağlı APTES parçacıklarının uzaklaşmasına (Estevão et al., 2021); üçüncü aşamada 400–600 °C aralığında %5.10'luk en büyük kayıp kovalent bağlı APTES'in propil zincirlerinin bozunmasına ve 600–820 °C aralığında %1.41'lik kayıp ise kalan karbonlu kalıntıların yavaş oksidatif ayrışmasına atfedilmiştir (Mahtabani et al., 2020). İlk su kaybı çıkarıldığında APTES kaynaklı organik yük yaklaşık %10.1 olup fonksiyonelleştirmenin başarılı ve kontrollü olduğunu göstermektedir. 600 °C üzerindeki minimal ek kayıp, inorganik silika iskeletinin termal kararlılığını koruduğunu teyit etmektedir.



Şekil 6.6 SiO_2_A1 numunesinin TGA eğrisi

SiO_2-GO_20nm numunesinde (~20 °C) ile 820 °C arasında kütle kaybı %25.60 olup ısıl bozunma çok kademeli bir profil sergilemiştir: 25–50 °C'de %3.92'lik meydana gelen kütle kaybı fiziksel olarak bağlı suyun uzaklaşmasına karşılık gelmektedir. 50–120 °C'de %5.33'lik kayıp meydana gelmiştir. Bu kayıp, ara tabaka suyu ve çok zayıf bağlı oksijenli grupların başlangıç ayrışmasından kaynaklanmaktadır. 120–250 °C aralığında %6.27'lik bir kütle kaybı meydana gelmiş olup bu durum, karboksil, epoksi ve hidroksil gibi oksijenli fonksiyonel grupların parçalanması ve CO/CO_2 çıkışıyla ilişkilidir (Zhang & Choi, 2012). 250–400 °C aralığında gözlenen %3.53'lük kütle kaybı, fonksiyonel grup ayrışmasının devamı ve yapısal yeniden düzenlemeyi işaret etmektedir. 400–600 °C arasında gerçekleşen %4.58'lik kayıp, GO karbon iskeletinin pirolizi ve karbonizasyonuna bağlanmaktadır. 600–820 °C aralığındaki %1.97'lik kütle kaybı ise kalan karbonun oksidasyonunu yansıtmaktadır. Bu çok kademeli davranış grafen oksitin heterojen oksijen içeren yapısıyla uyumludur.



Şekil 6.7 SiO_2-GO_20nm numunesinin TGA eğrisi

İki numune karşılaştırıldığında, SiO_2-GO_20nm numunesi için tespit edilen toplam kütle kaybının (%25.60) SiO_2_A1 numunesi için elde edilenden (%14.75) daha yüksek olduğu görülmektedir. SiO_2_A1 örneğinde organik ayrışma tek geniş sıcaklık penceresinde (400–600 °C) yoğunlaşırken GO örneğinde 25–600 °C boyunca ardışık kayıplar gerçekleşmiştir. Her iki numunede de 600 °C'nin üzerinde kütle kaybının çok sınırlı kalması, bu sıcaklığın ötesinde bir kalıntı oluştuğunu göstermektedir. TGA aanalizinden elde edilen bu sonuçlar SiO_2_A1 yapısına GO nanotabakalarının bağlandığını desteklemektedir.

6.2 Nanokompozit Kaplamaların Karakterizasyonu

6.2.1 Kaplama Kalınlığı Ölçümü

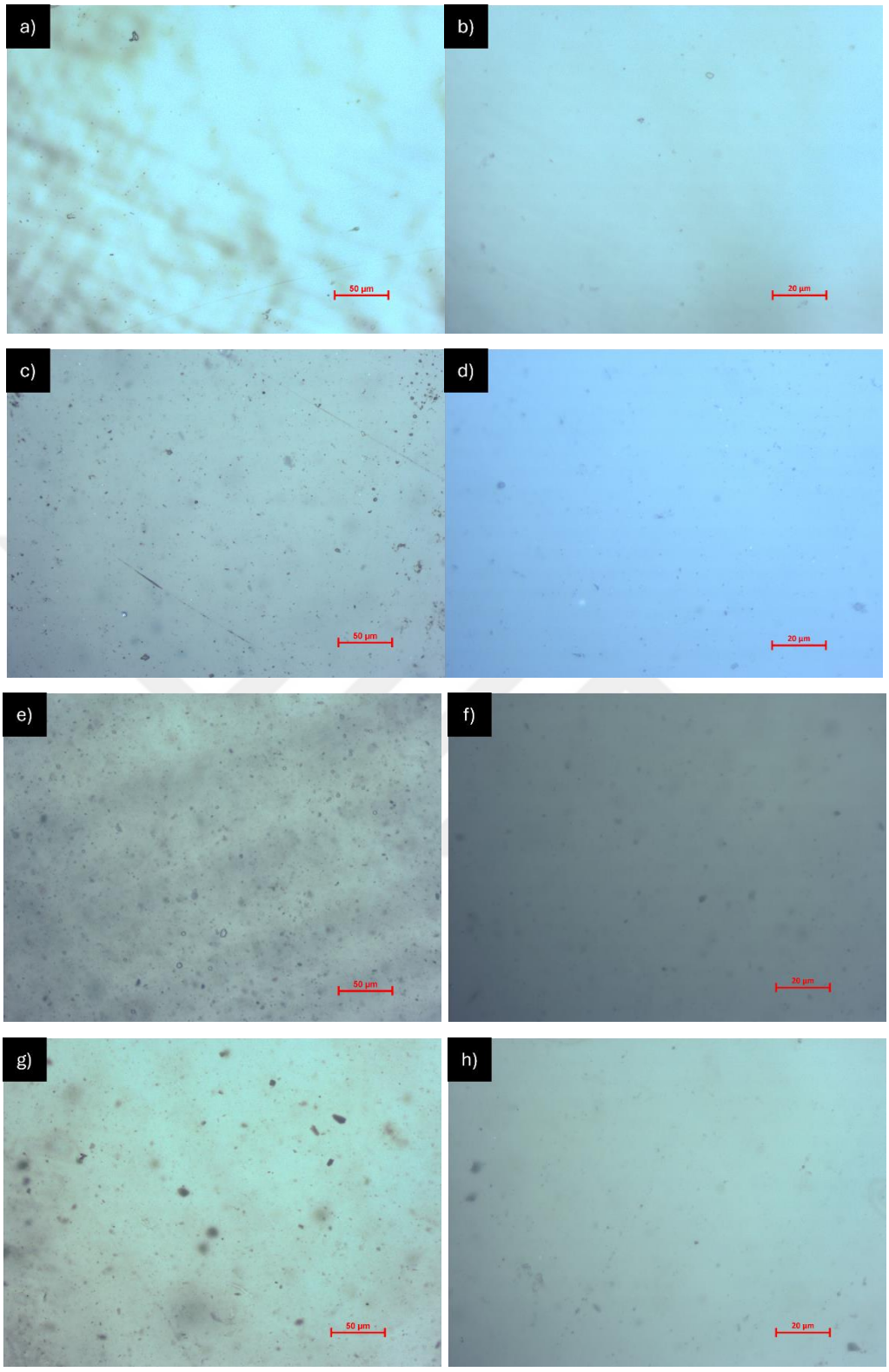
Döndürerek kaplama yöntemiyle, aynı hız ve süre parametreleri kullanılarak uygulanan kaplamaların kalınlıkları, prob tipi bir kalınlık ölçüm cihazı ile belirlenmiş ve sonuçlar Tablo 6.4'te sunulmuştur. Ölçümler, her bir substratın yüzeyinde rastgele seçilen 5 farklı noktadan gerçekleştirilmiş ve elde edilen değerlerin aritmetik ortalamaları alınmıştır. Kalınlık ölçüm sonuçları, kaplama işlemi sırasında aynı parametrelerin uygulanmasıyla benzer kalınlıklarda ve homojen yapıda kaplamalar elde edildiğini ortaya koymuştur.

Tablo 6.4 Nanokompozitlerin kaplama kalınlığı değerleri

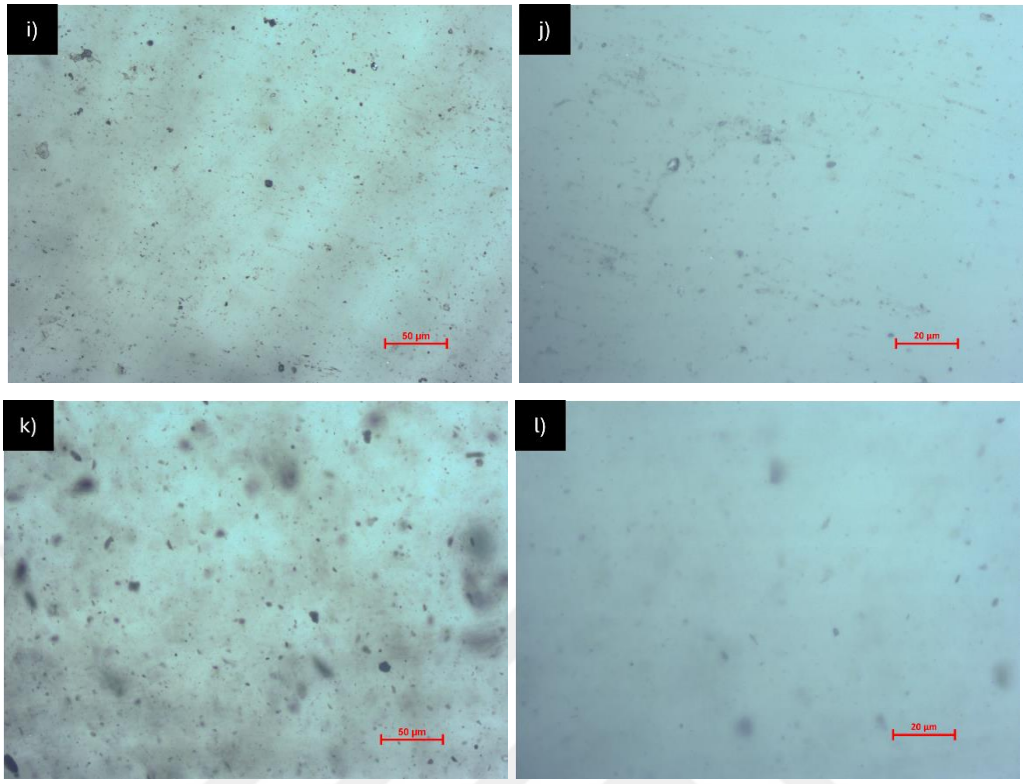
Numune Kodu	Kaplama Kalınlığı (µm)
Kaplama_Takviyesiz	80
Kaplama_20nm	82
Kaplama_35nm	86
Kaplama_50nm	81
Kaplama_70nm	86
Kaplama_90nm	97

6.2.2 Optik Mikroskop Analizi

Kaplama örneklerine ait optik mikroskop görüntüleri, 200× ve 500× büyütmelerle elde edilmiştir (Şekil 6.8). Tüm kaplamalarda nanotaneciklerin yüzey üzerindeki dağılımı homojen bir şekilde gerçekleşmiştir. Bununla birlikte, kaplama içerisinde kullanılan nanohibrit yapısındaki silika nanotanecik boyutunun artmasıyla birlikte, bu durum optik mikroskop görüntülerine de yansımış ve taneciklerin görünürlüğü artmıştır. Özellikle daha büyük boyutlu silika nanotaneciklerinin kullanıldığı kaplamalarda, yüzey morfolojisinde belirgin değişiklikler gözlemlenmiştir. Bu da nanotanecik boyutunun, kaplama yüzey özellikleri üzerinde doğrudan etkili olduğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 6.8 Kaplamalara ait 200x (solda) ve 500x (sağda) büyütme ile elde edilmiş optik mikroskop görüntüleri: a–b) Kaplama_Takviyesiz c-d) Kaplama_20nm, e-f) Kaplama_35nm, g-h) Kaplama_50nm



Şekil 6.8 Kaplamalara ait 200x (solda) ve 500x (sağda) büyütme ile elde edilmiş optik mikroskop görüntüleri i-j) Kaplama_70nm, k-l) Kaplama _90nm.

6.2.3 AFM Analizi

Kaplama yüzeylerinin morfolojik özellikleri, takviye edilen nanohibritin türüne bağlı olarak Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ile değerlendirilmiştir. Elde edilen ortalama karekök sapması (Rq) ve aritmetik ortalama yüzey pürüzlülük sapması (Ra) değerleri Tablo 6.5'te, 2 boyutlu ve 3 boyutlu AFM görüntüleri Şekil 6.9 ve Şekil 6.10'da sunulmuştur. Sonuçlar, nanohibrit katkısının kaplama yüzey pürüzlülüğü üzerinde belirgin bir etkisi olduğunu göstermektedir.

Tablo 6.5 Kaplamaların yüzey pürüzlülük verileri

Numune Kodu	Rq (nm)	Ra (nm)
Kaplama_Takviyesiz	13.59	10.54
Kaplama_20nm	2.352	1.870
Kaplama_35nm	4.157	3.261
Kaplama_50nm	6.588	2.943
Kaplama_70nm	2.477	1.827
Kaplama_90nm	3.629	2.973

Ra ve Rq ölçümleri arasındaki temel fark, Ra'nın yüzeydeki yükseklik sapmalarının mutlak ortalamasını verirken, Rq'nun bu sapmaların karesinin ortalamasının karekökünü alarak daha hassas ve uç değerleri daha fazla yansıtan bir pürüzlülük göstergesi olmasıdır.

Ölçümler sonucunda, Ra ve Rq değerleri arasında gözlemlenen bazı farklılıklar; yüzeyde lokal bölgelerde ani yükseklik değişimlerinin (çıkıntı veya çukur) bulunduğunu göstermektedir. Bu durum, malzeme yüzeyinde bazı düzensizliklerin ya da sivri morfolojik yapıların varlığına işaret etmekte ve bu tür yapıların özellikle Rq parametresini artırdığı anlaşılmaktadır.

Nano katkılar, polimer matris içerisinde homojen dağıldıklarında mikro boşlukları doldurarak yüzey pürüzlülüğünü azaltırlar. Nanohibrit sistemlerde kullanılan silika taneciklerinin boyutu, elde edilen nanohibrit morfolojisini doğrudan etkileyebilmekte; bu durum da nanokompozit yapıda aglomerasyon oluşumuna neden olabilmektedir. Böyle bir yapı içinde, yüzeyde meydana gelen düzensiz partikül dağılımı ve lokal yoğunluk farklılıkları, yüzey pürüzlülüğünün Rq üzerinden daha hassas ve doğru bir şekilde değerlendirilmesini mümkün kılmaktadır.

Dolayısıyla kaplamanın yüzey pürüzlülüğü analiz edilirken yalnızca Ra değil, Rq değerlerinin de dikkate alınması, yüzey pürüzlülüklerin doğru biçimde yorumlanması açısından önem arz etmektedir.

Kaplama_Takviyesiz numunesinde Rq değerinin 13.59 nm olarak ölçülmesi, yüzeyin oldukça pürüzlü bir morfolojiye sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Bu durum, katkı maddesi içermeyen epoksi matrisin düzgün bir yüzey oluşturma kaabiliyetinin sınırlı olduğunu ve yüzeyde heterojenlikler barındırdığını göstermektedir.

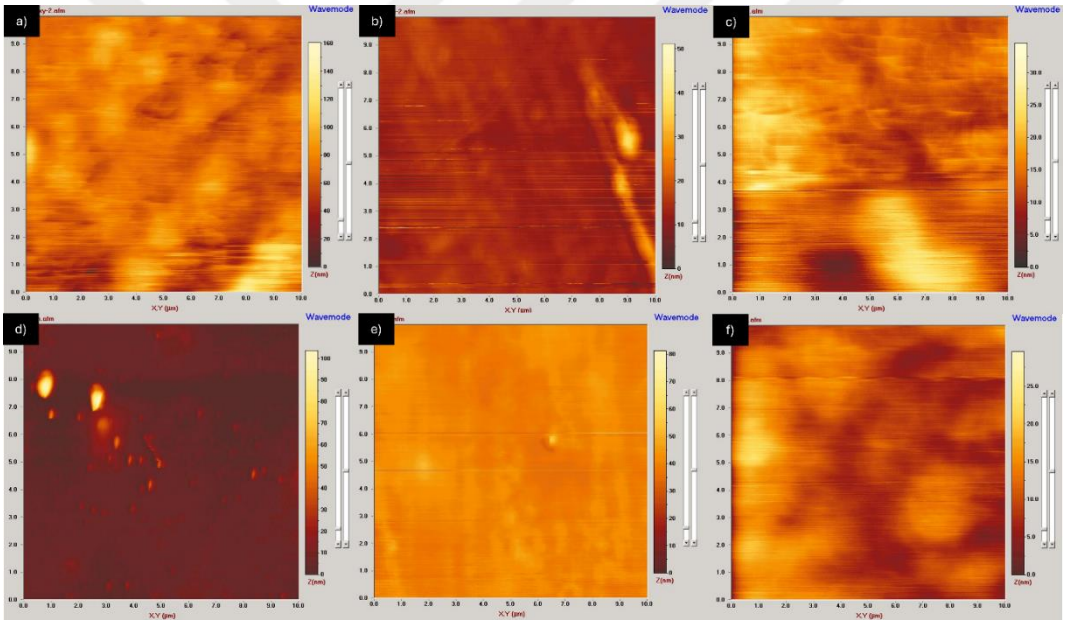
Kaplama_20nm numunesine gelindiğinde nanohibrit yapısında bulunan silika nanotanecik boyutunun 20 nm'ye düşürülmesiyle birlikte Rq değeri 2.352 nm'ye kadar gerilemiş; benzer şekilde ortalama yükseklik değeri de 1.870 nm olarak tespit edilmiştir. Bu sonuç, küçük boyuttaki silika taneciklerinin grafen oksit yüzeyi ile daha homojen bir dağılım göstererek pürüzsüz bir kaplama elde edilmesine katkı sağladığını düşündürmektedir. Grafen oksitin yüksek yüzey alanı ve fonksiyonel grupları sayesinde, düşük boyutlu silika taneciklerinin grafen oksit yüzeyine tutunarak yüzey homojenliğini arttırdığı değerlendirilmiştir.

Tanecik boyutunun 35 nm ve 50 nm'ye yükseltilmesi durumunda ise yüzey pürüzlülüğünde belirgin bir artış gözlenmiştir. Özellikle Kaplama_50nm örneğinde Rq değeri 6.588 nm'ye ulaşarak en yüksek ikinci değeri göstermiştir. Bu durum, bu boyuttaki silika taneciklerinin grafen oksit tabakalarıyla sınırlı etkileşim kurabildiğini ve yüzeyde topaklanma veya düzensiz yığılmalar oluşturduğunu göstermektedir. Ayrıca, bu numunede Rq ve Ra değerleri arasındaki farkın belirgin olması, yüzeyde lokal bölgelerde ani yükseklik değişimlerinin meydana geldiğine işaret etmektedir. Bu durum, silika taneciklerinin grafen oksit yüzeyine düzenli biçimde bağlanamaması veya GO tabakası tarafından yeterince sarılamaması sonucunda, nanohibrit morfolojisinde düzensizliklerin ortaya çıktığını göstermektedir. Bu mikroskobik düzeydeki morfolojik değişimler, yüzeyde dalgalı bir yapı oluşmasına neden olmuş ve yüzey pürüzlülüğü değerlerini artırmıştır.

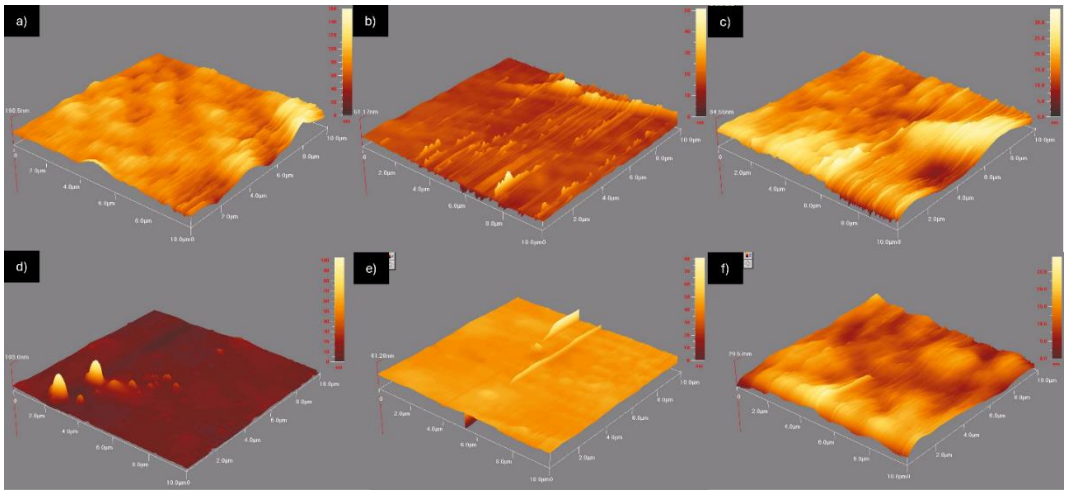
70 nm boyutundaki silika tanecikleri içeren kaplama, pürüzlülük açısından tekrar düşük bir değer göstermiştir (Rq = 2.477 nm). Bu durum, daha büyük taneciklerin grafen oksit tabakaları tarafından fiziksel olarak sarıldığı ve yüzeyde yapısal bütünlük sağladığı hipotezini desteklemektedir. Aynı şekilde 90 nm tanecik

boyutunda ise pürüzlülükte hafif bir artış gözlenmiş (Rq = 3.629 nm), fakat bu değer yine de takviyesiz kaplamaya kıyasla oldukça düşüktür.

Sonuç olarak, silika tanecik boyutunun yüzey morfolojisi üzerinde iki farklı etkileşim mekanizması oluşturduğu değerlendirilmiştir: 50 nm'den küçük tanecikler grafen oksit yüzeyine bağlanma eğilimindeyken, daha büyük tanecikler grafen oksit tarafından sarılarak yüzeye homojen bir şekilde entegre olmaktadır. Ara boyutlarda (özellikle 50 nm civarı), bu iki mekanizma arasında geçiş yaşanırken aglomerasyonlar meydana gelmekte ve bu durum yüzey pürüzlülüğünde artışa neden olmaktadır. Bu bulgular, nanohibrit kaplamaların yüzey özelliklerinin, katkı malzemesi boyutuna hassasiyetle bağlı olduğunu göstermesi bakımından literatürle uyumludur ve malzeme tasarımı açısından önemli bir parametre ortaya koymaktadır (Pinto, Amaro, & Bernardo, 2020).



Şekil 6.9 Kaplamaların 2 boyutlu AFM görüntüleri a) Kaplama_Takviyesiz, b) Kaplama_20nm, c) Kaplama_35nm, d) Kaplama_50nm, e) Kaplama_70nm, f) Kaplama_90nm



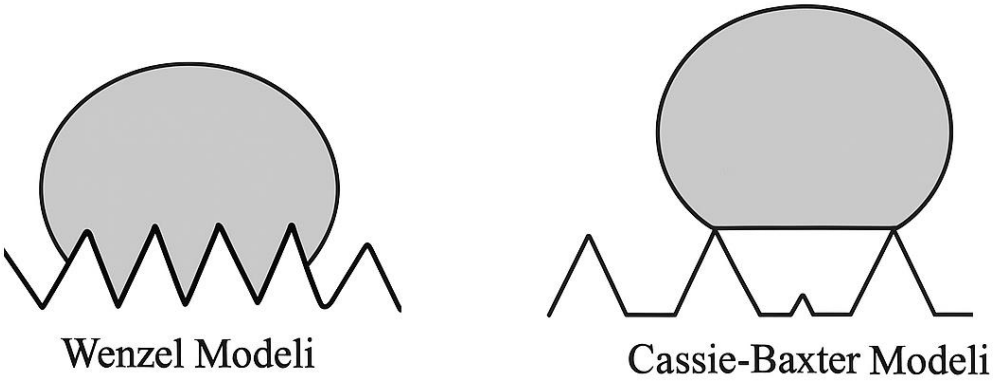
Şekil 6.10 Kaplamaların 3 boyutlu AFM görüntüleri a) Kaplama_Takviyesiz, b) Kaplama_20nm, c) Kaplama_35nm, d) Kaplama_50nm, e) Kaplama_70nm, f) Kaplama_90nm

6.2.4 Temas Açısı Analizi

Temas açısı, kaplama yüzey enerjisi ile topografyasının birleşik bir göstergesidir; temas açısı (θ) büyüdükçe damlacığın yayılma eğilimi azalır ve yüzey hidrofobikleşir. Literatürde $\theta > 90°$ genellikle hidrofobik, $\theta < 90°$ ise hidrofilik kabul edilir; 80–90° aralığı uygulamaya bağlı olarak "yarı hidrofobik" olarak da sınıflandırılabilir (Deng et al., 2020).

Yüzey pürüzlülüğünün ıslanma davranışı üzerindeki etkisi iki klasik modelle açıklanır. Wenzel modelinde damla, yüzeydeki pürüzlerin tüm girinti ve çıkıntılarını doldurarak yüzeyle tam temas eder. Bu durumda pürüzlülüğün artması, intrinsik açısı 90°'nin altında olan yüzeylerde görünen temas açısını düşürerek ıslanabilirliği artırır; 90°'nin üstünde olan yüzeylerde ise temas açısını yükselterek hidrofobik karakteri güçlendirir (Azizian & Khosravi, 2019; Deng et al., 2020). Cassie–Baxter yaklaşımına göre damla, pürüzlü yüzeydeki girinti ve çıkıntıları tamamen doldurmaz; bunun yerine, yüzeyin tepe noktalarında askıda kalır ve aralarda hava cepleri oluşur. Bu durumda su, yalnızca belirli noktalarda katı yüzeyle temas ederken, alt kısmında hava hapsolur (Şekil 6.11). Bu da görünen temas açısının artmasına ve yüzeyin süperhidrofobik davranışa yakın özellikler göstermesine neden olur. Bu kısmi temas durumu, Cassie–Baxter ıslanma hâli olarak adlandırılır (Law, 2022).

Bu çerçeve, elde edilen temas açısı verilerinin pürüzlülük parametreleri (Rq) ve kaplama bileşimiyle birlikte yorumlanmasına olanak tanır.



Şekil 6.11 Wenzel ve Cassie-Baxter Modeli

Kaplama numunelerine ait temas açısı değerleri Tablo 6.6'da, temas açısı ölçüm görselleri Şekil 6.14'te sunulmuştur. Elde edilen değerler, kaplama yüzey pürüzlülüğü, kimyasal bileşim ve nano katkıların morfolojik etkilerine bağlı olarak farklılık göstermektedir. Temas açısı sonuçları, yüzey pürüzlülüğü (Rq) ve kaplama bileşenlerinin kimyasal özellikleri dikkate alınarak Wenzel ve Cassie–Baxter ıslanma modelleri çerçevesinde yorumlanmıştır.

Tablo 6.6 Kaplamaların temas açısı değerleri

Numune Kodu	Temas Açısı (°)
Kaplama_Takviyesiz	82.8
Kaplama_20nm	90.9
Kaplama_35nm	86.8
Kaplama_50nm	80.8
Kaplama_70nm	87.1
Kaplama_90nm	82.5

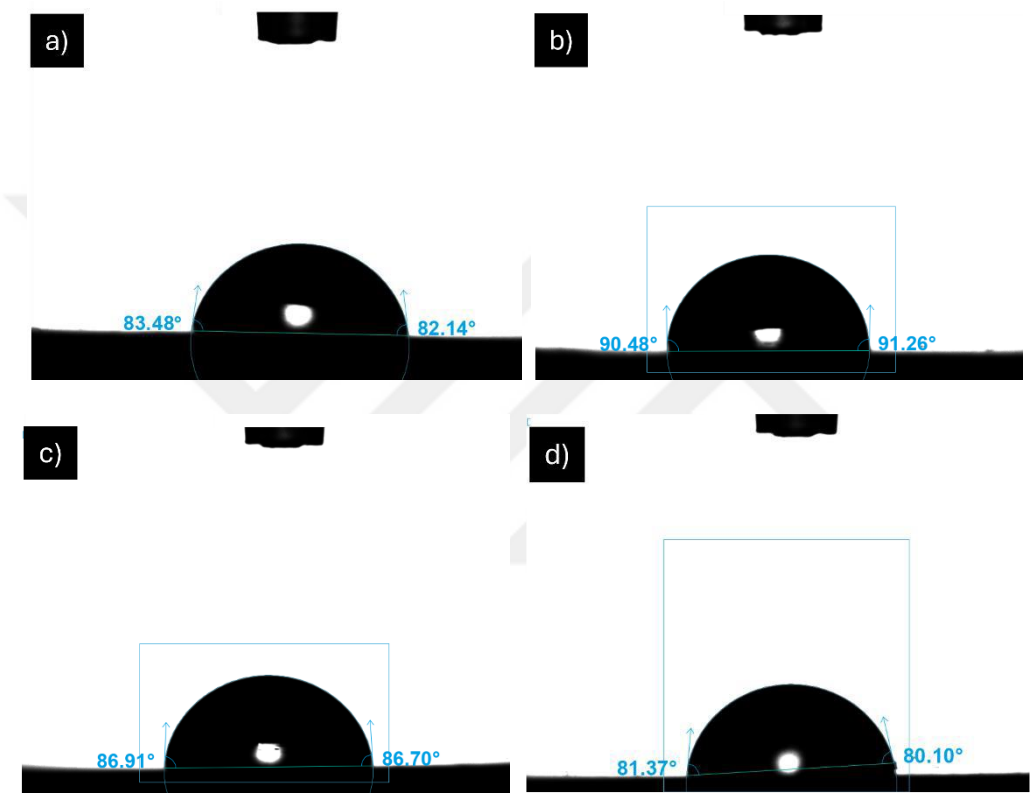
Kaplama_Takviyesiz numunesi 82.8° temas açısı göstermiştir. Yüzeydeki yüksek Rq değeri dikkate alındığında, damlanın yüzey pürüzlülüğüne tamamen nüfuz ettiği ve temas açısındaki artışın Wenzel modeliyle açıklanabileceği sonucuna varılmıştır. Benzer şekilde, 50 nm katkılı sistemde 80.8°'lik düşük temas açısı ve aglomerasyon kaynaklı yüksek pürüzlülük, Wenzel tipi ıslanmayı desteklemektedir.

Kaplama_20nm numunesinde 90.9° gibi belirgin şekilde artmış temas açısı, düşük Rq değeriyle birlikte Cassie–Baxter modeline uygun bir davranış sergilemiştir. Bu durumda damla, yüzey çıkıntıları üzerinde askıda kalarak alt yüzeyle tam temas kurmamış, arada hava cepleri oluşmuştur. 35 nm ve 70 nm katkılı sistemlerde de görece yüksek temas açıları, benzer biçimde Cassie-Baxter modeline uygun bir ıslanma davranışını desteklemektedir. Özellikle 70 nm katkılı kaplamada düzgün yüzey morfolojisi, yüksek temas açısı ile birlikte bu davranışı pekiştirmiştir.

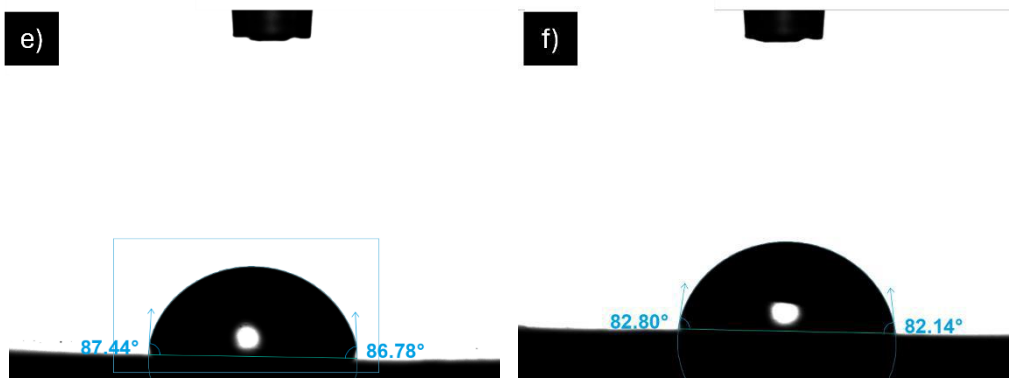
90 nm katkılı numunede ise temas açısı 82.5° ile düşüş göstermiş, yapıda oluşan aglomerasyonlar yüzeyde düzensizliklere sebep olarak hava ceplerinin sürekliliğini bozmuş ve daha hidrofilik bir ıslanma davranışı ortaya çıkmıştır.

Sonuç olarak, düşük boyutlu ve iyi dağılımlı katkıların, pürüzlülüğü azaltarak Cassie–Baxter tipi ıslanmayı desteklediği; yüksek boyutlu veya aglomerasyon

eğilimli katkıların ise yüzey düzensizliklerini artırarak Wenzel tipi ıslanmayı teşvik ettiği görülmüştür. Ayrıca, silika-grafen oksit nanohibrit katkılarının yapısında bulunan hidrofilik fonksiyonel gruplar da yüzey enerjisini artırarak kaplamaların hidrofobik eğilimini dolaylı olarak sınırlamıştır. Bu bulgular, kaplamaların yüzey özelliklerinin yalnızca pürüzlülük değil, kimyasal bileşim ve morfolojik yapı ile birlikte değerlendirilmesi gerektiğini ortaya koymaktadır.



Şekil 6.12 Kaplama örneklerine ait temas açısı ölçüm görüntüleri a) Kaplama_Takviyesiz, b) Kaplama_20nm, c) Kaplama_35nm, d) Kaplama_50nm,



Şekil 6.12 Kaplama örneklerine ait temas açısı ölçüm görüntüleri e) Kaplama_70nm, f) Kaplama_90nm

6.2.5 Sertlik Ölçümü

Kaplamaların sertlikleri, Shore D tipi bir durometre cihazı ile ölçülmüş ve sonuçlar Tablo 6.7'de sunulmuştur. Shore D ölçeği, özellikle sert termoplastiklerin, epoksi reçinelerin, kompozitlerin ve nanohibrit kaplamaların değerlendirilmesi için uygundur. Bu tez kapsamında geliştirilen kaplamaların, sert polimer matris içerikli ve organik-inorganik hibrit yapıda olmaları nedeniyle, Shore A gibi daha yumuşak malzemeler için tasarlanmış sertlik ölçekleri yetersiz kalmaktadır. Shore D sertlik testinin uygulama aralığı, bu tür yüksek sertlikteki malzemeleri değerlendirmek için daha uygun bir karşılık sunmaktadır.

Ölçümler, kaplama yüzeyinden rastgele seçilen 10 farklı noktadan elde edilen değerlerin aritmetik ortalaması alınarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, nanohibrit katkısının kaplama sertliğini belirgin şekilde artırdığını ortaya koymaktadır. Ayrıca, ölçümler sırasında kaplamaların homojen kalınlık dağılımının, yüzeyin genelinde benzer sertlik değerlerinin elde edilmesine katkı sağladığı gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, nanohibrit katkısında kullanılan silika nanotanecik boyutundaki artışın, sertlik değerlerinde sınırlı da olsa bir artışa neden olduğu gözlemlenmiştir.

Tablo 6.7 Kaplamaların Shore D sertlik değerleri

Numune Kodu	Shore D Sertliği
Kaplama_Takviyesiz	61.0
Kaplama_20nm	70.2
Kaplama_35nm	69.0
Kaplama_50nm	74.0
Kaplama_70nm	73.0
Kaplama_90nm	74.5

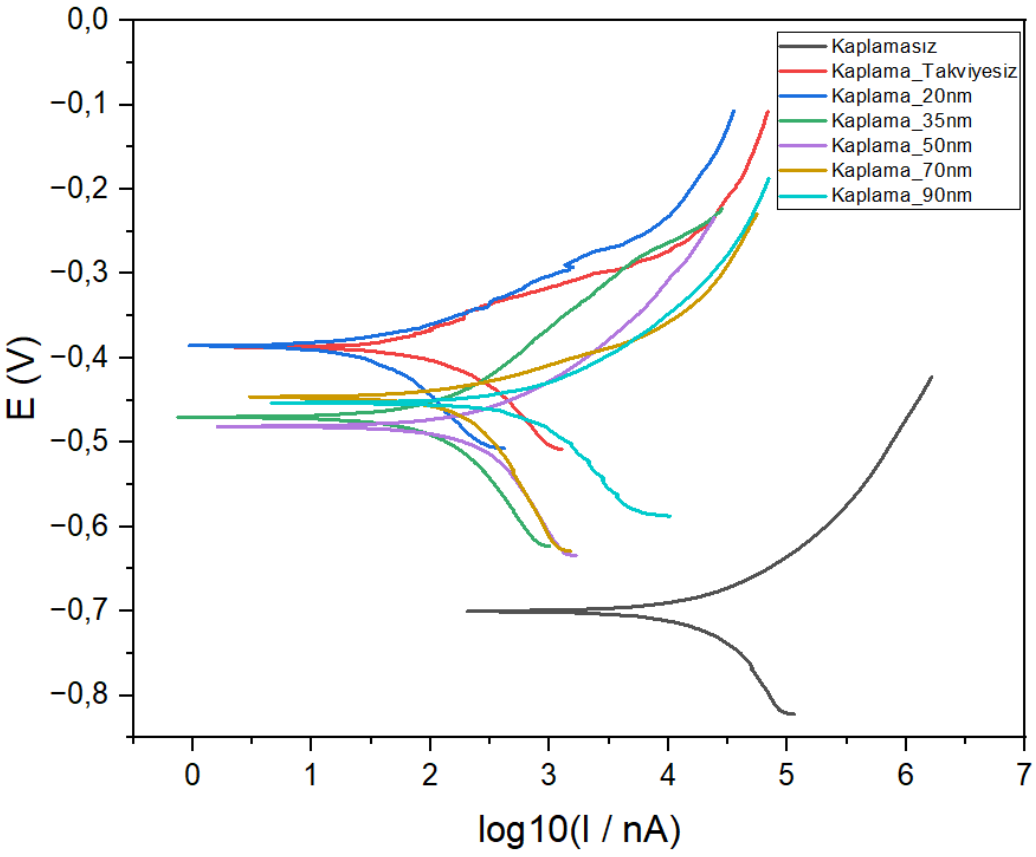
6.2.6 Korozyon Testi

Bu çalışma kapsamında elde edilen Tafel eğrileri (Şekil 6.15), farklı boyutlardaki silika nanotanecikleri (20–90 nm arası) içeren silika-grafen oksit nanohibritlerle takviye edilmiş epoksi kaplamaların korozyon davranışlarını karşılaştırmalı olarak değerlendirmek amacıyla kullanılmıştır. Eğriler, sistemlerin elektrokimyasal davranışını ortaya koymakla birlikte, özellikle Tablo 6.8'de verilen korozyon potansiyeli (E_{corr}) ve korozyon akım yoğunluğu (i_{corr}) parametreleri üzerinden yorumlanmıştır.

Korozyon davranışının elektrokimyasal olarak değerlendirilmesinde, açık devre potansiyeli (E_{corr}) ve korozyon akım yoğunluğu (i_{corr}) temel parametreler olarak öne çıkmaktadır. E_{corr}, metal yüzeyinin korozif ortama karşı elektrokimyasal eğilimini yansıtırken; icorr, yüzeyde meydana gelen korozyon reaksiyonlarının hızını nicel olarak ifade etmektedir. E_{corr} değerinin daha pozitif yönde kayması, metal yüzeyinin pasifleştirildiğini ve korozyon eğiliminin azaldığını göstermektedir. Bu durum, kaplamaların yüzeyde oluşturduğu fiziksel bariyer etkisiyle elektrolit temasının sınırlandırılması, aktif bölgelerin pasif hale gelmesi ve iyon geçişlerinin engellenmesi ile ilişkilidir (Fontana, 2005). Öte yandan, i_{corr} değerindeki azalma, anodik çözünme hızının düştüğünü ve dolayısıyla kaplamanın korozyona karşı etkin bir koruma sağladığını göstermektedir.

Tablo 6.8 Potansiyodinamik polarizasyon test verileri

Numune Kodu	E_{corr} (V)	i_{corr} (A/cm^2)	Korozyon Hızı(mm/yıl)
Kaplamasız	-0.7006	4.96×10^{-3}	1.6×10^{-2}
Kaplama_Takviyesiz	-0.3864	3.92×10^{-5}	1.3×10^{-4}
Kaplama_20nm	-0.3856	9.31×10^{-6}	3.1×10^{-5}
Kaplama_35nm	-0.4691	1.55×10^{-5}	5.1×10^{-5}
Kaplama_50nm	-0.4814	6.52×10^{-5}	2.1×10^{-4}
Kaplama_70nm	-0.448	7.20×10^{-5}	2.4×10^{-4}
Kaplama_90nm	-0.4520	2.31×10^{-4}	7.6×10^{-4}



Şekil 6.13 Kaplama numunelerinin potansiyodinamik polarizasyon testinden elde edilen tafel eğrileri

Kaplamasız ST37 çeliği referans olarak alındığında, bu numunenin en negatif korozyon potansiyeline (-0.7006 V) ve 4,96 × 10^{-3} A/cm² ile en yüksek akım yoğunluğuna sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum, metal yüzeyin doğrudan agresif ortamla temas etmesi sonucunda hızlı bir korozyon sürecine maruz kaldığını göstermektedir. Takviyesiz epoksi kaplama uygulamasıyla birlikte bu değer 3,92 × 10^{-5} A/cm²'ye düşmüş, yaklaşık 125 katlık bir iyileşme sağlanmıştır.

Epoksi matrisine silika-grafen oksit nanohibritlerinin ilave edilmesiyle korozyon davranışında daha da belirgin bir iyileşme gözlemlenmiştir. Özellikle 20 nm silika içeren silika-grafen oksit katkılı sistem (Kaplama_20nm), 9,31 × 10^{-6} A/cm² gibi en düşük i_{corr} değerine ulaşarak tüm numuneler arasında en iyi korozyon direncini göstermiştir. Bu değer, referansa kıyasla yaklaşık 530 kat, takviyesiz kaplamaya göre ise dört kat iyileşme anlamına gelmektedir. Bu sonuç, SiO_2-GO_20nm nanohibritlerin epoksi matris içinde daha homojen dağılması, daha düşük aglomerasyon eğilimi ve etkin bir bariyer oluşturmasıyla açıklanabilir.

Tanecik boyutunun 35 nm ve 50 nm'ye yükseltilmesiyle birlikte Kaplama_35nm ve Kaplama_50nm numunelerinin korozyon direnci bir miktar azalsa da hâlâ referans numuneye göre oldukça iyi performans sergilediği görülmektedir. Özellikle Kaplama_35nm numunesi, 1,55 × 10^{-5} A/cm²'lik düşük akım yoğunluğu ve kararlı bir potansiyel seviyesi ile öne çıkmaktadır. Bu boyut aralığı, dispersiyonun hâlâ yeterince iyi olduğu fakat bazı bölgelerde bölgesel yoğunlukların oluşabileceği bir geçiş alanı olarak değerlendirilebilir.

Buna karşılık, 70 nm ve 90 nm gibi daha büyük boyuttaki silika nanoparçacıklarının kullanıldığı Kaplama_70nm ve Kaplama_90nm kaplamalarında korozyon performansında gözle görülür bir düşüş gözlenmiştir. Kaplama_70nm numunesinde i_{corr} değeri 7,20 × 10^{-5} A/cm²'ye, Kaplama_90nm'de ise 2,31 × 10^{-4} A/cm²'ye kadar çıkmıştır. Bu durum, daha büyük taneciklerin epoksi matriste homojen dağılmasının zorlaşması, SiO_2-GO_70nm ve SiO_2-GO_90nm nanohibritlerinin FE-SEM görüntülerinde de görülen morfolojik değişimin aglomerasyon eğilimini arttırması ve dolayısıyla kaplamada mikro boşluklar veya geçirgen bölgelerin oluşmasına bağlanabilir. Özellikle Kaplama_90nm numunesi, yüksek i_{corr} değeriyle korozyon direnci açısından en zayıf takviyeli sistem olarak öne çıkmaktadır.

7
SONUÇ

Bu tez kapsamında, yapısında yerinde fonksiyonlandırma yöntemi ile Stöber tekniğinin zaman ve amonyak konsantrasyonu parametreleri kontrol edilerek farklı boyutlarda sentezlenen silika nanotanecikleri içeren silika–grafen oksit nanohibritlerinin, ağırlıkça %0.5 oranında katıldıkları epoksi reçine esaslı korozyon önleyici kaplamalar üzerindeki etkisi; nanohibrit yapıda bulunan farklı silika tanecik boyutları (20–90 nm) esas alınarak sistematik şekilde incelenmiştir. Deneysel çalışmalar, nano yapıların fiziksel ve kimyasal özellikleri ve uygulanan nanokompozit kaplamaların yüzey pürüzlülüğü, ıslanma davranışı ve korozyona karşı dayanımı gibi çok yönlü parametreler üzerinden değerlendirilmiş; her bir analiz sonucunun kaplamaların genel yapısal ve koruyucu özellikleri üzerindeki yansımaları bütüncül bir yaklaşımla ele alınmıştır.

Sentezlenen silika taneciklerinin boyutu, kontrollü bir şekilde yaklaşık 20 nm ile 90 nm arasında değiştirilebilmiştir. Bu kapsamda elde edilen beş farklı numunenin DLS ile ölçülen ortalama tanecik boyutları sırasıyla 20 nm (SiO_2_A1), 34 nm (SiO_2_A2), 49 nm (SiO_2_A3), 71 nm (SiO_2_A4) ve 89 nm (SiO_2_A5) olarak belirlenmiştir. Bu veriler, silika taneciklerinin boyutsal kontrolünün oldukça hassas bir şekilde gerçekleştirilebildiğini göstermektedir. DLS verileri, bu kontrolün özellikle reaksiyon süresi ile ortam pH'ını düzenleyen amonyak konsantrasyonu gibi sentez parametrelerine bağlı olduğunu ortaya koymuştur. Reaksiyon süresi arttıkça tanecik boyutunun büyüdüğü, bu durumun LaMer modeli çerçevesinde açıklanabildiği tespit edilmiştir.

Zeta potansiyeli analizleri, APTES ile fonksiyonlandırma sonrası silika yüzeylerinin zeta değerlerinin ±10 mV bandına yakınsarken; grafen oksit ile hibritleştirilen yapının zeta potansiyelinde -27 mV'ye kadar düşen değerlerle kolloidal kararlılık açısından daha avantajlı bir yapı kazandığı belirlenmiştir.

FT-IR analizleri, APTES'in silika yüzeyine kimyasal olarak bağlandığını; grafen oksit ile etkileşim sonucunda ise amid bağlarının oluştuğunu göstermiştir.

Spektrumda 1621 cm^{-1} ve 1558 cm^{-1} dalga sayılarında sırasıyla amid I (C=O gerilmesi) ve amid II (N–H eğilmesi) titreşim bantlarının gözlemlenmesi, yüzeydeki $–NH_2$ gruplarının grafen oksidin karboksil gruplarıyla reaksiyona girerek kovalent bağlar oluşturduğunu kanıtlamaktadır. Bu bulgular, silika–grafen oksit nanohibrit yapısının başarıyla sentezlendiğini desteklemektedir.

Aynı şekilde, XRD desenleri, grafen okside ait karakteristik (001) düzleminin nanohibrit yapıda kaybolduğunu ve grafen oksidin kristalin istiflenme düzeninin silika varlığıyla bozulduğunu göstermiştir.

FE-SEM görüntüleri, silika taneciklerinin grafen oksit ile olan morfolojik etkileşimlerini doğrudan ortaya koymuştur. 50 nm altı boyutlarda tanecikler, grafen oksit yüzeyine tutunurken olurken; 50 nm üzeri boyutlarda, grafen oksidin silika taneciklerini fiziksel olarak sarması gibi iki farklı bağlanma davranışı gözlemlenmiştir.

AFM analizleri, bu farklı bağlanma biçimlerinin yüzey pürüzlülüğü üzerindeki etkilerini açıkça göstermiştir. En düşük pürüzlülük, 20 nm katkılı sistemde elde edilmiş (Rq: 2.352 nm), bu değer 50 nm tanecik boyutunda ise aglomerasyon etkisiyle önemli ölçüde artmıştır (Rq: 6.588 nm). 70 nm katkılı sistemde yeniden düşük pürüzlülüğe ulaşılması, grafen oksidin daha büyük silika taneciklerini fiziksel olarak sararak yüzeyde bütünlük sağlamasıyla açıklanmıştır.

Temas açısı ölçümleri, yüzey pürüzlülüğü ve kimyasal yapı kombinasyonunun yüzeyin ıslanma davranışı üzerindeki etkisini göstermiştir. Kaplama_20nm ve Kaplama_70nm sistemleri yüksek temas açısı değerleriyle (sırasıyla 90.9° ve 87.1°) Cassie–Baxter ıslanma moduna yakın davranış sergilemiş, yüzeyde hava ceplerinin oluştuğu varsayımı desteklenmiştir. Buna karşılık, 50 nm katkılı sistemdeki temas açısının 80.8°'ye düşmesi ve aynı örnekte yüksek pürüzlülük değerinin ölçülmesi, damlanın yüzey pürüzlerine tam nüfuz ettiğini ve Wenzel modeli ile uyumlu bir ıslanma gerçekleştiğini düşündürmektedir. Bu bağlamda, temas açısı analizleri, Rq pürüzlülük değerleriyle birlikte yorumlandığında oldukça tutarlı sonuçlar vermiştir.

Kaplamalara nanohibrit takviyesi yapılmasının, sertlik üzerinde belirgin bir iyileşme sağladığı görülmüştür. Ölçümler, nanohibrit yapısındaki silika nanotanecik boyutundaki artışın sertliği arttırıcı bir etki yarattığı tespit edilmiştir.

Korozyon testleri, elde edilen tüm parametrelerin fonksiyonel karşılığını doğrudan göstermesi açısından en kritik verilerden biri olmuştur. Tafel eğrilerinden elde edilen i_{corr} ve E_{corr} değerleri, 20 nm katkılı numunenin en düşük korozyon akım yoğunluğuna (9.31×10^{-6} A/cm²) ve en yüksek korozyon direncine sahip olduğunu ortaya koymuştur. Bu numune, kaplamasız ST37 çeliğe kıyasla yaklaşık 532 kat daha düşük akım yoğunluğu sergileyerek, etkin bir bariyer etki sağladığını göstermiştir. Bu sistemdeki yüksek işlevsellik, hem homojen dağılım hem de etkili yüzey örtücülük ile ilişkilendirilmiştir. Buna karşılık, 90 nm katkılı sistemde i_{corr} değerinin 2.31×10^{-4} A/cm²'ye çıkması, aglomerasyon ve yüzey düzensizliği kaynaklı geçirgenlik artışı ile açıklanmıştır.

Tüm bu veriler birlikte değerlendirildiğinde, silika-grafen oksit nanohibritlerinin içerdiği silika tanecik boyutunun yalnızca morfolojik özellikler üzerinde değil; aynı zamanda yüzey enerjisi, ıslanabilirlik ve elektrokimyasal dayanım gibi işlevsel parametreler üzerinde de çok yönlü bir etkiye sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Özellikle SiO_2-GO_20nm ve SiO_2-GO_35nm katkıları, hem homojen dağılımlı kaplamaların elde edilmesi hem de iyi korozyon dayanımı sağlaması açısından en uygun silika nanotanecik boyutuna sahip katkılar olarak öne çıkmaktadır.

Sonuç olarak, bu çalışma, fonksiyonel katkı boyutunun dikkatli bir şekilde optimize edilmesi hâlinde epoksi esaslı kaplamaların yüzey özelliklerinin ve korozyon direncinin önemli ölçüde iyileştirilebileceğini göstermiştir. Elde edilen bulgular, literatürle tutarlı olmakla birlikte, nanohibrit katkıların fonksiyonel tasarımı konusunda özgün ve uygulamaya yönelik çıkarımlar sunmakta; ileri düzey koruyucu kaplama sistemlerinin geliştirilmesine ışık tutmaktadır.

KAYNAKÇA

Abdelkhalek A, El-Latif MA, Ibrahim H, Hamad H, Showman M. Controlled synthesis of graphene oxide/silica hybrid nanocomposites for removal of aromatic pollutants in water. Sci Rep. 2022 Apr 29;12(1):7060. doi: 10.1038/s41598-022-10602-4. PMID: 35487929; PMCID: PMC9054805.

Adul-Rasool, A. A., Athair, D. M., Zaidan, H. K., Rheima, A. M., Al-Sharify, Z. T., Mohammed, S. H., & Kianfar, E. (2024). 0,1,2,3D nanostructures, types of bulk nanostructured materials, and drug nanocrystals: An overview. Cancer Treatment and Research Communications, 40, 100834. https://doi.org/10.1016/j.ctarc.2024.100834

Ahmad, H., Tariq, A., Shehzad, A., Khan, A. Q., Khan, M. B., & Ali, G. (2019). Stealth technology: Methods and composite materials—A review. Polymer Composites, 40(11), 4457–4472. https://doi.org/10.1002/pc.25311

Ahmad, Z. (2006). SELECTION OF MATERIALS FOR CORROSIVE ENVIRONMENT. Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control, 479–549. doi:10.1016/b978-075065924-6/50010-6

Aich, N., Plazas-Tuttle, J., Lead, J., & Saleh, N. (2014). A critical review of nanohybrids: Synthesis, applications and environmental implications. Environmental Chemistry, 11(6), 609–623. https://doi.org/10.1071/EN14127

Aljibori, Hakim & Al-Amiery, Ahmed & Kadhum, Abdul. (2023). Advances in corrosion protection coatings: A comprehensive review. International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. 12. 1476-1520. 10.17675/2305-6894-2023-12-4-6.

Arshadi, S., Moghaddam, J., & Eskandarian, M. (2014). LaMer diagram approach to study the nucleation and growth of Cu2O nanoparticles using supersaturation theory. Korean Journal of Chemical Engineering, 31(11), 2020–2026. doi:10.1007/s11814-014-0130-3

Arya, A., & Joseph, R. (2021). Recent advances in epoxy–silica nanocomposite coatings for corrosion protection. Progress in Organic Coatings, 151, 106057.

Asghar, W., Sherazi, S. T. H., & Ahmed, S. (2022). Optimization of spray-coated nanocomposite coatings for corrosion resistance. Materials Today Communications, 33, 104280.

Aslan, G. (2023). Nanohibrit katkılı nanokompozit hidrojellerin sentezi ve kontrollü ilaç salım sistemlerinde uygulanması (Yüksek lisans tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyomühendislik Anabilim Dalı). YÖK Ulusal Tez Merkezi

ASTM International. (2015). ASTM G59-97: Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements. ASTM.

ASTM International. (2019). ASTM B117-19: Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus. ASTM.

Atay, H. Y. (2020). Fabrication Methods for Polymer Coatings. Polymer Coatings, 1–20. doi:10.1002/9781119655145.ch1

Attwood, J., Philip, M., Hulme, A., Williams, G., & Shipton, P. (2006). The effects of ageing by ultraviolet degradation of recycled polyolefin blends. Polymer Degradation and Stability, 91(12), 3407–3415. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2006.04.025

Azizian, S., & Khosravi, M. (2019). Investigation of wetting behavior of nanocomposite coatings with different surface chemistries. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 574, 87–94.

Baabu, P. R. S., Kumar, H. K., Gumpu, M. B., Babu, K. J., Kulandaisamy, A. J., & Rayappan, J. B. B. (2023). Iron oxide nanoparticles: A review on the province of its compounds, properties and biological applications. Materials, 16(1), 59. https://doi.org/10.3390/ma16010059

Bala, R., Badjatya, S., & Madaan, R. (2020). Strategies practiced to perk up oral palatability and acceptance of bitter drugs. Journal of Drug Delivery Science and Technology, 56(Part A), 101580. https://doi.org/10.1016/j.jddst.2020.101580

Balçık Tamer, Y., Özeren, M., & Berber, H. (2021). High adsorption performance of graphene oxide doped double network hydrogels for removal of azo dyes from water and their kinetics. Journal of Polymers and the Environment, 29, 1–17. https://doi.org/10.1007/s10924-021-02162-x

Bardal, E. (2004). Corrosion and protection (Vol. 68). Springer-Verlag.

Barna, E., Bommer, B., Kürsteiner, J., Vital, A., Trzebiatowski, O. v., Koch, W., Schmid, B., & Graule, T. (2005). Innovative, scratch proof nanocomposites for clear coatings. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 36(4), 473-480. https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2004.10.014

Barthwal, S., Uniyal, S., & Barthwal, S. (2024). Nature-Inspired Superhydrophobic Coating Materials: Drawing Inspiration from Nature for Enhanced Functionality. Micromachines, 15(3), 391. https://doi.org/10.3390/mi15030391

Bhattacharjee, S. (2016). DLS and zeta potential–What they are and what they are not? Journal of Controlled Release, 235, 337–351.

Bhuiyan, Mohammad & Mamur, Hayati. (2021). A Brief Review of the Synthesis of ZnO Nanoparticles for Biomedical Applications. Iranian Journal of Materials Science and Engineering. 18. 10.22068/ijmse.1995.

Bogush, G. H., Tracy, M. A., & Zukoski, C. F. (1988). Preparation of monodisperse silica particles: Control of size and mass fraction. Journal of Non-Crystalline Solids, 104(1), 95–106.

Bohnenkamp, U., & Sandström, R. (2000). Evaluation of the elastic modulus of steels. Steel Research, 71(3), 94–99. doi:10.1002/srin.200005696

Bouibed, A., & Doufnoune, R. (2019). Anticorrosive behavior of hybrid coatings based on sol-gel. Progress in Organic Coatings, 132, 109290.

Bouibed, A., & Doufnoune, R. (2019). Synthesis and characterization of hybrid materials based on graphene oxide and silica nanoparticles and their effect on the corrosion protection properties of epoxy resin coatings. Journal of Adhesion Science and Technology, 33(8), 834–860. https://doi.org/10.1080/01694243.2019.1571660

Bouibed, A., & Doufnoune, R. (2019). Synthesis and characterization of hybrid materials based on graphene oxide and silica nanoparticles and their effect on the corrosion protection properties of epoxy resin coatings. Journal of Adhesion Science and Technology, 33(8), 834–860. https://doi.org/10.1080/01694243.2019.1571660

Boussaa, S.A.; Kheloufi, A.; Zaourar, B.; Kerkar, F.; Valorization of Algerian Sand for Photovoltaic Application. Acta Phys. Pol. A. 2016, 129, 133–137. doi:10.12693/APhysPolA.129.133.

Boylu, B. (2021). SiO_2 nanopartikül üretimi ve SiO_2 nanopartikül katkılı yüzey kaplamaları (Yüksek lisans tezi, İstanbul Sabahattin Zaim Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı).

Cahyana, A. H., Liandi, A. R., Yunarti, R. T., Febriantini, D., & Ardiansah, B. (2019). Green synthesis of dihydropyrimidine based on cinnamaldehyde compound under solvent-free using graphene oxide as catalyst.

Campos, E. A., Pinto, D. V. B. S., Oliveira, J. I. S. D., Mattos, E. D. C., & Dutra, R. D. C. L. (2015). Synthesis, characterization and applications of iron oxide nanoparticles-a short review. Journal of Aerospace Technology and Management, 7(3), 267-276.

Cestari, A. R., Vieira, E. F. S., Tavares, A. M. G., & Andrade, M. A. S. (2010). Cement–epoxy/water interfaces – Energetic, thermodynamic, and kinetic parameters by means of heat-conduction microcalorimetry. Journal of Colloid and Interface Science, 343(1), 162–167. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.11.017

Chandoliya, R., Sharma, S., Sharma, V., Joshi, R., & Sivanesan, I. (2024). Titanium Dioxide Nanoparticle: A Comprehensive Review on Synthesis, Applications and Toxicity. Plants (Basel, Switzerland), 13(21), 2964. https://doi.org/10.3390/plants13212964

Chang, Y.-H., Tseng, S.-R., Chen, C.-Y., Meng, H.-F., Chen, E.-C., Horng, S.-F., & Hsu, C.-S. (2009). Polymer solar cell by blade coating. Organic Electronics, 10(5), 741–746. doi:10.1016/j.orgel.2009.03.001

Chen, J., Zhang, Z., Guo, Y., & Robertson, J. (2023). Revisiting the electronic and optical properties of SiO_2 polymorphs by hybrid functional calculations. Journal of Applied Physics, 133(4), 044101. https://doi.org/10.1063/5.0134576

Christopher, G., Kulandainathan, M. A., & Harichandran, G. (2015). Comparative study of effect of corrosion on mild steel with waterborne polyurethane dispersion containing graphene oxide versus carbon black nanocomposites. Progress in Organic Coatings, 89, 199–211. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.09.022

Ciba Specialty Chemicals. (1996). Amine-functional curatives for low temperature cure epoxy coatings [Technical Bulletin].

Clogston, J. D., & Patri, A. K. (2010). Zeta potential measurement. In Characterization of Nanoparticles Intended for Drug Delivery (pp. 63–70). Humana Press.

Cui, Y., Liu, J., Zhang, J., & Zhang, Y. (2013). Surface functionalization of silica nanoparticles with aminosilanes. Materials Science and Engineering: C, 33(5), 2815–2820.

Çoğal, S. (2022). İki-Boyutlu Nanomalzemeler: Özellikleri, Sentez Yöntemleri ve Uygulama Alanları Üzerine Genel Bir Bakış. Selcuk University Journal of Science Faculty, 48(2), 63-71. https://doi.org/10.35238/sufefd.1103900

Da Silva, A. Dos S., & Dos Santos, J. H. Z. (2023). Stöber method and its nuances over the years. Advances in Colloid and Interface Science, 314, 102888. https://doi.org/10.1016/j.cis.2023.102888

Dagtepe, P., & Chikan, V. (2010). Quantized Ostwald Ripening of Colloidal Nanoparticles. The Journal of Physical Chemistry C, 114(39), 16263–16269. doi:10.1021/jp105071a

Deng, Y., Peng, C., Dai, M., Lin, D., Ali, I., Alhewairini, S. S., Zheng, X., Chen, G., Li, J., & Naz, I. (2020). Recent development of super-wettable materials and their applications in oil-water separation. Journal of Cleaner Production, 266, 121624. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121624

Dey, S., Mohanty, D. L., Divya, N., Bakshi, V., Mohanty, A., Rath, D., Das, S., Mondal, A., Roy, S., & Sabui, R. (2025). A critical review on zinc oxide nanoparticles: Synthesis, properties and biomedical applications. Intelligent Pharmacy, 3(1), 53–70. https://doi.org/10.1016/j.ipha.2024.08.004

Dhoke, S. K., & Khanna, A. S. (2009). Effect of nano-Fe_2O_3 particles on the corrosion behavior of alkyd based waterborne coatings. Corrosion Science, 51(1), 6–20. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.09.028

Di Febo, R., Casas, L., del Campo, Á. A., Rius, J., Vallcorba, O., Melgarejo, J. C., & Capelli, C. (2020). Recognizing and understanding silica-polymorph microcrystals in ceramic glazes. Journal of the European Ceramic Society, 40(15), 6188–6199. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.05.063

Edwards, K. N., & Mislang, H. B. (2000). History of coatings. In C. D. Craver & C. E. Carraher (Eds.), Applied polymer science: 21st century (pp. 439–447). Pergamon. https://doi.org/10.1016/B978-008043417-9/50025-8

Ehlers, J.-E., Rondan, N. G., Huynh, L. K., Pham, H., Marks, M., & Truong, T. N. (2007). Theoretical Study on Mechanisms of the Epoxy−Amine Curing Reaction. Macromolecules, 40(12), 4370–4377. doi:10.1021/ma070423m

Eker, F., Duman, H., Akdaşçi, E., Bolat, E., Sarıtaş, S., Karav, S., & Witkowska, A. M. (2024). A comprehensive review of nanoparticles: From classification to application and toxicity. Molecules, 29(15), 3482. https://doi.org/10.3390/molecules29153482

Eral, S. (2022). Biyo-esaslı epoksi-nanokompozit kaplamalar [Yüksek lisans tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı]. Danışman: Prof. Dr. Nilhan Kayaman Apohan. Eş-danışman: Dr. Cemil Dizman.

Erdemir, A., Lee, S., & Myerson, A. S. (2019). Nanoparticle formation and growth mechanisms. In A. V. Voronov (Ed.), Nanoparticle Technology Handbook (3rd ed., pp. 89–108). Elsevier.

Eren, E. (2015). Silika nanoparçacıklarının sentez parametrelerine bağlı özelliklerinin araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi.

Estevão, B. M., Miletto, I., Hioka, N., Marchese, L., & Gianotti, E. (2021). Mesoporous Silica Nanoparticles Functionalized with Amino Groups for Biomedical Applications. ChemistryOpen, 10(12), 1251–1259. https://doi.org/10.1002/open.202100227

Falahatian, M., Karimzadeh, F. & Raeissi, K. Preparation of paraffin/silica–graphene shape-stabilized composite phase change materials for thermal energy storage. J Mater Sci: Mater Electron 33, 12846–12856 (2022). https://doi.org/10.1007/s10854-022-08229-2

Fang, C., & Duan, J. (2014). Corrosion resistance of epoxy coatings containing layered double hydroxide–graphene oxide hybrids. Electrochimica Acta, 138, 154–162.

Feliu Jr, S. (2020). Electrochemical impedance spectroscopy in corrosion studies. In A. Mollica (Ed.), Corrosion Monitoring in Industrial Plants Using Non-Destructive Testing and Electrochemical Methods (pp. 85–108). Elsevier.

Feng, C., Zhu, L., Cao, K., Yu, Z., & Song, Y. (2022). Difunctional silicon dioxide combined with graphene oxide nanocomposite to enhance the anticorrosion performance of epoxy coatings. ACS Omega, 7(28), 24134–24144. https://doi.org/10.1021/acsomega.2c00494

Feya O.D., Q. Wang, S.V. Lepeshkin, V.S. Baturin, Y.A. Uspenskii, A.R. Oganov, Tetrahedral honeycomb surface reconstructions of quartz, cristobalite and stishovite, Sci. Rep. 8 (2018) 11947, https://doi.org/10.1038/s41598-018-29853-1.

Francis, L. F., & Roberts, C. C. (2016). Dispersion and solution processes. In L. F. Francis (Ed.), Materials processing (pp. 415–512). Academic Press. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385132-1.00006-9

Francis, L.F., Mccormick, A.V., Vaessen, D.M. et al. Development and measurement of stress in polymer coatings. Journal of Materials Science 37, 4717–4731 (2002). https://doi.org/10.1023/A:1020886802632

Garcia-Gonzalez, H., Lopez-Pola, T., Fernandez-Rubio, P., & Fernandez-Rodriguez, P. (2024). Analysis of Volatile Organic Compound Emissions in 3D Printing: Implications for Indoor Air Quality. Buildings, 14(11), 3343. https://doi.org/10.3390/buildings14113343

Gemeay, A.H., Aboelfetoh, E.F. & El-Sharkawy, R.G. Immobilization of Green Synthesized Silver Nanoparticles onto Amino-Functionalized Silica and Their Application for Indigo Carmine Dye Removal. Water Air Soil Pollut 229, 16 (2018). https://doi.org/10.1007/s11270-017-3670-4

Georgakilas, V., Tiwari, J. N., Kemp, K. C., Perman, J. A., Bourlinos, A. B., Kim, K. S., & Bandosz, T. J. (2015). Functionalization of graphene: Covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications. Chemical Reviews, 116(9), 5464–5519.

Gerengi, H., & Kurtay, M. (2013). Malzeme ve malzeme işleme teknolojileri programında "Korozyon ve korozyona dayanıklı malzemeler" dersinin zorunlu olarak okutulması. Electronic Journal of Vocational Colleges (EJOVOC), (Aralık 2013), 67–71. https://dergipark.org.tr/tr/pub/ejovoc/issue/5389/73088

Gerengi, H., & Kurtay, M. (2014). Dinamik Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (DEIS). Duzce University Journal of Science and Technology, 2(1), 71-78.

Gergely, A. (2017). A review on corrosion protection with single-layer, multilayer, and composites of graphene. Corrosion Reviews, 36(5), 405–420. https://doi.org/10.1515/corrrev-2017-0016

Ghareeb, A., Fouda, A., Kishk, R.M. et al. Unlocking the potential of titanium dioxide nanoparticles: an insight into green synthesis, optimizations, characterizations, and multifunctional applications. Microb Cell Fact 23, 341 (2024). https://doi.org/10.1186/s12934-024-02609-5

Gharieh, K., Mirmohseni, A., & Khorasani, M. T. (2019). FT-IR and XRD studies on silica–graphene oxide hybrids. Applied Surface Science, 475, 1–10.

Ghosh, S. K. (2006). Functional coatings by polymer microencapsulation. Wiley-VCH.

Gou, B., Song, X., Wu, Z., & Chen, X. (2022). Effects of silicon dioxide/graphene oxide hybrid modification on curing kinetics of epoxy resin. ACS Omega, 7(41), 36551–36560. https://doi.org/10.1021/acsomega.2c04505

Greasley, S. L., Page, S. J., Sirovica, S., Chen, S., Martin, R. A., Riveiro, A., … Jones, J. R. (2016). Controlling particle size in the Stöber process and incorporation of calcium. Journal of Colloid and Interface Science, 469, 213–223. doi:10.1016/j.jcis.2016.01.065

Guo, L., Yuan, W., Lu, Z., & Li, C. M. (2013). Polymer/nanosilver composite coatings for antibacterial applications. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 439, 69–83. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.12.029

Gupta, S. M., & Tripathi, M. (2011). A review of TiO_2 nanoparticles. Chinese Science Bulletin, 56(16), 1639–1657. https://doi.org/10.1007/s11434-011-4476-1

Haeri, S. Z., Ramezanzadeh, B., & Asghari, M. (2017). A novel fabrication of a high performance SiO_2–graphene oxide (GO) nanohybrids: Characterization of thermal properties of epoxy nanocomposites filled with SiO_2–GO nanohybrids. Journal of Colloid and Interface Science, 493, 111–122. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.01.016

Handayani, M., Nafi'ah, N., Nugroho, A., Rasyida, A., Prasetyo, A.B., Febriana, E., Sulistiyono, E., & Firdiyono, F. (2021). The Development of Graphene/Silica Hybrid Composites: A Review for Their Applications and Challenges. Crystals, 11, 1337. https://doi.org/10.3390/cryst11111337

Hassan, T., Salam, A., Khan, A. et al. Functional nanocomposites and their potential applications: A review. J Polym Res 28, 36 (2021). https://doi.org/10.1007/s10965-021-02408-1

He, J., & Kunitake, T. (2006). Are ceramic nanofilms a soft matter?. Soft Matter, 2, 10.1039/b514908h. https://doi.org/10.1039/b514908h

Hiromoto, S. (2010). Electrochemical techniques for corrosion study. In P. Schmuki & S. Virtanen (Eds.), Electrochemistry at metal and semiconductor electrodes (pp. 265–296). Wiley-VCH.

Hooda, A., Goyat, M. S., Pandey, J. K., Kumar, A., & Gupta, R. (2020). A review on fundamentals, constraints and fabrication techniques of superhydrophobic coatings. Progress in Organic Coatings, 142, 105557. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105557

Hu, D., Zhang, Y., Chen, S., & Li, W. (2022). Effects of nanoparticle loading on anticorrosion performance of coatings. Materials Chemistry and Physics, 278, 125654.

Hu, G., Xiao, Y., & Ying, J. (2021). Nano-SiO2 and Silane Coupling Agent Co-Decorated Graphene Oxides with Enhanced Anti-Corrosion Performance of Epoxy Composite Coatings. International journal of molecular sciences, 22(20), 11087. https://doi.org/10.3390/ijms222011087

Huang, G., Guo, Y., Lee, B., Chen, H., & Mao, A. (2025). Research Advances and Future Perspectives of Superhydrophobic Coatings in Sports Equipment Applications. Molecules, 30(3), 644. https://doi.org/10.3390/molecules30030644

Hughes, K. J., Iyer, K. A., Bird, R. E., Ivanov, J., Banerjee, S., Georges, G., & Zhou, Q. A. (2024). Review of carbon nanotube research and development: Materials and emerging applications. ACS Applied Nano Materials, 7(16), 18695–18713. https://doi.org/10.1021/acsanm.4c02721

Hussain, M. I., Nawaz, S., Sajid, M. M., Nawaz, A., Irum, A., Javed, Y., & Yasin, G. (2020). Corrosion resistance of nanostructured metals and alloys. In M. Aliofkhazraei (Ed.), Corrosion Protection at the Nanoscale (pp. 63–92). Elsevier.

Hyde, K., Seyfaee, A., Neville, F., & Moreno-Atanasio, R. (2016). Colloidal stability of silica nanoparticles: Zeta potential and particle size distribution. Powder Technology, 287, 286–291.

Hyde, E. D. E. R., Seyfaee, A., Neville, F., & Moreno-Atanasio, R. (2016). Colloidal Silica Particle Synthesis and Future Industrial Manufacturing Pathways: A Review. Industrial & Engineering Chemistry Research, 55(33), 8891–8913. doi:10.1021/acs.iecr.6b01839

International Organization for Standardization. (2012). ISO 9223: Corrosion of metals and alloys—Corrosivity of atmospheres. ISO.

International Organization for Standardization. (2017). ISO 9227: Corrosion tests in artificial atmospheres—Salt spray tests. ISO.

International Organization for Standardization. (2017). ISO 9227:2017 Corrosion tests in artificial atmospheres — Salt spray tests. ISO.

International Organization for Standardization. (2019). ISO 11890-1: Paints and varnishes – Determination of volatile organic compound (VOC) content – Part 1: Difference method. ISO.

Jacquot, M., & Pernetti, M. (2004). Spray coating of biopolymers: Applications and challenges. Surface Coatings International, Part B: Coatings Transactions, 87(1), 42–48.

Janzeer, Y. (2013). Surface modification of titanium and titanium alloys to enhance bone healing. https://doi.org/10.13140/RG.2.1.4790.1042

Jiang, L., Browning, J. F., & Sue, H. J. (2009). Epoxy nanocomposites with improved barrier and mechanical properties. Polymer, 50(4), 1031–1037.

Jiang, L., Li, H., Peng, X., & Liu, Y. (2013). Epoxy coatings with improved anticorrosion performance based on nano-silica. Corrosion Science, 73, 129–137.

Jones, D. A. (2014). Principles and prevention of corrosion (2nd ed.). Pearson.

Jovanovski, G., Šijakova-Ivanova, T., Boev, B., Boev, I., & Makreski, P. (2022). Structural and morphological analysis of silica-based composites. Journal of Composite Materials, 56(19), 2843–2854.

Jung, Y. S., & Jeon, S. (2012). Uniform graphene quantum dots patterned from self-assembled silica nanodots. Nano Letters, 12(12), 6078–6083. https://doi.org/10.1021/nl302520m

Kaftan, O. (2006). Korozyonun önlenmesinde kullanılan koruyucu kaplama sistemlerinin değerlendirilmesi. İnşaat Teknolojileri Dergisi, 3(2), 12–19.

Kaftan, O. (2020). Korozyon mekanizmaları ve yüzey kaplamalarının etkileri. Mühendislik Bilimleri Dergisi, 26(2), 145–152.

Kartsonakis, I. A., Kontiza, A., & Kanellopoulou, I. A. (2024). Advanced micro/nanocapsules for self-healing coatings. Applied Sciences, 14(18), 8396. https://doi.org/10.3390/app14188396

Kendig, M., & Mills, D. J. (2017). An historical perspective on the corrosion protection by paints. Progress in Organic Coatings, 102(Part A), 53–59. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.04.044

Kharchenko, A., Myronyuk, O., Melnyk, L., & Sivolapov, P. (2017). Analysis of methods of regulation of silicon dioxide particles size obtained by the Stober method. Technology Audit and Production Reserves, 2(2(40)), 9–16. https://doi.org/10.15587/2312-8372.2018.128571

Khoei, M., & Khorrami, M. (2016). A comparative study on the anticorrosion properties of GO-based hybrid nanocomposite coatings. Applied Surface Science, 377, 408–417.

Koivuluoto, H. A Review of Thermally Sprayed Polymer Coatings. J Therm Spray Tech 31, 1750–1764 (2022). https://doi.org/10.1007/s11666-022-01404-1

Kravanja, G., & Finšgar, M. (2022). Dip-coating parameters and their effect on thin film formation: A review. Materials, 15(3), 813.

Kulik, T., Kozubowski, J. A., & Król, A. (2018). Morphology and zeta potential of APTES-functionalized silica nanoparticles. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 549, 14–22.

Landmann, M., Rauls, E., & Schmidt, W. G. (2012). The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO_2. Journal of Physics:

Condensed Matter, 24(19), 195503. https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/19/195503

Larson, R. G., & Rehg, T. J. (1997). Spin coating. In E. D. Society (Ed.), Liquid Film Coating (pp. 709–735). Springer.

Law, K. Y. (2022). Surface wetting: Characterization, modeling, and applications. Journal of Colloid and Interface Science, 622, 101–116.

Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., & Hone, J. (2008). Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. Science, 321(5887), 385–388.

Li, W., Tian, H., & Hou, B. (2012). Corrosion performance of epoxy coatings modified by nanoparticulate SiO_2. Materials and Corrosion, 63(1). https://doi.org/10.1002/maco.200905620

Liu, Y., Sun, D., Li, X., & Zhang, Y. (2022). Enhanced anticorrosion properties of graphene oxide–silica hybrid in epoxy coating. Applied Surface Science, 581, 152420.

Liu, Z., Zhang, B., Yu, H., Zhang, Z., Jiang, W., & Ma, Z. (2022). A Smart Anticorrosive Epoxy Coating Based on Graphene Oxide/Functional Mesoporous Silica Nanoparticles for Controlled Release of Corrosion Inhibitors. Coatings, 12(11), 1749. https://doi.org/10.3390/coatings12111749

López-Campos, J. E. D., Mojica-Gómez, J., Maciel-Cerda, A., González-García, L., Rodríguez-Vargas, I., & Román-Aguirre, M. (2024). Hybrid epoxy–SiO_2/GO nanosheets anti-corrosive coating for aeronautic aluminum Al6061-T5. Journal of Coatings Technology and Research, 21(3), 559–574. https://doi.org/10.1007/s11998-023-00838-8

Lu, X., Feng, X., Werber, J. R., Chu, C. W., Zucker, I., Kim, J. H., & Elimelech, M. (2018). Enhanced antifouling properties of graphene oxide modified membranes: Mechanisms and performance. Environmental Science & Technology, 52(17), 9920–9929.

Maclean, J. L., Mahiddine, S., & Thanh, N. T. K. (2014). The role of precursor concentration and temperature in controlling the size of monodisperse silica nanoparticles. Langmuir, 30(7), 1960–1967.

Mahendran, R. (1996). Spray coating of polymer films: Influence of parameters on coating thickness. Polymer Engineering & Science, 36(12), 1712–1718.

Mahtabani, A., Rytöluoto, I., Anyszka, R., He, X., Saarimäki, E., Lahti, K., Paajanen, M., Dierkes, W., & Blume, A. (2020). On the silica surface modification and its effect on charge trapping and transport in PP-based dielectric nanocomposites. ACS Applied Polymer Materials, 2(8), 3148–3160. https://doi.org/10.1021/acsapm.0c00349

Makhmetova, L., Baimaganov, M., Aitkaliyeva, A., & Yessenov, M. (2024). Hybrid epoxy coatings for corrosion protection: Recent advancements. Journal of Coatings Technology and Research, 21(1), 54–66.

Mariappan, R. (2017). Review on the development of polymer nanocomposite coatings for corrosion protection. Journal of Coatings Technology and Research, 14(4), 859–886.

McLean, M. C., & Yarovsky, I. (2024). Molecular dynamics insights into silica nanoparticle growth. Journal of Molecular Modeling, 30(2), 33.

Megahed, M., El-Aziz, K. A., & Saber, D. (2022). Characterization of steel lined with multilayer micro/nano-polymeric composites. Scientific Reports, 12, 19194. https://doi.org/10.1038/s41598-022-22084-5

Mekuye, B., & Abera, B. (2023). Nanomaterials: An overview of synthesis, classification, characterization, and applications. Nano Select, 4(5), 486–501. https://doi.org/10.1002/nano.202300038

Mohd Sabee, S., Ibrahim, I., & Jamaludin, S. B. (2022). Recent development in silica-based nanocomposite coatings for corrosion protection. Coatings, 12(3), 354.

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

Mujahid, M. H., Upadhyay, T. K., Khan, F., Pandey, P., Park, M. N., Sharangi, A. B., Saeed, M., Upadhye, V. J., & Kim, B. (2022). Metallic and metal oxide-derived nanohybrid as a tool for biomedical applications. Biomedicine & Pharmacotherapy, 155, 113791. https://doi.org/10.1016/j.biopha.2022.113791

Nazal, M. K., & Mazumder, M. A. J. (2018). Anticorrosive Coating. Functional Polymers, 1–27. doi:10.1007/978-3-319-92067-2_24-1

Neacşu, A. I., Nicoară, R., Vasile, M., & Vasile, C. (2016). Characterization and comparison of thin films obtained by spin coating and dip coating. Applied Surface Science, 389, 681–689.

Ogbezode, J. E., Ezealigo, U. S., Bello, A., Okeke, C. A., Adewuyi, T. O., & Nwachukwu, O. (2023). A narrative review of the synthesis, characterization, and applications of iron oxide nanoparticles. Discover Nano, 18(1), 125. https://doi.org/10.1186/s11671-023-03898-2

Okay, O. (2004). Polimer yapılı kaplamaların korozyon direncine etkisi. Polimer Bilimi Dergisi, 12(1), 65–73.

Omanović-Mikličanin, E., Badnjević, A., Kazlagić, A. et al. Nanocomposites: a brief review. Health Technol. 10, 51–59 (2020). https://doi.org/10.1007/s12553-019-00380-x

Oni, B. A., Tomomewo, O. S., Evro, S., Misiani, A. N., & Sanni, S. E. (2025). A review of anticorrosive, superhydrophobic and self-healing properties of coating-composites as corrosion barriers on magnesium alloys: Recent advances, challenges and future directions. Journal of Magnesium and Alloys, 13(6), 2435–2469. https://doi.org/10.1016/j.jma.2025.05.013

Özcan, Ü. E. (2019). Epoksi nanokompozit kaplamalara katılan silika ve grafen nanopartiküllerin kaplamanın mekanik özelliklerine etkileri (Yüksek lisans tezi, Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü).

Özdemir, O., & Kopac, T. (2022). Recent Progress on the Applications of Nanomaterials and Nano-Characterization Techniques in Endodontics: A Review. Materials, 15(15), 5109. https://doi.org/10.3390/ma15155109

Özer, N. (2021). Yapı malzemelerinde korozyon ve korozyondan korunma yöntemleri. Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi, 26(3), 1159–1178.

P, P. V., & Al-Maadeed, M. (2019). Self-Repairing Composites for Corrosion Protection: A Review on Recent Strategies and Evaluation Methods. Materials (Basel, Switzerland), 12(17), 2754. https://doi.org/10.3390/ma12172754

Pabst, Willi & Gregorova, Eva. (2013). Elastic Properties of Silica Polymorphs - A Review. Ceramics - Silikaty. 57. 167-184.

Pedeferri, P. (1996). Cathodic protection and cathodic prevention. Construction and building materials, 10(5), 391-402.

Peng, T., Xiao, R., Rong, Z., Liu, H., Hu, Q., Wang, S., Li, X., & Zhang, J. (2020). Polymer nanocomposite-based coatings for corrosion protection. Chemistry – An Asian Journal, 15(23), 3915–3941. https://doi.org/10.1002/asia.202000943

Petreanu, I., Niculescu, V. C., Enache, S., Iacob, C., & Teodorescu, M. (2022). Structural Characterization of Silica and Amino-Silica Nanoparticles by Fourier Transform Infrared (FTIR) and Raman Spectroscopy. Analytical Letters, 56(2), 390–403. https://doi.org/10.1080/00032719.2022.2083144

Pinto, D., Amaro, A. M., & Bernardo, L. (2020). Experimental Study on the Surface Properties of Nanoalumina-Filled Epoxy Resin Nanocomposites. Applied Sciences, 10(3), 733. https://doi.org/10.3390/app10030733

Popov, B. N. (2015). Corrosion engineering: Principles and solved problems. Elsevier.

Pourhashem, S., Vaezi, M. R., & Rashidi, A. (2017). Investigating the effect of SiO_2–graphene oxide hybrid as inorganic nanofiller on corrosion protection properties of epoxy coatings. Surface and Coatings Technology, 311, 282–294. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.01.013

Pratap, V., Soni, A. K., Baskey, H. B., Abbas, S. M., Siddiqui, A. M., & Prasad, N. E. (2021). Electromagnetic and radar absorbing properties of γ-Fe_2O_3/$Ba_4Co_2Fe_{36}O_{60}$-epoxy polymeric composites for stealth applications. Solid State Sciences, 113, 106553. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2021.106553

Puszka, A., Kne´c, M., Franus, W., & Podko´scielna, B. (2023). Preparation and Thermo-Mechanical Characteristics of Composites Based on Epoxy Resin with Kaolinite and Clinoptilolite. Polymers, 15, 1898. https://doi.org/10.3390/polym15081898

Rahman, M. M., Rahman, M. A., & Shahruzzaman, M. (2020). Mechanical, thermal, and anticorrosion properties of epoxy/graphene oxide composites. Polymer-Plastics Technology and Materials, 59(5), 495–508.

Rajeswari, N., Sunitha, K., & Balasubramanian, K. (2024). Performance of nanofillers in epoxy resin for corrosion protection coating on metallic substrates. E3S Web of Conferences, 477, 00097.

Rakesh & Kumar, Lt. Dr. Santosh. (2021). Overview of Corrosion and its Control: A Critical Review. Proceedings on Engineering Sciences. 3. 10.24874/PES03.01.002.

Ramezanzadeh, B., Ghasemi-Kahrizsangi, M., & Mahdavian, M. (2016). Improvement of barrier and active corrosion protection properties of an epoxy coating through polyaniline–ZnO nanocomposite. Corrosion Science, 103, 283–304.

Rangappa, S.M., Parameswaranpillai, J., & Siengchin, S. (Eds.). (2020). Polymer Coatings: Technologies and Applications (1st ed.). CRC Press. https://doi.org/10.1201/9780429199226

Revie, R. W., & Uhlig, H. H. (2008). Corrosion and corrosion control (4th ed.). John Wiley & Sons.

Roberge, P. R. (2008). Corrosion engineering: Principles and practice. McGraw Hill Professional.

Saha, A., Mishra, P., Biswas, G., & Bhakta, S. (2024). Greening the pathways: A comprehensive review of sustainable synthesis strategies for silica nanoparticles and their diverse applications. RSC Advances, 14(16), 11197–11216. https://doi.org/10.1039/d4ra01047g

Salehirozveh, M., Dehghani, P., & Mijakovic, I. (2024). Synthesis, Functionalization, and Biomedical Applications of Iron Oxide Nanoparticles (IONPs). Journal of Functional Biomaterials, 15(11), 340. https://doi.org/10.3390/jfb15110340

Scriven, L. E. (1988). Physics and Applications of DIP Coating and Spin Coating. MRS Proceedings, 121. doi:10.1557/proc-121-717

Selim, M. S., El-Safty, S. A., Shenashen, M. A., Higazy, S. A., & Elmarakbi, A. (2020). Progress in biomimetic leverages for marine antifouling using nanocomposite coatings. Journal of materials chemistry B, 8(17), 3701-3732.

Sharma, S. K., & Jha, M. K. (2020). FT-IR analysis of functionalized graphene oxide. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 236, 118332.

Shreir, L. L., Jarman, R. A., & Burstein, G. T. (1994). Corrosion: Metal/environment reactions. Butterworth-Heinemann.

Shreir, L. L., Jarman, R. A., & Burstein, G. T. (Eds.). (2013). Corrosion (3rd ed.). Butterworth-Heinemann.

Singh, T. A., Das, J., & Sil, P. C. (2020). Zinc oxide nanoparticles: A comprehensive review on its synthesis, anticancer and drug delivery applications as well as health risks. Advances in Colloid and Interface Science, 286, 102317. https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102317

Sivaranjana, P., Ramasundaram, S., Oh, T. H., Ismail, S. O., Rajini, N., & Mohammad, F. (2024). Enhanced anti-corrosion characteristics of epoxy-functionalized graphene oxide nanocomposite coatings on mild steel substrates. Journal of Materials Research and Technology, 32, 3234–3245. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2024.08.175

Soares, A., Ferreira, M. G. S., Silva, A. M., & Rodrigues, L. C. (2024). Graphene oxide-based hybrid coatings for steel protection. Surface and Coatings Technology, 498, 129914.

Sørensen, P. A., Kiil, S., Dam-Johansen, K., et al. (2009). Anticorrosive Coatings: A Review. J Coat Technol Res, 6, 135–176. https://doi.org/10.1007/s11998-008-9144-2

Speight, J. G. (2015). Environmental organic chemistry for engineers. Butterworth-Heinemann.

Stobinski, L., Lesiak, B., Malolepszy, A., Mazurkiewicz, M., Mierzwa, B., Zemek, J., ... & Bieloshapka, I. (2014). Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 195, 145–154.

Stöber, W., Fink, A., & Bohn, E. (1968). Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. Journal of Colloid and Interface Science, 26(1), 62–69.

Suk, J. W., Piner, R. D., An, J., & Ruoff, R. S. (2010). Mechanical properties of monolayer graphene oxide. ACS Nano, 4(11), 6557–6564. https://doi.org/10.1021/nn101781v

Tawfik, S.Y. (2016). Flame Retardants: Additives in Plastic Technology. In: Palsule, S. (eds) Polymers and Polymeric Composites: A Reference Series. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-37179-0_76-1

Theivasanthi, T. (2017). Review on Titania Nanopowder-Processing and Applications. arXiv preprint arXiv:1704.00981.

Tian, W., Deng, J., Higazy, S. A., Selim, M. S., & Jin, H. (2025). Self-Healing Anti-Corrosion Coatings: Challenges and Opportunities from Laboratory Breakthroughs to Industrial Realization. Coatings, 15(6), 620. https://doi.org/10.3390/coatings15060620

Tidblad, J. (2012). Atmospheric corrosion and air pollution. In D. A. Jones (Ed.), Corrosion: Fundamentals, testing, and protection (pp. 225–242). ASM International.

Tiyek, İsmail & Dönmez, Utkay & Yıldırım, Behzat & Hakki, Mahmood & Ersoy, Mehmet & Karataş, Şükrü & Yazıcı, Mustafa. (2016). Kimyasal yöntem ile indirgenmiş grafen oksit sentezi ve karakterizasyonu. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi ISSN: 1301-4048 e-ISSN: 2147-835X. 20. 349-357. 10.16984/saufenbilder.29009.

Trikkaliotis, D. G., Christoforidis, A. K., Mitropoulos, A. C., & Kyzas, G. Z. (2021). Graphene Oxide Synthesis, Properties and Characterization Techniques: A Comprehensive Review. ChemEngineering, 5(3), 64. https://doi.org/10.3390/chemengineering5030064

Verma, J., Nigam, S., Sinha, S., & Bhattacharya, A. (2018). Development of polyurethane based anti-scratch and anti-algal coating formulation with silica-titania core-shell nanoparticles. Vacuum, 153, 24–34. doi:10.1016/j.vacuum.2018.03.034

Verma, C., Olasunkanmi, L. O., Akpan, E. D., Quraishi, M. A., Dagdag, O., El Gouri, M., … Ebenso, E. E. (2020). Epoxy resins as anticorrosive polymeric materials: A review. Reactive and Functional Polymers, 156, 104741. doi:10.1016/j.reactfunctpolym.202

Vinodhini, S. P., Xavier, J. R., & Priyadharshini, A. (2025). A review on flame retardant, anticorrosion, and mechanical properties of multifunctional polymer nanocomposite coatings for industrial applications. Progress in Organic Coatings, 206, 109361. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2025.109361

Viprya, A., Sharma, M., & Kaur, G. (2023). Surface engineering of epoxy coatings using hybrid nanomaterials for corrosion inhibition. Progress in Organic Coatings, 180, 107464.

Vosgien, J.-M. (2002). Corrosion test methods. The salt spray test : towards new specifications. Revue de Métallurgie, 99(9), 709–719. doi:10.1051/metal:2002169

Vreeland, E. C., Watt, J., Schober, G. B., Hance, B. G., Austin, M. J., Price, A. D., & Huber, D. L. (2015). Enhanced nanoparticle size control by extending LaMer's mechanism. Chemistry of Materials, 27(17), 6059–6066.

Waddell, T. G., & Evans, D. F. (2000). Surface properties of aminosilane-treated silica. Langmuir, 16(12), 5055–5061.

Wan, Y.-J., Zhu, P.-L., Yu, S.-H., Sun, R., Wong, C.-P., & Liao, W.-H. (2017). Graphene paper for exceptional EMI shielding performance using large-sized graphene oxide sheets and doping strategy. Carbon, 122, 74–81. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.06.042

Whitehead, C. B., Özkar, S., & Finke, R. G. (2019). LaMer's 1950 Model for Particle Formation of Instantaneous Nucleation and Diffusion-Controlled Growth: A Historical Look at the Model's Origins, Assumptions, Equations, and Underlying Sulfur Sol Formation Kinetics Data. Chemistry of Materials, 31(18), 7116–7132. doi:10.1021/acs.chemmater.9b01273

Williams, DC, "The Past and Future History of Natural Resins as Coating Materials in Conservation." SCCR's 2nd Resins Conference (1995)

Wolfenden, A., Schwanz, WR. (1995). "An Evaluation of Three Methods to Measure the Dynamic Elastic Modulus of Steel." ASTM International. J. Test. Eval.. May 1995; 23(3): 176–179. https://doi.org/10.1520/JTE10407J

Wu, L., & Baghdachi, J. (2015). Functional polymer coatings: Principles, methods, and applications. Wiley. https://doi.org/10.1002/9781118883051

Yadav, P., Tyagi, S. & Negi, S. A Review on the Properties and Application of Carbon Nanotubes as Biological Nanomotors: Advantages and Challenges. Arab J Sci Eng 50, 29–40 (2025). https://doi.org/10.1007/s13369-024-09288-9

Yalçın H. ve Koç T. (1997) Mühendisler İçin Korozyon, Kimya Mühendisler Odası, Ankara

Yang, Y., Cao, J., Wei, N., Meng, D., Wang, L., Ren, G., Yan, R., & Zhang, N. (2019). Thermal conductivity of defective graphene oxide: A molecular dynamic study. Molecules, 24(6), 1103. https://doi.org/10.3390/molecules24061103

Yazıcı, Mustafa & Tiyek, İsmail & ERSOY, M. & Mehmet, Alma & Dönmez, Utkay & Yıldırım, Behzat & Salan, Tufan & Karataş, Şükrü & Uruş, Serhan & Karteri, İbrahim & YILDIZ, Kübra. (2016). Modifiye Hummers Yöntemiyle Grafen Oksit (GO) Sentezi ve Karakterizasyonu (Synthesis Of Graphene Oxide

(GO) By Modified Hummer's Methods and Its Characterization). Gazi University Journal of Science Part C. 4. 41-48.

Yebra, D. M., Kiil, S., & Dam-Johansen, K. (2004). Antifouling technology – Past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings. Progress in Organic Coatings, 50(2), 75–104. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2003.06.001

Yedikardeş, F. B. (2016). Preparation and characterization of anti-bacterial, anti-scratch and easy-to-clean multifunctional coatings by sol-gel method (Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi). YÖK Tez Merkezi.

Yuasa, K., Honda, T., Lu, R., Hachiya, T., & Miyakoshi, T. (2015). Analysis of Japanese ancient lacquerwares excavated from Jōmon period ruins. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 113, 73–77. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.10.018

Yücesoy, A., Balçik Tamer, Y., & Berber, H. (2023). Improvement of flame retardancy and thermal stability of highly loaded low density polyethylene/magnesium hydroxide composites. Journal of Applied Polymer Science, 140(30), e54107. https://doi.org/10.1002/app.54107

Zhang, M., Wang, H., Nie, T., Bai, J., Zhao, F. & Ma, S. (2020). Enhancement of barrier and anti-corrosive performance of zinc-rich epoxy coatings using nano-silica/graphene oxide hybrid. Corrosion Reviews, 38(6), 497-513. https://doi.org/10.1515/corrrev-2020-0034

Zhang, T., Zhang, Y., Chen, C., Tian, Y., Wang, Y., Cao, S., & Ma, J. (2023). Corrosion-resistant SiO_2-graphene oxide/epoxy coating reinforced by effective electron beam curing. Progress in Organic Coatings, 184, 107855. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2023.107855

Zhang, W. L., & Choi, H. J. (2012). Silica–graphene oxide hybrid composite particles and their electroresponsive characteristics. Langmuir, 28(17), 7055–7062. https://doi.org/10.1021/la3009283

Zhang, X., Liu, Y., & Wang, Z. (2020). Corrosion protection performance of nanocomposite coatings. Surface and Coatings Technology, 385, 125392.

Zhao, W., Luo, S., Zhuo, Q., Liang, Y., Li, Y., Dong, H., Qin, L., & Li, Y. (2025). A Comprehensive Study on the Degradation Behavior and Mechanism of Expanded Thermoplastic Polyurethane. Polymers, 17(8), 1033. https://doi.org/10.3390/polym17081033

Zhong, T., Li, J.-B., & Zhang, K. (2019). A molecular dynamics study of Young's modulus of multilayer graphene. Journal of Applied Physics, 125(17), 175110. https://doi.org/10.1063/1.5091753

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. Şakar, M. A. (2024, Eylül). *Effects of the size of silica nanoparticles on the properties of SiO2-GO nanohybrid reinforced epoxy coatings*. IXth Polymer Science and Technology Congress with International Participation, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara, Türkiye.