

**AKILLI HALLOYSİT NANODEPOLARIN SENTEZİ VE
KOROZYON ÖNLEYİCİ KAPLAMALARDA
KULLANILMASI**

**SYNTHESIS OF SMART HALLOYSITE
NANOCONTAINERS
AND USAGE FOR
CORROSION INHIBITOR COATINGS**

MÜGE DEMİREL

PROF. DR. HATİCE KAPLAN CAN

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı için Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2024

ÖZET

AKILLI HALLOYSİT NANODEPOLARIN SENTEZİ VE KOROZYON ÖNLEYİCİ KAPLAMALARDA KULLANILMASI

Müge DEMİREL

Yüksek Lisans, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hatice KAPLAN CAN

Ocak 2024, 115 sayfa

Sunulan tez çalışmasının temel amacı korozyon önleyici kaplamalarda kullanılmak üzere Akıllı Halloysit Nanodepoların sentezlenmesi ve karakterize edilmesidir. Korozyonun doğrudan ve dolaylı olarak etkilediği sektörler bakımından havacılık, enerji, kimya, gıda, petrol ve gaz, eczacılık, makine, inşaat mühendisliği gibi birçok alan sıralanabilir. Havacılık sektörü ise, günümüzde güvenlik ve hız faktörleri göz önüne alındığında en önde yer alan sektör konumundadır. Üretim ve bakım çalışmalarında alınan önlemlerle uçakların içinde buldukları ağır koşullardan kaynaklanan korozyon hasarlarının önüne geçilmeye çalışılmıştır. Tasarım sürecinde malzeme seçimi ve son işlemler, uçak gövdesinde kullanılan alüminyum alaşımlarının korozyon direncine etki eden önemli faktörlerdendir. Bu sebeple yüzey olarak Alüminyum 7075 alaşımı tercih edilmiştir. Korozyon önleyici uygulamalar için kullanılan kendi kendini iyileştirme özelliklerine sahip akıllı kaplamaların uygulanması için iki ana yaklaşım vardır. İlk yöntem, polimerize edilebilir ajanların kontrollü salınımı ile hasarlı kaplamanın lokalize onarımını içerirken, ikinci yöntem, nano-konteynerlarda depolanan korozyon inhibitörlerini kullanarak maruz kalan metalik substratın elektrokimyasal korunmasını gerektirir. Bu tez çalışmasında ise yukarıda belirtilmiş olan ikinci yöntem uygulanmıştır.

Çalışma kapsamında, ana malzeme olarak alüminyum alaşımı, nano-konteyner olarak Halloysit nanotüpler, inhibitör olarak Benzotriazol (BTA) kullanılmıştır. Nanotüplerin uç durdurucu sistem olarak katman katman birleştirme (LBL) metodu uygulanmış olup, LBL metodunda kullanılmak üzere Poli(maleik anhidrit-ard-akrilik asit) kopolimeri

sentezlenmiştir. Ayrıca kalsinasyon işlemi ile halloysit nanotüplerin iç çapının büyütülmesi ve korozyon inhibitörlerinin yüklenme kapasitesinin artırılması hedeflenmiştir.

Halloysit nanotüplerin kalsinasyonundan sonra kalsine edilmiş olan ve olmayan nanotüplere BTA yüklenme işlemi gerçekleştirilmiş olup ardından BTA yüklü olan halloysit nanotüpler Poli (maleik anhidrit-*ard*-akrilik asit) kopolimeri ile sentezlenmiştir. Sentez sonucunda oluşan nanotüpler ile alüminyum alaşımı üzerinde meydana gelen korozyonun iyileştirilme çalışması yapılmıştır. Ayrıca alüminyum alaşımları nanotüpler ile kaplanmış ve daha sonra asit ile muamele edilerek korozyona uğrayıp uğramayacağı gözlenmiştir.

Nanokapların morfolojisi ve özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ile karakterize edilmiştir. Halloysit lümeninde yüklü olan benzotriazol (BTA) miktarı termogravimetrik analiz (TGA) ile belirlendi. Ayrıca yüklenme sonrasında Yüzey alanı ve gözenek boyutu (BET) analizi gerçekleştirildi. Nanokapların dinamik mekanik özelliklerini takip etmek için Dinamik Mekanik Analiz (DMA) kullanıldı. Korozyona maruz kalan kusurlu bölgenin iyileşmesinin kontrolü taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDX) ile aydınlatılmıştır.

Tez kapsamında, nano-konteyner kullanımı ile gerçekleştirilmiş olan korozyona karşı kendi kendini iyileştiren yapıların hem ulusal hem de uluslararası katkı yapması, özellikle savunma sanayi ve diğer endüstrilerde maddi kayıpların azaltılması, çevre dostu polimerlerin kullanılmasıyla birlikte toksisite içermemesi ile hem ülkemiz hem de dünya pazarında rekabet edebilmesi tezin özgün değeri olarak düşünülmektedir. Ayrıca katman katman birleştirme tekniği ile inhibitör sızıntısının engellenmesi sistemin başarısını arttırmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Kendi kendine onarım, halloysit, LBL metot, BTA, Poli(MA-*ard*-AA)

ABSTRACT

SYNTHESIS OF SMART HALLOYSITE NANOCONTAINERS AND USAGE FOR CORROSION INHIBITOR COATINGS

Müge DEMİREL

Master Degree, Department of Polymer Science and Technology

Supervisor: Prof. Dr. Hatice KAPLAN CAN

January 2024, 115 pages

The main purpose of the presented thesis is to synthesize and characterize Smart Halloysite Nanotubes for use in anti-corrosion coatings. When we look at the sectors directly and indirectly affected by corrosion, many fields such as aviation, energy, chemistry, food, oil and gas, pharmacy, machinery and civil engineering can be listed. Today, the aviation sector is the leading sector when considering safety and speed factors. With the precautions taken during production and maintenance work, corrosion damage resulting from the harsh conditions in which the aircraft are found has been tried to be prevented. Material selection and finishing processes during the design process are important factors affecting the corrosion resistance of aluminum alloys used in the aircraft body. For this reason, Aluminum 7075 alloy was preferred as the surface. There are two main approaches to applying smart coatings with self-healing properties used for anti-corrosion applications. The first method involves localized repair of the damaged coating by controlled release of polymerizable agents, while the second method requires electrochemical protection of the exposed metallic substrate using corrosion inhibitors stored in nanocontainers. In this thesis study, the second method mentioned above was applied.

Within the scope of the study, aluminum alloy was used as the main material, Halloysite nanotubes were used as nano containers, and Benzotriazole (BTA) was used as an inhibitor.

The layer-by-layer bonding (LBL) method was applied as an end-stopping system for nanotubes, and Poly(maleic anhydride-*alt*-acrylic acid) copolymer was synthesized to be used in the LBL method. In addition, the calcination process aims to enlarge the inner diameter of halloysite nanotubes and increase the loading capacity of corrosion inhibitors.

After the calcination of the halloysite nanotubes, BTA loading was carried out on the calcined and uncalcined nanotubes, and then the BTA-loaded halloysite nanotubes were synthesized with Poly(maleic anhydride-*alt*-acrylic acid) copolymer. A study was carried out to improve the corrosion that occurs on aluminum alloy with the nanotubes formed as a result of synthesis. In addition, aluminum alloys were coated with nanotubes and then treated with acid to observe whether they would corrode.

The morphology and properties of the nanocontainers were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The amount of benzotriazole (BTA) loaded in the halloysite lumen was determined by thermogravimetric analysis (TGA). Additionally, Surface area and pore size (BET) analysis was performed after loading. Dynamic Mechanical Analysis (DMA) was used to follow the dynamic mechanical properties of the nanocontainers. The control of the healing of the defective area exposed to corrosion was illuminated by scanning electron microscopy (SEM-EDX).

Within the scope of the thesis, self-healing structures against corrosion made with the use of nano-containers can contribute both nationally and internationally, reduce financial losses especially in the defense industry and other industries, and compete in both our country and the world market by being non-toxic with the use of environmentally friendly polymers. It is considered as the original value of the thesis. Additionally, preventing inhibitor leakage with the layer-by-layer bonding technique increases the success of the system.

Key Words: Self-repair, halloysite, LBL method, BTA, Poly(MA-*alt*-AA)

TEŞEKKÜR

Tez çalıőmam sűresince bilgi ve tecrűbesiyle her zaman yanımda olan, kıymetli bilgi ve tecrűbelerini benden esirgemeyen ve bana Őans getirdiđine inandıđım çok deđerli Hocam Sayın Prof. Dr. Hatice KAPLAN CAN'a

Bilimsel tecrűbeleri ile her zaman destek olan kıymetli hocam Doç. Dr. Serap KAVLAK'a

Laboratuvar ve analiz çalıőmalarım sűresinde hiçbir zaman desteklerini esirgemeyen sevgili arkadaşlarım Burcu AKAR'a ve Őafak Hazal TEMİZ'e,

Hayatım boyunca bana her koőulda destek veren ve bugűnlere gelmem de en bűyűk katkıları olan canım annem Őengűl ve canım babam Muharrem AKBIYIK'a

Son olarak, her zorlukta ve her zaman yanımda olan, benimle aynı sűrede kendi tez çalıőmalarına devam ederek beni asla yalnız bırakmayan canım eőim Tufan Can DEMİREL'e

Sonsuz saygı ve teőekkűrlerimi sunarım.

Műge DEMİREL

Aralık 2023, Ankara

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
TEŞEKKÜR	v
TABLolar.....	ix
ŞEKİLLER	x
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1.GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	4
2.1. Nanotüpler	4
2.1.1. Nanotüplerin Sınıflandırılması.....	5
2.2. Nanotüplerin Hazırlanması, Yüklenmesi ve Salınması Süreci.....	5
2.2.1. Nanotüplerin Hazırlanması	5
2.2.2. Aktif Maddelerin Nanokonteynerlere Yüklenmesi.....	6
2.2.3. Aktif Maddelerin Nanokonteynerlerden Salınması	6
2.3. Nanokonteyner Bazlı Korozyon Önleyici Kaplamalar Kavramı.....	7
2.4. Katman-Katman (Layer by layer (LbL)) Tekniği.....	8
2.4.1. LbL Kaplamaların Oluşumuna Yönelik Yöntemler.....	11
2.4.2. Kendi Kendine Birleşme Yöntemi.....	11
2.4.3. Emülsiyon Yöntemi	11
2.5. Akıllı Kaplama	11
2.6. Kendi Kendini İyileştiren Kaplama	12
2.7. Halloysit Nanotüp (HNT).....	13
2.7.1. HNT'nin Özellikleri.....	15
2.8. Benzotriazol (BTA)	17
2.9. Kompleks Radikal Kopolimerizasyonu.....	18
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	20
3.1. Kullanılan Malzemeler ve Kimyasallar	20
3.2. Akıllı Halloysit Nanodepolarnın Sentezi.....	21
3.2.1. Poli (Maleik Anhidrit- <i>ard</i> -Akrilik Asit) Kopolimeri Sentezi.....	21
3.2.2. Halloysitlerin Kalsinasyon Prosesi	24
3.2.3. BTA Yüklenmiş Halloysit Nanodepo Sentezi	25

3.2.4. Benzotriazol Yüklü Halloysit Nanodepoların Poli(Maleik Anhidrit- <i>ard</i> -Akrilik Asit) Kopolimeri ile Hazırlanması	26
3.2.5. Alüminyum 7075 Malzemesinin Korozyon Prosedürü	27
3.2.6. Alüminyum 7075 Malzemesinin Kaplama Prosedürü	27
3.2.7. Korozif Alüminyum 7075 Malzemesinin Akıllı Nanodepolar ile	29
İyileştirilmesi Sentezi.....	29
3.2.8. Akıllı Nanotüp ile Kaplanmış Olan Alüminyum 7075 Malzemesinin Korozyona Uğratılması Prosesi	31
3.3. Karakterizasyon ve Analiz Yöntemleri	32
3.3.1. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektroskopisi	33
3.3.2. Termogravimetrik Analiz Cihazı (TGA)	33
3.3.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Cihazı	34
3.3.4. Dinamik Mekanik Analiz (DMA) Ölçümleri.....	35
3.3.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX)	36
3.3.6. Yüzey Alanı Ölçümü (BET) Cihazı.....	36
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	38
4.1. Poli(maleik anhidrit- <i>ard</i> -akrilik asit) [Poli(MA- <i>ard</i> -AA)] Kopolimeri Sentezi ve Karakterizasyonu	38
4.1.1. Poli(maleik anhidrit- <i>ard</i> -akrilik asit) [Poli(MA- <i>ard</i> -AA)] Kopolimerine Ait Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektroskopisi Analizleri	38
4.1.2. Poli(maleik anhidrit- <i>ard</i> -akrilik asit) [Poli(MA- <i>ard</i> -AA)] Kopolimerinin Termal Analizi (Eşzamanlı Termal Gravimetrik Analiz-Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (TGA-DSC))	40
4.1.3. Poli(maleik anhidrit- <i>ard</i> -akrilik asit) [Poli(MA- <i>ard</i> -AA)] Kopolimerinin Dinamik Mekanik Analizi.....	43
4.1.4. Poli(maleik anhidrit- <i>ard</i> -akrilik asit) [Poli(MA- <i>ard</i> -AA)] Kopolimerinin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX) Analizi	44
4.2. Halloysit Nanotüplerin Kalsinasyon İşlemi ve Karakterizasyonu.....	45
4.2.1. Halloysit ve Kalsine Edilmiş Halloysit'lere Ait Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektroskopisi Analizleri.....	46
4.2.2. Halloysit ve Kalsine Edilmiş Halloysit'lere Ait Termal Gravimetrik (TGA) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi	48
4.2.3. Referans Halloysit Nanotüp ve Kalsine Edilmiş olan Halloysit Nanotüp'lerin Dinamik Mekanik Analizi.....	51
2.4. Referans Halloysit Nanotüp ve Kalsine Edilmiş olan Halloysit Nanotüp'lerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX) Analizi.....	53

4.3. Benzotriazol (BTA) Yüklenmiş Halloysit Nanodepoların Karakterizasyonu ve Analizleri	56
4.3.1. Benzotriazol (BTA) Yüklenmiş Halloysit Nanodepolara Ait Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektroskopisi Analizleri.....	56
4.3.2. Benzotriazol (BTA) Yüklenmiş Halloysit Nanodepolara Termal Gravimetrik (TGA) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi	58
4.3.3. BTA yüklenmiş olan Halloysit Nanotüp ve BTA yüklü Kalsine Edilmiş olan Halloysit Nanotüp'lerin Dinamik Mekanik Analizi	63
4.3.4. BTA yüklenmiş olan Referans Halloysit Nanotüp ve BTA yüklü Kalsine Edilmiş olan Halloysit Nanotüp'lerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX) Analizi.....	67
4.3.5. BTA yüklenmiş olan Referans Halloysit Nanotüp ve BTA yüklü Kalsine Edilmiş olan Halloysit Nanotüp'lerin Yüzey Alanı ve Gözenek Boyutu (BET) Analizi.....	71
4.4. Benzotriazol Yüklü Halloysit Nanodepoların Poli(maleik anhidrit- <i>ard</i> -akrilik asit) [Poli(MA- <i>ard</i> -AA)] Kopolimeri ile Hazırlanması ve Karakterizasyonu	72
4.4.1. Benzotriazol Yüklü Halloysit Nanodepoların Poli(maleik anhidrit- <i>ard</i> -akrilik asit) [Poli(MA- <i>ard</i> -AA)] Kopolimeri ile Hazırlanmasına Ait Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektroskopisi Analizleri	72
4.4.2. Benzotriazol Yüklü Halloysit Nanodepoların Poli(maleik anhidrit- <i>ard</i> -akrilik asit) [Poli(MA- <i>ard</i> -AA)] Kopolimeri ile Hazırlanmasına Ait Termal Gravimetrik (TGA) Analizi.....	76
4.4.3. Benzotriazol Yüklü Halloysit Nanodepoların Poli(maleik anhidrit- <i>ard</i> -akrilik asit) [Poli(MA- <i>ard</i> -AA)] Kopolimeri ile Hazırlanmasına Ait Dinamik Mekanik Analizi.....	80
4.4.4. Benzotriazol Yüklü Halloysit Nanodepoların Poli(maleik anhidrit- <i>ard</i> -akrilik asit) [Poli(MA- <i>ard</i> -AA)] Kopolimeri ile Hazırlanmasına Ait Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX) Analizi	83
4.5. Alüminyum 7075 Malzemesinin Korozyonu Öncesi ve Sonrası Analizleri	85
4.5.1. Alüminyum 7075 Malzemesinin Korozyonu Öncesi ve Sonrasına ait Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX) Analizi	86
4.6. Alüminyum 7075 Malzemesinin Kaplanması Analizleri	87
4.6.1. Alüminyum 7075 Malzemesinin Kaplanmasına ait Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX) Analizi	87
4.7. Korozif Alüminyum 7075 Malzemesinin Akıllı Nanodepoler ile İyileştirilmesi Sentezi Analizleri	90
4.7.1. Korozif Alüminyum 7075 Malzemesinin Akıllı Nanodepoler ile İyileştirilmesi Sentezine ait Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX) Analizi.....	90
4.8. Akıllı Nanotüp ile Kaplanmış Olan Alüminyum 7075 Malzemesinin Korozyona Uğratılması Prosesi Analizleri.....	96

4.8.1. Akıllı Nanotüp ile Kaplanmış Olan Alüminyum 7075 Malzemesinin Korozyona Uğratılması Prosesine ait Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX) Analizi	96
5. TOPLU SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	101
6. KAYNAKLAR.....	105

TABLOLAR

Tablo 2.1 HNT'nin Özellikleri [15]	16
Tablo 3.1 Çalışma kapsamında kullanılan hammaddeler.....	21
Tablo 3.2 Al 7075 Özellikleri	21
Tablo 4.1 [Poli(MA- <i>ard</i> -AA)] kopolimerine ait Termoanalitik Sonuçlar	41
Tablo 4.2 Poli(maleik anhidrit- <i>ard</i> -akrilik asit) kopolimerine ait SEM-EDX Verileri	45
Tablo 4.3 Halloysit Nanodepoların Termoanalitik Sonuçları	49
Tablo 4.4 Halloysit nanotüpe ait SEM-EDX Verileri	54
Tablo 4.5 Kalsine 1 (Hızlı Soğuma) Halloysit nanotüpe ait SEM-EDX Verileri	55
Tablo 4.6 Kalsine 2 (Yavaş Soğuma) Halloysit nanotüpe ait SEM-EDX Verileri	55
Tablo 4.7 BTA yüklenmiş olan Halloysit Nanodepoların Termoanalitik Sonuçları.....	62
Tablo 4.8 BTA@HNT nanotübe ait SEM-EDX verileri.....	69
Tablo 4.9 BTA@Kalsine 1 HNT nanotübe ait SEM-EDX Verileri.....	70
Tablo 4.10 BTA yüklenmiş olan Kalsine 2 Halloysit nanotüp SEM-EDX Verileri	70
Tablo 4.11 Yüklü ve yüksüz halloysit nanotüpler için BJH yüzey alanı, BJH ortalama gözenek çapı ve BHJ gözenek hacmi verileri	71
Tablo 4.12 Yüklü ve yüksüz halloysit nanotüpler için DH yüzey alanı, DH ortalama gözenek çapı ve DH gözenek hacmi verileri.....	72
Tablo 4.13 Benzotriazol Yüklü Halloysit Nanodepoların Poli(maleik anhidrit- <i>ard</i> -akrilik asit) Kopolimeri Sentezine Ait Termoanalitik Sonuçları	80
Tablo 4.14 KK kaplanmış BTA@HNT'ye ait SEM-EDX Verileri	83
Tablo 4.15 KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT'ye ait SEM-EDX Verileri.....	84
Tablo 4.16 KK kaplanmış BTA@Kalsine 2 HNT'ye ait SEM-EDX Verileri.....	85
Tablo 4.17 Referans Al 7075 ve Koroziif Al 7075 SEM EDX % Ağırlık Verileri	87
Tablo 4.18 Koroziif alüminyum 7075 malzemesinin akıllı nanodepolar ile iyileştirilmesi sentezine ait taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDX) verileri	95
Tablo 4.19 Akıllı nanotüp ile kaplanmış olan alüminyum 7075 malzemesinin korozyona uğratılması prosesine ait taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDX) verileri	99

ŞEKİLLER

Şekil 2.1 Çeşitli alanlarda yaygın olarak kullanılan nanokonteynerler [35]	4
Şekil 2.2 Kendi kendini iyileştiren kaplama olarak mikro/nano konteynere yüklenen İnhibitör [61]	6
Şekil 2.3 Katman Katman Birleştirme (LbL) metodu [3]	8
Şekil 2.5 Polielektrolit çok katmanlı kendi kendini iyileştirme mekanizması [3]	13
Şekil 2.6 Halloysit (HNT) parçacığının yapısı [15]	15
Şekil 2.8 Elektron alıcı-verici sistemlerde yük transfer kompleksi oluşumu [62]	18
Şekil 3.1 Maleik anhidrit monomerinin kimyasal yapısı [68]	22
Şekil 3.2 Akrilik Asit kimyasal yapısı [69]	22
Şekil 3.3 Poli(maleik anhidrit-ard-akrilik asit) sentezinin şematik gösterimi	23
Şekil 3.4 Poli(MA-ard-AA) kopolimeri	23
Şekil 3.5 Poli(MA-ard-AA) kopolimeri toz formu	24
Şekil 3.6 Kalsine 1 (Hızlı Soğuma) Halloysit Nanotüp	24
Şekil 3.8 BTA@HNT çözeltisi	25
Şekil 3.9 (a) BTA@HNT (b) BTA@Kalsine 1 HNT (c) BTA@Kalsine 2 HNT	25
Şekil 3.10 Poli (MA-ard-AA) – saf su çözeltisi	26
Şekil 3.11 (a) KK kaplanmış BTA@HNT (b) KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT	26
(c) KK kaplanmış BTA@Kalsine 2 HNT	26
Şekil 3.12 Korozyif Al 7075	27
Şekil 3.13 Korozyif Olmayan Al 7075	27
Şekil 3.14 KK kaplanmış BTA@HNT	28
Şekil 3.15 (a) KK kaplanmış BTA@HNT ile kaplanan Al-7075 (b) KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT ile kaplanan Al-7075 (c) KK kaplanmış BTA@Kalsine 2 HNT ile kaplanan Al7075	28
Şekil 3.16 Poli(MA-ard-AA) kopolimeri kaplama çözeltisi	29
Şekil 3.17 Poli(MA-ard-AA) kopolimeri ile kaplanan Al-7075	29
Şekil 3.18 (a) KK kaplanmış BTA@HNT ile kaplanan Korozyif Al-7075 (b) KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT ile kaplanan Korozyif Al-7075 (c) KK kaplanmış BTA@Kalsine 2 HNT ile kaplanan Korozyif Al-7075	30
Şekil 3.19 Poli(maleik anhidrit-ard-akrilik asit) ile kaplanan Korozyif Al-7075	30
Şekil 3.21 Poli(maleik anhidrit-ard-akrilik asit) kopolimerinin korozyif AL-7075 yüzeyinden uzaklaştırılması	31
Şekil 3.22 (a) KK kaplanmış BTA@HNT ile kaplanan Al-7075 yüzeyinin nitrik asit ile muamelesi	31
(b) KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT ile kaplanan Al-7075 yüzeyinin nitrik asit ile muamelesi	31
(c) KK kaplanmış BTA@Kalsine 2 HNT ile kaplanan Al-7075 yüzeyinin nitrik asit ile muamelesi	31
Şekil 3.23 Poli(maleik anhidrit-ard-akrilik asit) kopolimeri ile kaplanan Al-7075 yüzeyinin nitrik asit ile muamelesi	32
Şekil 3.24 Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektroskopisi	33
Şekil 3.25 Termogravimetrik Analiz Cihazı (TGA)	34
Şekil 3.26 DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre) Cihazı	35

Şekil 3.27 Dinamik Mekanik Analiz (DMA) Cihazı	36
Şekil 3.28 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX)	36
Şekil 3.29 Yüzey Alanı Ölçüm (BET) Cihazı	37
Şekil 4.1 Poli(maleik anhidrit- <i>ard</i> -akrilik asit) kopolimerinin FTIR spektrumu	39
Şekil 4.2 Poli(MA- <i>ard</i> -AA) kopolimerine ait TGA termogramı	41
Şekil 4.3 Poli(MA- <i>ard</i> -AA) kopolimerine ait DSC termogramı	42
Şekil 4.4 Poli(MA- <i>ard</i> -AA) kopolimerine ait Sıcaklık-Depolama Modülü (SM) Eğrisi, Sıcaklık- Kayıp Modülü (LM) Eğrisi ve Sıcaklık-Tan δ Eğrisi.....	43
Şekil 4.5 (a) Poli(maleik anhidrit- <i>ard</i> -akrilik asit) kopolimerine ait Elektron Görüntüsü (b) Poli(maleik anhidrit- <i>ard</i> -akrilik asit) kopolimerine ait EDX Katmanlı Görüntüsü.....	45
Şekil 4.6 HNT, Kalsine 1 HNT ve Kalsine 2 HNT'ye ait FTIR Spektrumları	47
Şekil 4.7 Referans HNT, Kalsine 1 HNT ve Kalsine 2 HNT'ye ait TGA grafiği.....	48
Şekil 4.8 HNT, Kalsine 1 (Hızlı Soğuma) HNT ve Kalsine 2 (Yavaş Soğuma) HNT'ye ait DSC termogramı	50
Şekil 4.9 Referans Halloysit'e ait Sıcaklık-Depolama Modülü (SM) Eğrisi, Sıcaklık- Kayıp Modülü (LM) Eğrisi ve Sıcaklık -Tan δ Eğrisi.....	51
Şekil 4.10 Kalsine 1 (Hızlı Soğuma) Halloysit'e ait Sıcaklık- Depolama Modülü (SM) Eğrisi, Sıcaklık- Kayıp Modülü (LM) Eğrisi ve Sıcaklık -Tan δ Eğrisi.....	52
Şekil 4.11 Kalsine 2 (Yavaş Soğuma) Halloysit'e ait Sıcaklık- Depolama Modülü (SM) Eğrisi, Sıcaklık-Kayıp Modülü (LM) Eğrisi ve Sıcaklık-Tan δ Eğrisi	53
Şekil 4.13 (a) Kalsine 1 (Hızlı Soğuma) Halloysit nanotüpe ait Elektron Görüntüsü (b) Kalsine 1(Hızlı Soğuma) Halloysit nanotüpe ait EDX Katmanlı Görüntüsü	54
Şekil 4.14 (a) Kalsine 2 (Yavaş Soğuma) Halloysit nanotüpe ait Elektron Görüntüsü (b) Kalsine 2 (Yavaş Soğuma) Halloysit nanotüpe ait EDX Katmanlı Görüntüsü.....	55
Şekil 4.15 BTA@HNT, BTA@Kalsine 1 HNT ve BTA@Kalsine 2 HNT nanotüpleri için FTIR Spektrumu	57
Şekil 4.16 HNT, BTA ve BTA@HNT'ye ait TGA termogramı.....	59
Şekil 4.17 Kalsine 1 HNT, BTA ve BTA@Kalsine 1 HNT'ye ait TGA termogramı	60
Şekil 4.18 Kalsine 2 HNT, BTA ve BTA@Kalsine 2 HNT'ye ait TGA termogramı	61
Şekil 4.19 BTA'ya ait DSC termogramı	62
Şekil 4.20 BTA@HNT, BTA@Kalsine 1 HNT ve BTA@Kalsine 2 HNT'ye ait DSC termogramı	63
Şekil 4.21 BTA 'ya ait Sıcaklık-Depolama Modülü (SM) Eğrisi, Sıcaklık-Kayıp Modülü (LM) Eğrisi ve Sıcaklık-Tan δ Eğrisi	64
Şekil 4.22 BTA yüklü HNT'ye ait Sıcaklık-Depolama Modülü (SM) Eğrisi, Sıcaklık-Kayıp Modülü (LM) Eğrisi ve Sıcaklık-Tan δ Eğrisi.....	65
Şekil 4.24 BTA yüklü Kalsine 2 HNT'ye ait Sıcaklık-Depolama Modülü (SM) Eğrisi, Sıcaklık-Kayıp Modülü (LM) Eğrisi ve Sıcaklık-Tan δ Eğrisi.....	67

DSC analizi ile malzemenin ısıl kapasitesi, faz değişimleri gibi termal özellikleri üzerinde odaklanılmış olup, DMA analizi ile ise malzemenin mekanik davranışı incelenmiştir. Elastik modül, viskoelastik davranış gibi mekanik özellikler değerlendirilmiştir. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) ile Dinamik Mekanik (DMA) analizleri

sonrasında gözlemlenen ısı geçişler incelendiğinde analiz sonuçlarının birbirini doğruladığı atfedilmiştir.....	67
Şekil 4.25 (a) BTA inhibitörüne ait Elektron Görüntüsü (b) BTA inhibitörüne nanotüpe ait EDX Katmanlı Görüntüsü.....	68
Şekil 4.26 (a) BTA@HNT nanotüpüne ait Elektron Görüntüsü (b) BTA@HNT nanotüpüne ait EDX Katmanlı Görüntüsü.....	68
Şekil 4.27 (a) BTA@Kalsine 1 HNT nanotübe ait Elektron Görüntüsü (b) BTA@Kalsine 1 HNT nanotübe ait EDX Katmanlı Görüntüsü.....	69
Şekil 4.28 (a) BTA@Kalsine 2 HNT nanotübe ait Elektron Görüntüsü (b) BTA@Kalsine 2 HNT nanotübe ait EDX Katmanlı Görüntüsü.....	70
Şekil 4.29 KK kaplanmış BTA@HNT'ye ait FTIR spektrumu	73
Şekil 4.30 KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT'ye ait FTIR spektrumu.....	74
Şekil 4.31 KK kaplanmış BTA@Kalsine 2 HNT'ye ait FTIR spektrumu.....	75
Şekil 4.32 KK kaplanmış BTA@HNT, KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT ve KK kaplanmış BTA@Kalsine 2 HNT' ye ait karşılaştırmalı FTIR spektrumu	76
Şekil 4.33 KK kaplanmış BTA@HNT'ye ait TGA termogramı.....	77
Şekil 4.34 KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT'ye ait TGA termogramı	78
Şekil 4.35 KK kaplanmış BTA@Kalsine 2 HNT'ye ait TGA termogramı	79
Şekil 4.36 KK kaplanmış BTA@HNT'ye ait Sıcaklık-Depolama Modülü (SM) Eğrisi, Sıcaklık-Kayıp Modülü (LM) Eğrisi ve Sıcaklık-Tan δ Eğrisi.....	80
Şekil 4.37 KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT'ye ait Sıcaklık-Depolama Modülü (SM) Eğrisi, Sıcaklık-Kayıp Modülü (LM) Eğrisi ve Sıcaklık-Tan δ Eğrisi.....	81
Şekil 4.38 KK kaplanmış BTA@Kalsine 2 HNT'ye ait Sıcaklık-Depolama Modülü (SM) Eğrisi, Sıcaklık-Kayıp Modülü (LM) Eğrisi ve Sıcaklık-Tan δ Eğrisi.....	82
Şekil 4.39 (a) KK kaplanmış BTA@HNT'ye ait Elektron Görüntüsü (b) KK kaplanmış BTA@HNT'ye ait EDX Katmanlı Görüntüsü.....	83
Şekil 4.40 (a) KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT'ye ait Elektron Görüntüsü (b) KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT'ye ait EDX Katmanlı Görüntüsü.....	84
Şekil 4.41 (a) KK kaplanmış BTA@Kalsine 2 HNT'ye ait Elektron Görüntüsü (b) KK kaplanmış BTA@Kalsine 2 HNT'ye ait EDX Katmanlı Görüntüsü.....	85
Şekil 4.43 (a) Korozyona uğramış Al 7075 Elektron Görüntüsü (b) Korozyona uğramış Al 7075 EDX Katmanlı Görüntüsü.....	86
Şekil 4.44 (a) KK kaplanmış BTA@HNT ile kaplanan Referans Alüminyum 7075 alaşımının elektron görüntüsü (b) KK kaplanmış BTA@HNT ile kaplanan Referans Alüminyum 7075 alaşımının EDX katmanlı görüntüsü.....	88
Şekil 4.46 (a) KK kaplanmış BTA@Kalsine 2 HNT ile kaplanan Referans Alüminyum 7075 alaşımının elektron görüntüsü (b) KK kaplanmış BTA@Kalsine HNT ile kaplanan Referans Alüminyum 7075 alaşımının EDX katmanlı görüntüsü	89
Şekil 4.47 (a) Poli(MA-ard-AA) ile kaplanan Referans Alüminyum 7075 alaşımının elektron görüntüsü (b) Poli(MA-ard-AA) ile kaplanan Referans Alüminyum 7075 alaşımının EDX katmanlı görüntüsü	89
Şekil 4.48 (a) KK kaplanmış BTA@HNT ile kaplanan Korozif Alüminyum 7075 alaşımının elektron görüntüsü (b) KK kaplanmış BTA@HNT ile kaplanan Korozif Alüminyum 7075 alaşımının EDX katmanlı görüntüsü.....	90

Şekil 4.49 (a) KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT ile kaplanan Korozif Alüminyum 7075 alaşımının elektron görüntüsü (b) KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT ile kaplanan Korozif Alüminyum 7075 alaşımının EDX katmanlı görüntüsü.....	91
Korozif Alüminyum 7075 alaşımına KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT nanodeposu kaplanmasının spektrumu incelendiğinde ağırlıkça %31.62 Alüminyum, %49.57 Oksijen, % 16.18 Silisyum, %1.47 Çinko ve az miktarda diğer elementlerden görülmüştür.	91
Şekil 4.51 (a) Poli(MA-ard-AA) ile kaplanan Korozif Alüminyum 7075 alaşımının elektron görüntüsü (b) Poli(MA-ard-AA) ile kaplanan Korozif Alüminyum 7075 alaşımının EDX katmanlı görüntüsü.....	92
Şekil 4.52 (a) KK kaplanmış BTA@HNT'nin Korozif Alüminyum 7075 yüzeyinden uzaklaştırılmasına ait elektron görüntüsü (b) KK kaplanmış BTA@HNT'nin Korozif Alüminyum 7075 yüzeyinden uzaklaştırılmasına ait EDX katmanlı görüntüsü.....	93
Şekil 4.53 (a) KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT'nin Korozif Alüminyum 7075 yüzeyinden uzaklaştırılmasına ait elektron görüntüsü (b) KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT'nin Korozif Alüminyum 7075 yüzeyinden uzaklaştırılmasına ait EDX katmanlı görüntüsü.....	93
Şekil 4.54 (a) KK kaplanmış BTA@Kalsine 2 HNT'nin Korozif Alüminyum 7075 yüzeyinden uzaklaştırılmasına ait elektron görüntüsü (b) KK kaplanmış BTA@Kalsine 2 HNT'nin Korozif Alüminyum 7075 yüzeyinden uzaklaştırılmasına ait EDX katmanlı görüntüsü.....	94
Korozif Alüminyum 7075 alaşımına KK kaplanmış BTA@Kalsine 2 HNT nanodeposu kaplanması sonrasında kaplamının yüzeyden uzaklaştırılması sonucu oluşan spektrum incelendiğinde ağırlıkça %34.18 Oksijen, % 62.08 Alüminyum, % 2.01 Çinko ve az miktarda Silisyum, Magnezyum ve Bakır elementleri görülmüştür.	94
Şekil 4.55 (a) Poli(MA-ard-AA)'nın Korozif Alüminyum 7075 yüzeyinden uzaklaştırılmasına ait elektron görüntüsü (b) Poli(MA-ard-AA)'nın Korozif Alüminyum 7075 yüzeyinden uzaklaştırılmasına ait EDX katmanlı görüntüsü.....	94
Poli(MA-ard-AA) ile kaplanan Korozif Alüminyum 7075 alaşımı.....	95
Şekil 4.56 (a) KK kaplanmış BTA@HNT ile kaplanan Al 7075 alaşımının asitle muamalesinin elektron görüntüsü (b) KK kaplanmış BTA@HNT ile kaplanan Al 7075 alaşımının asitle muamalesinin EDX katmanlı görüntüsü.....	97
Şekil 4.57 (a) KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT ile kaplanan Al 7075 alaşımının asitle muamalesinin elektron görüntüsü (b) KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT ile kaplanan Al 7075 alaşımının asitle muamalesinin EDX katmanlı görüntüsü.....	97
Şekil 4.58 (a) KK kaplanmış BTA@Kalsine 2 HNT ile kaplanan Al 7075 alaşımının asitle muamalesinin elektron görüntüsü (b) KK kaplanmış BTA@Kalsine 2 HNT ile kaplanan Al 7075 alaşımının asitle muamalesinin EDX katmanlı görüntüsü.....	98
Şekil 4.59 (a) Poli(MA-ard-AA) ile kaplanan Al 7075 alaşımının asitle muamalesinin elektron görüntüsü (b) Poli(MA-ard-AA) ile kaplanan Al 7075 alaşımının asitle muamalesinin EDX katmanlı görüntüsü.....	98
KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT ile kaplanan Referans Alüminyum 7075 alaşımı	99

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

g	Gram
mg	Miligram
nm	Nanometre
cm	Santimetre
cc	Santimetre küp
°C	Derece

Kısaltmalar

FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
TGA	Termogravimetrik Analiz
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
DMA	Dinamik Mekanik Analiz
BET	Yüzey Alanı Ve Gözenek Analizi
CTC	Yük Transfer Kompleksi
AA	Akrilik Asit
MA	Maleik Anhidrit
Tg	Camsı Geçiş Sıcaklığı
HNT	Halloysit Nanotüp
Kalsine 1 HNT	Hızlı Soğutularak kalsine edilmiş Halloysit Nanotüp
Kalsine 2 HNT	Yavaş Soğutularak kalsine edilmiş Halloysit Nanotüp
BTA	Benzotriazol
BTA@HNT	BTA ile yüklenmiş olan Referans Halloysit Nanotüp
BTA@Kalsine 1 HNT	BTA ile yüklenmiş olan Kalsine 1 Halloysit Nanotüp
BTA@Kalsine 2 HNT	BTA ile yüklenmiş olan Kalsine 2 Halloysit Nanotüp
KK kaplanmış BTA@HNT	Poli(maleik anhidrit- <i>ard</i> -akrilik asit) kopolimeri ile katman katman kaplanmış olan BTA@HNT
KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT	Poli(maleik anhidrit- <i>ard</i> -akrilik asit) kopolimeri ile katman katman kaplanmış olan BTA@Kalsine 1 HNT
KK kaplanmış BTA@Kalsine 2 HNT	Poli(maleik anhidrit- <i>ard</i> -akrilik asit) kopolimeri ile katman katman kaplanmış olan BTA@Kalsine 2 HNT

1.GİRİŞ

Korozyon, malzemelerin çevresiyle etkileşime girerek kimyasal veya elektrokimyasal olarak aşınmaları, bünyelerinde fiziksel ve kimyasal değişikliklerin oluşması olarak tanımlanır. Korozyon, metal ve çevresi arasında, metal özelliklerinde değişikliklere ve metal işlevinde, çevresinde ve teknik sistemde arızalara neden olan fizikokimyasal bir etkileşimdir [12]. Korozyonun doğrudan ve dolaylı olarak etkilediği sektörler bakımından havacılık, enerji, kimya, gıda, petrol ve gaz, eczacılık, makine, inşaat mühendisliği gibi birçok alan sıralanabilir. Havacılık sektörü ise, günümüzde güvenlik ve hız faktörleri göz önüne alındığında en önde yer alan sektör konumundadır. Üretim ve bakım çalışmalarında alınan önlemlerle uçakların içinde buldukları ağır koşullardan kaynaklanan korozyon hasarlarının önüne geçilmeye çalışılmaktadır.

Korozyon önleyici uygulamalar için kullanılan kendi kendini iyileştirme özelliklerine sahip akıllı kaplamaların uygulanması için iki ana yaklaşım vardır. İlk yöntem, polimerize edilebilir ajanların kontrollü salınımı ile hasarlı kaplamanın lokalize onarımını içerirken, ikinci yöntem, nano-konteynerlerde depolanan korozyon inhibitörlerini kullanarak maruz kalan metalik substratın elektrokimyasal korunmasını gerektirir [1]. Bir inhibitörün doğrudan kaplamaya eklendiği durumlara kıyasla, inhibitör kapsüllemenin kaplamaların kalitesi üzerindeki daha faydalı etkisini doğrulayan literatür raporları vardır [2,3].

Bu tür kaplamaların önemli bir avantajı, kapsül içeriğinin kontrollü salınımı ve geniş ölçüde ayarlanabilen kendi kendini onarma özellikleridir. Kapsülün kabuğundaki değişikliklerden, çekirdeğinin açığa çıkmasıyla sonuçlanan birçok mekanizma sorumludur. Farklı dalga boylarında ışıkla aktivasyon, pH'da bir değişiklik, termal bir darbe ve manyetik, kimyasal, elektriksel ve biyolojik indüksiyondan oluşurlar [4].

Tasarım sürecinde malzeme seçimi ve son işlemler, uçak gövdesinde kullanılan alüminyum alaşımlarının korozyon direncine etki eden önemli faktörlerdendir. Farklı metallerin birbiri ile teması, boşluklu yapılar, gerilmeler ve zayıf tahliye sistemleri de korozyona neden olan faktörler arasındadır [5]. Ayrıca uçuş koşulları ve bakım işlemleri uçakların korozyona uğrama sürelerine doğrudan etki eder. Deniz ve tropikal atmosfer koşulları, yüksek nem ve endüstriyel kirlilik içeren hava koşulları uçakların dış yüzeyinde yüksek oranda korozif etkilere yol açarlar. Yüksek dayanım/ağırlık oranlarından ötürü yüksek dayanımlı alüminyum alaşımları havacılık endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak bu alaşımlar korozyona oldukça yatkındırlar [6].

Metallerin korozyonu ciddi bir teknolojik problemdir ve bunun üstesinden gelmek için katodik koruma, yalıtkan kaplamalar ve korozyon önleme gibi çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Kaplama verimliliği, yeşil korozyona maruz kalabilecek kıyı bölgeleri gibi agresif ve aşırı ortamlardaki uygulamalar için genellikle yeterli değildir [13]. Ayrıca kaplama tabakası yırtıldığında ve metal yüzey doğrudan korozif ortama maruz kaldığında korozyon hızla yayılacaktır. Bu nedenle, akıllı kaplama olarak adlandırılan korozyon inhibitörlerinin kaplama içerisine gömülmesi ve zaten zarar görmüş korozyon kusurlarında korozyon yayılmasının durdurulması gereklidir. İnhibitörlerin eklenmesi (aktif bir korozyon sürecini pasif bir sürece dönüştürebilen herhangi bir reaktif) korozyon oranını önemli ölçüde azaltabilir [14]. İnhibitörle güçlendirilmiş kaplamalar, en etkili yöntemlerden biridir [7]. İnorganik inhibitörlerin ana dezavantajlarından biri toksisiteleridir. Örneğin; kromatların kanser dâhil birçok hastalığa neden olduğu kanıtlanmıştır ve son zamanlarda yaygın kullanımı yasaklanmıştır [8]. Bu nedenle, koruyucu kaplamalar için çevre dostu korozyon inhibitörlerinin tanıtımı önemlidir. Benzotriazol ve türevleri başta bakır ve geçiş metalleri olmak üzere metallerin korunmasında kullanılan en etkili inhibitörler arasındadır [7].

İnhibitörlerin boyaya doğrudan eklenmesinin verimsiz olduğu gösterilmiştir, bu da inhibitörü kapsüllemek için bir kap veya kapsül kullanma teknolojisine yol açmıştır. Normal olarak, aktif korozyon önleyici maddenin bulunduğu kap, sonradan korozyonu önleyecek bir boya/kaplama hasarı durumunda salınacak olan kaplama tabakasına dahil edilir. Bu nedenle, inhibitörü bir nanokonteyner içine kapsüllemeye dayalı yeni bir kaplama sistemi, kendi kendini iyileştiren bir kaplama teknolojisine yol açabilecek umut verici bir alternatiftir [15]. Ayrıca, aynı miktarda yük için küresel kapsüllerden daha üstün aerodinamik ve hidrodinamik özellikler ve daha iyi işleme kabiliyeti sergiledikleri için uzun, ince ve boru şeklindeki sistemler umut vericidir [16]. Bu nedenle nanotüpler, akıllı kaplama uygulamaları yerine inhibitörler için nano kap olarak kullanılmaya uygun adaylardır. Halloysite nanotüp (HNT), akıllı kaplamalardaki uygulaması için birçok araştırmacı tarafından başarılı bir şekilde rapor edilmiştir [15].

Akıllı nano-konteyner olarak kullanılmış olan Halloysit (HNT) nanotüpler ise Karbon nanotüplere alternatif olarak düşünülür ve düşük maliyetlidir [9]. Biyouyumlu ve çevre dostu olan içi boş boru şeklindeki nano yapı, Halloysit'i yeşil nanoteknolojide trend belirleyici yapar. Ayrıca Halloysit'ler hızlı adsorpsiyon hızına ve yüksek adsorpsiyon kapasitesine ve diğer taşıyıcılara kıyasla dikkate değer yükleme oranlarına sahiptir. Halloysit nanotüplerin en cazip

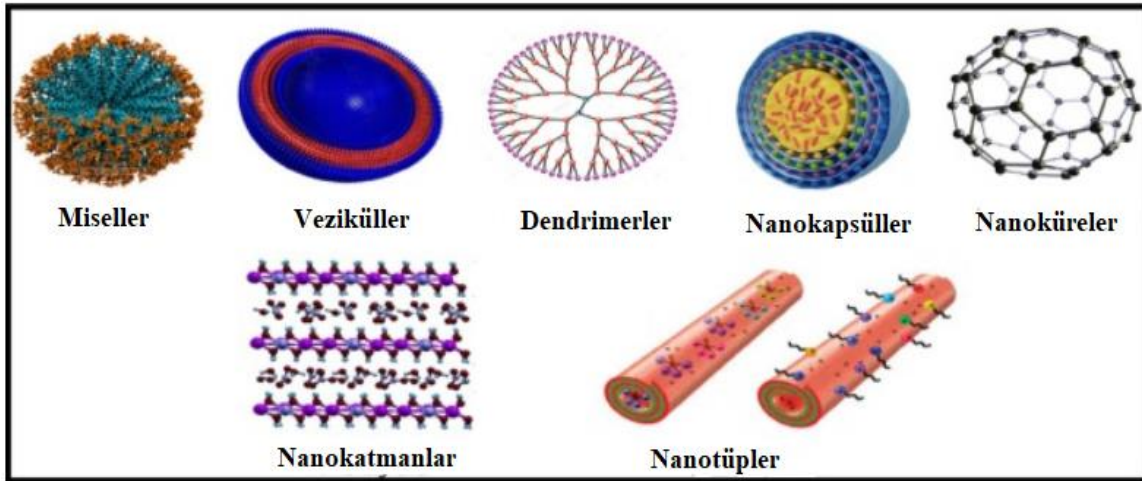
özelliği ise koruyucu kaplama için antikorozyon gibi diğer kimyasal aktif ajanları dolaştırabilen bir çapa sahip olmalarıdır [10].

Katman Katman birleştirilmiş (LBL), polimer ve inorganik nanokonteynerlerin işlevselliği ve tasarımı, çelik ve alüminyum alaşımlarının korunmasına yönelik kaplamalarda gösterilmektedir [11]. Bu çalışmada ise özellikle havacılık sanayinde kullanılmakta olan alüminyum 7075 alaşımlarının korozyona karşı korunması hedeflenmiştir. Nano kaplardan korozyon önleyicilerin salınımı, yalnızca yerel pH değişiklikleri veya diğer iç veya dış uyaranlar tarafından tetiklendiğinde meydana gelir, bu da korozyon önleyicinin kaplamadan sızmasını önler ve kaplama dayanıklılığını artırır. Bu kaplamanın kendi kendini iyileştirme kabiliyetine yol açar ve korozyon yayılmasını sona erdirir [11]. Bu çalışmada tetikleyici mekanizma olarak yüzeyde meydana gelen korozyon seçilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Nanotüpler

Nano taşıyıcılar olarak da bilinen nano kaplar, nano boyutlu bir hacime sahip olan ve aktif bileşenleri veya bileşiklerini kapsüllemek veya kapatmak için kullanılabilen bir nano malzeme formudur. Aktif bileşen, korozyon inhibitörleri, kendi kendini onaran maddeler, korozyon sensörleri veya kirlenme önleyici maddeler olabilir [33, 34]. Nanokonteynerlerin incelenmesi, artan bilimsel ve endüstriyel ilgilerle birlikte ortaya çıkan bir konudur. Bugüne kadar çeşitli alanlarda istihdam edilmişlerdir. Çeşitli nanokonteynerler amfifilik blok kopolimer nanosistemlerden mezogözenekli ve inorganik nanomateryallere kadar çeşitlilik gösterir. İçi boş ve gözenekli yapıların seçimiyle başlayarak, nanokaplar potansiyel olarak aktif bileşenin yükünü artırabilir. Ayrıca, çok duvarlı kabuklar, benzersiz ve ihtiyaç duyulan işlevselliğin istenen nanokaplarda derlenmesi için tasavvur edilebilir. Şekil 2.1, daha önce tartışılan nanokaplardan birkaçını göstermektedir [35].



Şekil 2.1 Çeşitli alanlarda yaygın olarak kullanılan nanokonteynerler [35]

Yükleme açısından aktif bileşikler, kimyasal veya fiziksel etkileşimler yardımıyla (elektrostatik etkileşimler, van der Waals etkileşimleri, hidrojen bağları, kovalent bağlar ve hidrofobik etkileşimler) farklı bağlanma yöntemleriyle nanokaplara yüklenebilir. Nanokapların yüklenmesi, nanokapların sentezi sırasında veya sonrasında gerçekleştirilebilir [36]. Üretimden sonra nanokonteynerler aktif kimyasallarla hemen [37] veya destekli yükleme transfer tekniği [38] yoluyla yüklenebilir. Aktif bileşiklerini nanotüp/nanoparçacık bazlı nanokaplar içine hapsetmek için yüzey mühendisliği veya değiştirme işlemleri kullanılabilir [39]. Diğer durumlarda, nanokonteyner yüklemesini, gözeneklerin kapatılması [40] veya nanotüp uç durdurucularının oluşturulması [41] adına kapı koruyucularının oluşması takip edecektir. İçten veya dıştan bir uyarının ya da

nanokonteynerin etrafındaki veya içindeki uyaranların neden olduğu kimyasal, fiziksel veya biyokimyasal değişiklikler, aktif maddelerin nanokonteynerlerden salınmasına neden olabilir [35].

Korozyon inhibitörleri ve sensörler, kendi kendini iyileştiren maddeler, katalizörler, besinler, gübreler, biyositler, pestisitler, antioksidanlar ve ilaçlar gibi farklı aktif bileşenlerin tümü nanokonteynerin içine entegre edilebilir [42]. Çok işlevli nanokaplar, kaplama teknolojisi alanında kapsüllenmiş aktif bileşikler son derece düzenli yollarla boşaltma potansiyeline sahiptir. Akıllı kaplamalar, nanokapların varlığı nedeniyle, dış ortam değişikliklerine tetiklenmiş bir tepki verebilir veya bazı otonomik reaksiyonların bir sonucu olarak kaplama yüzeyinin bütünlüğünde bazı küçük değişiklikler verebilir [43].

2.1.1. Nanotüplerin Sınıflandırılması

Nanokaplar, nanoyapılarına veya sentez yöntemlerine veya aktif maddelerin salınması için gerekli tetikleyicilere vb. dayalı olarak sınıflandırılabilir. Nanoyapıya bağlı olarak, nanokapsayıcılar üç ana kategoriye ayrılabilir [35] ;

- (1) Üç boyutlu nanoyapılar (nanopartikül bazlı nanomalzemeler)
- (2) Tek boyutlu nanoyapılar (nanotüpler)
- (3) İki boyutlu nanoyapılar (nanokatman bazlı nanomalzemeler)

2.2. Nanotüplerin Hazırlanması, Yüklenmesi ve Salınması Süreci

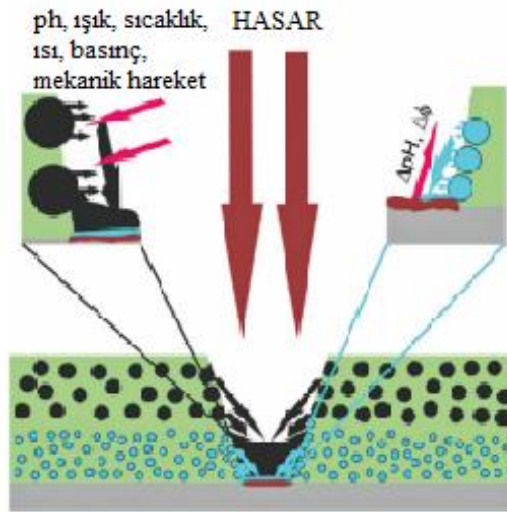
2.2.1. Nanotüplerin Hazırlanması

Literatürde benzersiz bileşimlere, formlara ve mimarilere sahip farklı nanokapların çeşitli örnekleri bulunabilir. Miseller nanoparçacıkları, nanotüpler, nanokapsüller, nanojeller vb. gibi çeşitli nanosistemler, çeşitli alanlarda nanokaplar olarak kullanılmıştır. Nanokürelerin, nano hunilerin, nanoşişelerin, nanoboyunların, nanotüplerin ve inorganik oksitler, hidroksitler-tuzlardan, doğal ve sentetik polimer kompozitlerden oluşan bir çerçeveye sahip çekirdek-kabuk yapısına sahip nanoliflerin kullanımı, çeşitli alanlarda nanokaplar olarak kullanılabilir. Çevredeki yüzeye yakın temastan kaçınarak, kovalent veya kovalent olmayan kuvvetler (örneğin, elektrostatik, hidrojen bağı, van der Waals kuvvetleri) yoluyla bir veya daha fazla ayrı türü atayan boş alanlara sahip bu tür sistemleri oluşturmak için çeşitli sentetik teknikler uygulanmıştır [35].

2.2.2. Aktif Maddelerin Nanokonteynerlere Yüklmesi

Nanokaplar, aktif bir bileşeni bir boşluk içinde kapsülleyen kesecikli yapılardır. Nanoküreler ise aktif maddenin fiziksel olarak hapsedildiği ve eşit şekilde dağıtıldığı kafes sistemleridir. İlgili alanı genellikle parçalanmış, adsorbe edilmiş, dolaşmış, bağlanmış ve nanokonteyner kafesinin üzerine veya içine yüklenmiştir. Nanopartikül yaklaşımına bağlı olarak, nanokürelerin veya nanokapsüllerin yüklenmesi veya salınması, değişen özellikler ve deşarj nitelikleri ile oluşturulabilmektedir. Aktif bileşikler nanokonteynerlere üretim sırasında veya üretim sonrasında konulabilir [35].

Üretimin ardından nanokaplar doğrudan aktif maddelerle veya destekli yükleme transfer prosedürü yoluyla yüklenebilir [38]. Diğer durumlarda, yüklemeye gözeneklerin kapanması veya nanotüp uç durdurucularının oluşması eşlik eder. Nanokonteynerin çevresindeki biyokimyasal/fiziksel/kimyasal değişikliklere ilişkin iç veya dış uyaranlar, nanokonteynerlerden aktif bileşiklerin salınmasını tetikleyebilir.



Şekil 1.2 Kendi kendini iyileştiren kaplama olarak mikro/nano konteynerlere yüklenen İnhibitör [61]

2.2.3. Aktif Maddelerin Nanokonteynerlerden Salınması

Bileşimin türü ve oranı, malzemenin kimyasal yapısı veya fiziksel dokusu ve hazırlama tekniği dâhil olmak üzere çeşitli parametreler, yüklü aktif bileşenlerin nanokonteynerden çıkarılmasını etkiler. Difüzyon, solvent, kimyasal temas ve tetiklenmiş salınım, prosesin dört çalışma şeklidir. Aşağıdaki beş salım biçimi, nanokonteynerden aktif bileşen salınımına yönelik birincil dört yöntemi etkilemek için kullanılabilir [39].

- Gecikmeli salım
- Sürekli salım
- Kontrollü salım
- Uzatılmış salınım
- Sahaya özgü hedefli salım

Akıllı kaplamalar alanında en çok arzu edilen salım türü kontrollü salımdır. Kontrollü salımlı nanokaplar, aktif maddenin daha iyi kontrol edilmesine olanak sağlamak, aktif maddelerin erken uzaklaştırılmasından korunmak ve aktif maddeleri istenilen zamanda tercih edilen yere iletmek üzere tasarlanmıştır. Belirli bir zamanda bir mekanizma devreye giriyor veya serbest bırakma yönteminin çeşitli aşamalarında farklı araçlar hâkim olabilir. Uzun yıllardır akıllı kaplamalarda kontrollü salım özelliklerine sahip nanokaplar kullanılıyor. İnhibitör salınımını düzenlemek için nanovalflerin veya kapı bekçilerinin oluşturulması, küçük moleküler ağırlıklı inhibitörlerin nanokonteynerlerden kendiliğinden sızmasıyla tetiklendi [35].

2.3. Nanokonteyner Bazlı Korozyon Önleyici Kaplamalar Kavramı

Metalik substratlar insan uygarlığının ilerlemesine tanık olmuş ve tarih boyunca önemli bir rol oynamıştır. Metalin faydalarına rağmen mühendisler, metalin paslanmaya karşı duyarlılığıyla mücadele etmek zorundadır; bu nedenle, daha gelişmiş korozyona dayanıklı yöntemlerin geliştirilmesine büyük önem verilmektedir. Korozyon önleyici kaplamalar, korozyonu önlemek ve hizmet kalitesini korumak için farklı koruma yöntemleri arasında metalik malzemeleri çevresel kaynaklı fonksiyon bozulmalarına karşı korumanın en popüler yoludur [58].

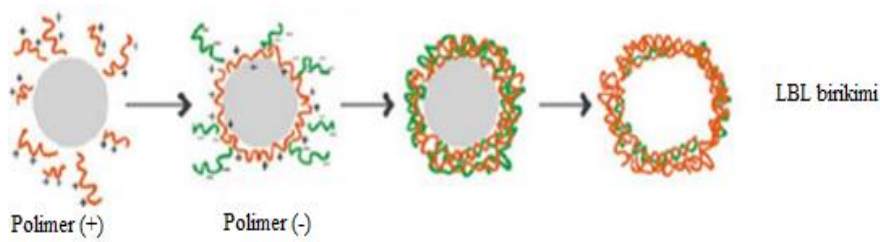
Kaplama tekniğinin arkasındaki temel fikir, duyarlı metal alt tabakayı dış dünyadan izole ederek oksijen ve diğer aşındırıcı elektrolitlerle doğrudan teması önlemektir. Ancak kullanım ömrü boyunca mekanik darbeler veya UV radyasyonu nedeniyle çatlak gibi kusurlar kaçınılmazdır. Kusurlar kaplama malzemesini deldikten sonra, alttaki alt tabaka bu son derece aşındırıcı türlere maruz kalır ve bu da hızlı bir şekilde kullanılabilirlik kaybına neden olur. Bu tür sonsuz küçük bozulmaların ilk başta tanımlanması zordur ve zaman içinde yavaşça yayılır [59]. Mekanik olarak incelendikten sonra kırıkların onarılması karmaşıktır. Bu noktada çok gelişmiş korozyon süreci, kaplama ile metal alt tabaka arasındaki yapışmayı bozar ve kaplama korumasının tamamen başarısız olmasına neden olur. Sonuç olarak, aktif korumayı zaman sınırlı pasif bariyer korumasıyla birleştirmek stratejik açıdan önemli hale geldi. Korozyon

meydana geldiğinde aktif koruma, korozyonun genişlemesini önlemek için korozyon direncini otomatik olarak artırabilen bir kaplama maddesi olarak tanımlanmaktadır [60].

Son yıllarda yeni akıllı koruyucu kaplamalar üretmek için farklı teknikler denenmeye başlandı. Bunların arasında, korozyon sensörleri, kendi kendini onaran maddeler ve benzeri aktif maddelerle emprenye edilmiş nanorezervlerin/nanokapların hibrit organik-inorganik sol-jel matrisine dahil edilmesi yer alır. Yukarıda bahsedilen yöntem, alt tabaka yüzeyinde, alta oluşan çatlakların yakınında inhibitör kontrollü salınım yoluyla korozyonun genişlemesini engelleyen bileşik oluşumuna yol açar. Bu tip kaplamanın arkasındaki konsept, tipik kaplama pasifleştirmesini, yani aktif bileşeni matrisle, kabuk kontrollü geçirgenlik özelliğini ve inhibitörler ve diğer aktif bileşenlerle paketlenmiş olarak birleştirmektir.

2.4. Katman-Katman (Layer by layer (LbL)) Tekniği

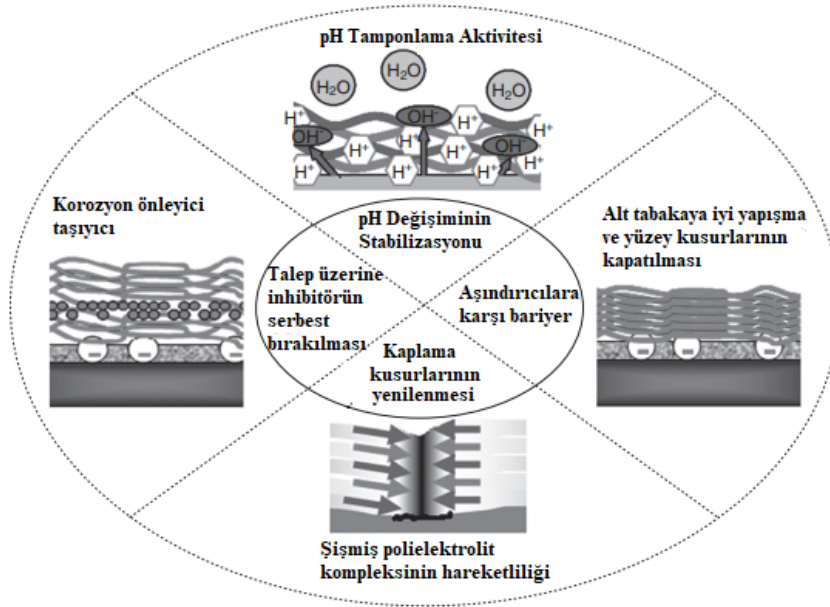
Katman-katman birleştirme tekniğinin (LbL) öncülüğü ilk olarak 1990 yılında Decher ve arkadaşları tarafından yürütülen araştırma çalışmalarından birinde yapılmıştır. [44]. Zıt yüklü polielektrolitlerin elektrostatik adsorpsiyonu yoluyla moleküllerin ultra ince filmini çözelti fazından katı yüzeye kadar sentezlemek için LbL metodolojisini kullandılar. LbL'nin kullanım kolaylığı, değiştirilebilirliği ve çeşitli yüklü türlerle (polielektrolitler, nanopartiküller, proteinler vb.) uyumluluğu, sağlam ve etkili bir nanopartikül mühendisliği prosedürü olarak kullanım için cazip görünmektedir [45]. Geleneksel polielektrolitlerin koloidal parçacıklar üzerine uygulanmasıyla LbL metodolojisi kullanılarak, çok katmanlı kabuklar sentezlenebilir. İlk kez Caruso ve arkadaşları [46] içi boş inorganik silika ve hibrit kapsüller yapmak için LbL yaklaşımını kullandı. Diğer inorganik ve organik bileşiklerin yanı sıra polistiren, zeolit ve çok duvarlı karbon nanotüpleri de kapsayacak şekilde genişlettiler.



Şekil 2.2 Katman Katman Birleştirme (LbL) metodu [3]

Katman birikimi genellikle katı bir substratın yüklü bir polielektrolitin sulu bir çözeltisine daldırılmasıyla başlar. LbL tekniği, iyonik olmayan ve polar olmayan substratlar dahil olmak üzere farklı yüzeylerde homojen film oluşumuna izin verir. Çok katmanlıların birikmesi ve bunların sonuçta ortaya çıkan özellikleri, substrat morfolojisine bağlı değildir; bu nedenle

düzlemsel yüzeylerden parçacıklara ve tüplere kadar birçok substrat çok katmanlı olarak kaplanabilir. İlk biriktirilen katmana 'sabitleme' katmanı denir. Ankraj katmanı alt tabakanın yüzeyine çok iyi bir yapışma göstermeli ve yüzey kusurlarını kapatabilmelidir. Bir sonraki adsorpsiyon adımı sırasında polielektrolit molekülleri zıt yüklü bir yüzeye adsorbe edilir. Bu nedenle, LbL biriktirme prosedürü, nanometre ölçeğinde hassasiyetle substrat yüzeyinde zıt yüklü türlerin adım adım elektrostatik montajını içerir. LbL filminin morfolojisi ve özellikleri, biriktirme döngülerinin sayısı, polielektrolitin doğası ve pH, iyonik güç vb. gibi biriktirme koşullarıyla kontrol edilebilir [47]. LbL sistemlerinin korozyon önleyici davranışı Şekil 2.3'de şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.3 Korozyon önleme davranışının şematik mekanizması

- (1) Çok katmanlı sistemin benzersiz pH tamponlama aktivitesi, aşındırıcı bozunmanın bastırılması için önemlidir. Korozif bozunmanın sonuçlarından biri, korozyona uğrayan bölgedeki pH değerinin yerel olarak değişmesidir. Korozyon mekanizmasına ve metal alt tabakanın yüzey bileşimine bağlı olarak, hem asidik hem de alkali bölgelere lokal bir pH değişimi meydana gelebilir. Bu nedenle lokal pH nötralizasyonu korozyon sürecini önler. Bu, metal bir yüzey üzerinde belirgin pH tamponlama aktivitesine sahip bir kaplamanın oluşturulmasıyla elde edilebilir; bu kaplama, aşındırıcı ortamda pH'ın 5 ila 7,5 değerleri arasında stabilizasyonunu sağlar. pH tamponlama etkisi, pH'a bağlı olarak ayrışma derecelerini değiştirebilen 'zayıf' polielektrolitlerin seçici bir avantajıdır [48].

- (2) Çoklu katmanlar belirgin bir yüzey koruma bariyer mekanizması sergiler. Çoklu katmanlar yüzeye yapışabilir, yüzey kusurlarını kapatabilir, yüzeyi korozyon ajanlarının adsorpsiyonundan koruyabilir ve korozyon önleyicilerin istenmeyen sızıntısını önleyebilir. 'Güçlü' polielektrolitlerin yüzey kusurlarını kapatabildiği ve yüzey bozulmasını baskılayabildiği, böylece agresif türlerin yüzeyle etkileşimini önleyebildiği gösterilmiştir [49]. Alüminyumun yüzey bozulması, aşındırıcı maddeler (örneğin klorürler) metal-film arayüzüne ulaştığında meydana gelir. Klorürün oksit tabakasına nüfuz etmediği ancak oksit yüzeyi üzerinde kimyasal olarak emildiği ve çözünebilir oksit-klorür kompleksleri oluşturduğu gösterilmiştir [50]. Polielektrolitlerin rekabetçi adsorpsiyonu, agresif anyonların adsorpsiyonunu, metal yüzey üzerinde koruyucu bir kaplama oluşturarak korozyon sürecini yavaşlatır.
- (3) Polielektrolit çoklu katmanları, çevresel değişime tepki olarak hareket edebilmeleri nedeniyle belirgin bir kendi kendini iyileştirme etkisi sergiler. Korozyon sürecini takiben pH'ta meydana gelen değişiklikler, polielektrolitlerin fonksiyonel gruplarının iyonlaşmasına neden olur, bu da polimerlerin elektrostatik etkileşiminin azalmasına ve aynı zamanda telafi edilmemiş yükler arasındaki itmenin artmasına neden olur [51]. Küçük karşı iyonlar, pozitif yükleri telafi etmek için katman yapısına nüfuz edebilir [52]. Çevreleyen çözeltiyle karşılaştırıldığında daha yüksek iyonik konsantrasyon, ozmotik basıncı artırır, bu da suyun polielektrolit çoklu katmanlara nüfuz etmesine neden olur. Böylece polielektrolit çoklu katmanları şişmeye başlar ve dolayısıyla hareketlilikleri artar.
- (4) Farklı uyaranlara duyarlı 'zayıf' ve 'güçlü' polielektrolitlerin farklı kombinasyonlarından oluşan çok katmanlı sistemler, korozyon inhibitörlerinin yakalanması için kullanılabilir [53]. Çok katmanlı olarak bir araya getirilen polielektrolitler nispeten çok sayıda fonksiyonel gruba sahiptir ve düşük molekül ağırlıklı bileşikleri tersine çevrilebilir şekilde yakalayabilir. Polielektrolit filmin bir bileşeni olarak biriktirilen korozyon inhibitörleri talep üzerine serbest bırakılabilir. Dış uyaranlar, yani pH, sıcaklık ve ışık, polielektrolitlerin ayrışma derecesini değiştirir ve dolayısıyla çoklu katmanlardaki bağlı ve bağlanmamış türlerin konsantrasyonunu kontrol eder. Böylece korozyon inhibitörleri çok katmanlı olarak kapsüllenebilir ve belirli bir zamanda lokal olarak salınabilir.

2.4.1. LbL Kaplamaların Oluşumuna Yönelik Yöntemler

Polielektrolit kaplama hazırlığı için üç uygun yöntem kullanılabilir:

- Püskürtmeyle kurutma
- Döndürerek kaplama
- Daldırma kaplama

Bu yöntemlerin tümü belirli bir alt tabakaya ayarlanabilir. LbL kaplamalarının morfolojisi ve işlevselliği, bir miktar hazırlama yöntemine bağlı olacaktır [54]. Üç biriktirme yönteminin uygulanması kolaydır ve ölçeği büyütülebilir. Diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında daldırma kaplama zaman alıcıdır çünkü her adsorpsiyon ve durulama adımı genellikle birkaç dakika sürer. LbL biriktirme sürecini hızlandırmak ve otomatikleştirmek için, sprey biriktirme ve döndürerek kaplamanın biriktirmeyi kısaltmak için iyi alternatifler olduğu bulunmuştur [55].

2.4.2. Kendi Kendine Birleşme Yöntemi

Kendi kendine birleşme, amfifilik blok polimerlerden (polimerik yüzey aktif maddeler) sıralı kendiliğinden bir araya gelen türlerden oluşan polimerik agregatlar üretir. Uygun moleküler tasarım ve uygun hazırlama koşulları, bunların yapısını, işleyişini ve morfolojisini başarıyla düzenleyebilir. Supramoleküllerin hazırlanması ve yeni materyallerin oluşturulması için ilgi çekici bir yöntemdir. Kendi kendine montaj, yerel düzeyde bileşenler arasındaki etkileşimlerin doğal eğilimini kullanır. Çeşitli etkileşimler (van der Waals, hidrojen bağı ve elektrostatik gibi), elektrostatik itmeleri ve diğer faktörlerin yanı sıra komşu NP'leri iterek nanopartikülleri (NP'leri) stabilize eden sistemin serbest enerjisini azaltmak için toplanmayı teşvik eder. Bu etkileşimlerin mükemmel dengesi topaklanmayı önler ve bunun sonucunda NP'ler kendilerini etkili bir şekilde kendi kendilerine birleştirirler [56].

2.4.3. Emülsiyon Yöntemi

Polimerik veya inorganik malzemelerden yapılmış nanopartiküller oluşturmak için birçok alternatif yöntem kullanılabilir. Uygulamada, inorganik partikül sentezi için emülsiyon veya sol-jel tekniği ve polimer partikül hazırlanması için mini emülsiyon tekniği gibi kullanılan tüm teknikler, hazırlama sırasındaki kinetik kontrole bağlıdır. Parçacık yapısı kinetik faktörler [57] tarafından düzenlenir ve parçacıklar çekirdekten yüzeye doğru oluşturulur.

2.5. Akıllı Kaplama

Kaplama, metalleri korozyondan korumak için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Kaplamanın oksijen ve sudan pasif bir bariyer tabakası gibi davrandığı ve metal elektrolit

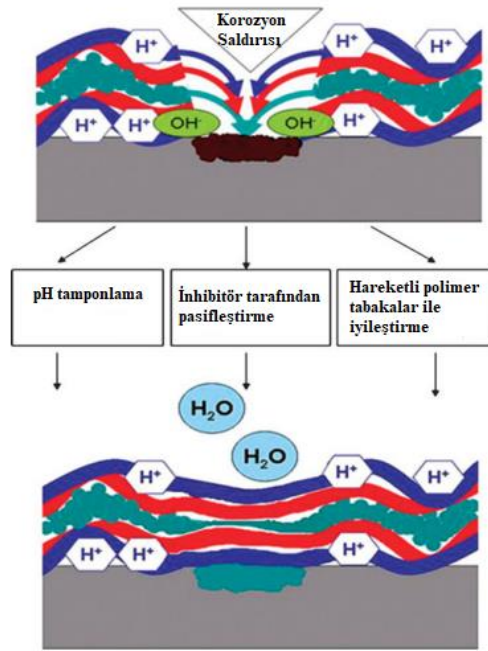
arayüzünde iyon transferine karşı direnci arttırdığı genel olarak bilinmektedir [12]. Bununla birlikte, kaplama, hizmet ömrü boyunca mekanik özelliklerdeki değişiklikler nedeniyle çatlaklara karşı savunmasız kalır. Mikron çatlakları tespit etmek çok zordur ve değiştirilmesi neredeyse imkansızdır [17]. Bu nedenle, son kaplama yöntemlerine göre daha duyarlı, uyarlanabilir ve aktif olan akıllı kaplama yöntemi, yukarıdaki gibi sorunların üstesinden gelmek için umut verici bir tekniktir. Yüzey bilimi ve teknolojisindeki son gelişmeler, aktif bileşiklerle yüklü bir nano ölçekli katmandan pasif bir temel malzeme katmanına ve aktif bir konuk yapısına sahip klasik bir katmana aktif geri bildirim kaplamasının üretilmesi için modern mühendislik konseptleri sağlar [18]. Şu anda geliştirilmekte olan akıllı kaplama, nano kaplama olarak da bilinir. Nano kaplama, nano ölçekli malzemenin benzersiz kimyasal, fiziksel ve fizikokimyasal özelliklere sahip olması gerçeğiyle, nanoteknolojinin korozyon önleme tekniklerine uygulanmasıdır. Nanokaplama, kaplamaya sonradan kaplamanın özelliklerini geliştirecek olan nanoparçacıkların eklenmesiyle formüle edilir [19]. Akıllı kaplamalar, kaplamanın işlevselleştirilmesine göre kendi kendini temizleyen, kendi kendini iyileştiren, mikrokapsül iyileştiren ve korozyon önleyici kaplamalar olmak üzere birkaç türe ayrılabilir.

2.6. Kendi Kendini İyileştiren Kaplama

Kendi kendini iyileştirme özelliğine sahip akıllı kaplama, ısı, ışık ışıması, mekanik indüksiyon, pH, ıslanabilirlik, sıcaklık ve agresif iyonlar gibi çevresel uyaranlara cevaben doğasını değiştiren bir kaplamadır ve bu kaplama, dış müdahaleler olmadan hasarı onarabilir [12]. Kendi kendini iyileştirme işlevselliğini elde etme mekanizmasına bağlı olarak, kendi kendini iyileştiren malzemeler kapsül bazlı, vasküler bazlı ve intrensek bazlı olmak üzere üç gruba ayrılabilir [20]. Kaplamalar ve kompozitler için kendi kendini iyileştirme yeteneği sağlamaya yönelik en başarılı yaklaşımlardan birinin mikro/nanokapsül sistemi olduğu bulunmuştur [17]. Kendi kendini iyileştiren bir kaplama için, şu anda mikrokapsülleme teknolojisi geliştirilmektedir. Kapsülleme kelimesi, Latince iç anlamına gelen “en” ve küçük kutu anlamına gelen “kapsül” kelimelerinden türetilmiştir. Kelimenin tam anlamıyla "kapsüllemek", bir şeyi küçük bir kutuya koymak anlamına gelir. Mikrokapsülleme kelimesi, 1999 µm (10⁻⁶ · 10⁻³ m) boyutundaki parçacıkları kapsüllemek anlamına gelir. Bununla birlikte, gerçekte terim, nanometre ile milimetre büyüklüğündeki parçacıkları eklemek için kullanılır. Parçacıkların kapsüllemesinin üstlenilmesinin nedeni, kapsüllemiş malzeme ile dış ortam arasındaki doğrudan etkileşimi değiştirmek veya engellemektir. Kapsülün boyutu ne kadar küçük olursa, kapsülün, kapsülün ve kapsüllemiş malzemenin yerleşimini dağıtma ve

kontrol etme yeteneği o kadar yüksek olur. Daha küçük boyuttaki kapsülün etkisi, dağılımı artıracak ve bu kapsülleme teknolojisinde mikroteknolojiyi nanoteknolojiye teşvik edecektir [21].

Kendi kendini onaran kaplamalar, kaplamaya doğrudan korozyon inhibitörü ilave edilerek veya kaplama üzerine eklenmeden önce korozyon inhibitörünün bir mikro/nano-kapsayıcı yoluyla kapsüllemesi yoluyla iki şekilde hazırlanabilir [22]. Korozyon inhibitörünün kaplamaya doğrudan eklenmesi, kaplama malzemesi ile korozyon inhibitörü arasında kaplamanın bariyer özelliklerine müdahale edecek istenmeyen bir etkileşime neden olabilir [12]. Kapsülleme yoluyla korozyon inhibitörlerinin eklenmesiyle kaplamanın, doğrudan korozyon inhibitörlerinin eklenmesiyle kaplamaya kıyasla daha uygun olduğunu onaylanmıştır [23]. Akıllı kaplamanın ana avantajı, kapsül içeriğinin salım hızını ve daha geniş bir şekilde ayarlanabilen kendi kendini onarma özelliklerini kontrol edebilmektir [2]. Aktif bir kaplama tasarlanmanın en önemli yönleri, nanokonteynerin matris ile iyi bir uyumluluğa sahip olması, aktif maddeyi kapsülleyebilmesi ve kontrol edebilmesi ve dış uyaranlarla kontrol edilebilen geçirgenlik kabuğuna sahip olmasıdır [24].



Şekil 2.5 Polielektrolit çok katmanlı kendi kendini iyileştirme mekanizması [3]

2.7. Halloysit Nanotüp (HNT)

Halloysit ilk olarak Berthier (1826) tarafından kaolin grubuna dahil olan dioktahedral kil minerali 1:1 olarak tanımlanmıştır [25]. Halloysit nanotüplerin araştırılması 1940'larda

başlamıştır [26]. Kendi kendini iyileştiren kaplamanın ilk yayını 1980'lerin ortalarında ortaya çıktı [27].

İstiflenmiş yassı tabakalara sahip kaolinitin aksine HNT, su katmanları ve nanotübüler şekli nedeniyle uzun bir pul pul dökülme işlemine ihtiyaç duymaz. HNT, Yeni Zelanda, Avustralya, Amerika Birleşik Devletleri, Çin, Meksika ve Brezilya'da gözlemlenebilir. HNT, boyutundan dolayı nanomalzeme kategorisine dahil edilmiştir. Genel olarak, HNT uzunluğu birkaç mikrona kadar mikron altı aralığında yer alır, bazıları 30 µm'den fazladır [25]. Dış çap yaklaşık 30–190 nm iken, iç çap 10–100 nm'dir. HNT'nin morfolojik ve dokusal özellikleri kaynağa göre farklı olacaktır. Fiyat açısından, HNT düşük maliyetli bir malzemedir (kg başına 4 \$). Saflaştırma işleminin fiyatı hammadde maliyetine ulaşabilse veya onu aşabilse de, yine de karbon nanotüp (CNT) fiyatından daha ucuzdur ve gelişmekte olan ülkelerde fiyat daha da ucuz olabilir. Ek olarak, HNT'nin ve tedariklerinin bol miktarda bulunabilirliği yılda binlerce tona ulaşabilir ve bu da nanotübün endüstrilerde toplu uygulamalar için kullanılmasını sağlar. CNT genellikle nanotüp olarak kullanılırken, bulunabilirliği HNT'den daha azdır ve fiyatı çok pahalıdır (kg başına 500\$). Ek olarak, HNT'nin yüksek biyouyumluluğu ve çok düşük toksisitesi vardır; bu nedenle çeşitli alanlarda güvenle kullanılabilir [28].

HNT, iki farklı taban yüzeyine sahip alüminosilikat bir malzemedir. Dış yüzey tetrahedral silikat SiO₂ katmanlarından, iç lümen ise gipsit oktahedral Al₂O₃ katmanlarından oluşur. Dış yüzeyi SiO₂ bağı olan katmanlardan oluştuğu için zayıf bir negatif yüklü (zeta potansiyeli), Al₂O₃ içeren katmanlardan oluşan iç lümen ise güçlü bir pozitif yüke sahip olacaktır. 8,5'in altındaki pH'ta, dış yüzey negatif, iç lümen ise pozitif yüklü olacaktır. Pozitif yüklü iç lümen, negatif yüklü bileşiklerin HNT'ye yüklenmesi için faydalı olacaktır çünkü aynı anda HNT'nin dış yüzeyini itecektir. Dış çapı 50–70 nm, iç lümen çapı 15 nm ve uzunluğu yaklaşık 0,5–1 µm olan HNT, kimyasal olarak kararlı olacaktır [29]. HNT yapısındaki kimyasal bağlar nedeniyle dış yüzeyi hidrofilik, iç lümeni ise hidrofobiktir [29]. Bununla birlikte diğer nanokiller ve nanosilika ile karşılaştırıldığında, yüzeydeki düşük hidroksil içeriği HNT'yi nispeten hidrofobik yapacaktır [30]. Genel olarak HNT, uygun bir ön işleme hem hidrofilik hem de hidrofobik bileşikleri yükleyebilir ve salabilir [31]. Aktif yüzeyi ve özel şekli nedeniyle, hallosit kolayca katyonik bileşiklerle yüklenebilir [24].

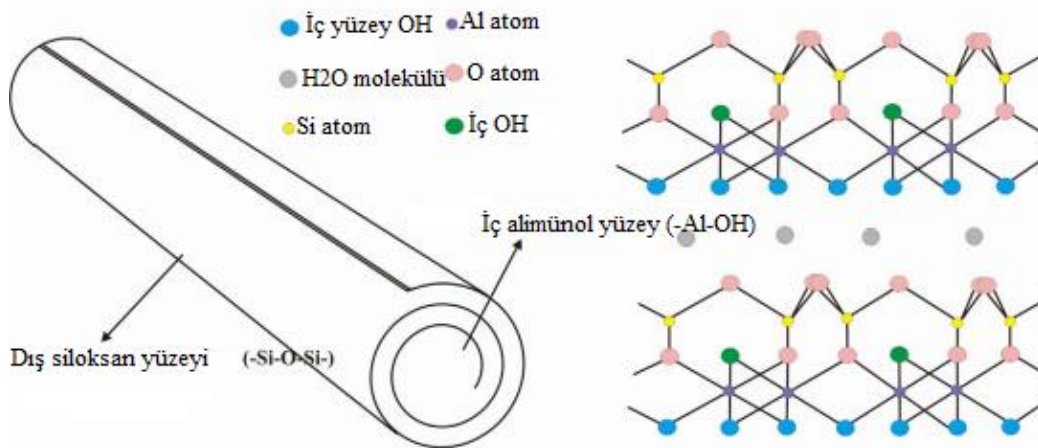
HNT kullanmanın avantajlarından bazıları şunlardır [31]:

(1) Biyolojik olarak uyumludur, toksik değildir, doğaldır.

- (2) Yüksek yüzey alanına ve iyi dağılım kabiliyetine sahiptir.
- (3) Tetiklenmediği takdirde serbest kalmaya dayanabilir.
- (4) İşleme sırasında aktif maddeyi tutabilir.
- (5) Birkaç aktif maddeyi aynı anda yükleyebilir.
- (6) Gereken maliyetli aktif madde miktarını azaltabilir.
- (7) Tozlar, kremler, jeller, losyonlar ve spreyler gibi çeşitli biçimlerde uygulanabilir.
- (8) Yüksek yükleme hızına, yüksek kapasiteye ve hızlı adsorpsiyon oranına sahiptir.
- (9) Yüksek en/boy oranına sahiptir ve oldukça gözeneklidir, bu da etkinliğini artırır.

2.7.1. HNT'nin Özellikleri

HNT kimyasal olarak kaolinit ile aynıdır, ancak HNT tabakaları bir su tabakası (H_2O) ile ayrılır; dolayısıyla HNT'nin kimyasal formülü $Al_2(OH)_4Si_2O_5 \cdot nH_2O$ 'dur. HNT'nin $n = 2$ olduğunda hidratlı şekli, "halloysite-10 (Å)" olarak adlandırılır, burada katmanlar arasında bir su tabakası vardır. HNT'nin dehidrate formu, $n = 0$ olduğunda, "halloysit-7 (Å)", yapısında su tabakası içermeyen ve ısıtma ve/veya vakum koşullarından dolayı oluşabilir. Halloysite 10 Å'nun yapısı Şekil 2.6'da gösterilmektedir. Doğal olarak HNT, halloysitin en baskın morfolojisinin boru şeklinde olduğu yassı, küresel ve boru şeklinde gibi çeşitli morfolojik formlarda görünür [32].



Şekil 2.6 Halloysit (HNT) parçacığının yapısı [15]

Doğal olarak, kil mineral tabakası bazı mükemmel mekanik özelliklere sahiptir. Luciana Guimaraes ve diğerleri (2010) tarafından yürütülen araştırmaya dayanarak, Young'ın tekli

HNT modülü, bükme kademeli TEM kullanılarak ölçülmüştür. Young'ın tek HNT modülü (130 ± 24 GPa) ile elde edilen sonuçlar, tek duvarlı HNT'den (230–340 GPa) daha düşüktür. Bunun nedeni, HNT'nin tek tübülünün, katman yapısal kusurları dahil olmak üzere 15-20 alüminosilikat katmanından oluşmasıdır. Ayrıca daha büyük çaplı HNT, yoğunluğu nedeniyle daha düşük Young modülüne sahip olacak ve çapın artmasıyla birlikte yapısal kusurlar da artacaktır. Ayrıca, HNT'nin şaşırtıcı derecede esnek olduğu, kırılma olmaksızın yaklaşık 90°'ye kadar bükülebildiği kanıtlanmıştır.

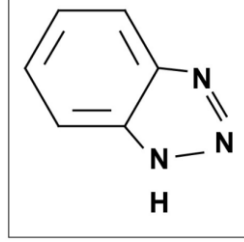
Genel olarak, nanoparçacıklar, yüksek yüzey aktiviteleri nedeniyle birbirleriyle bağlanma veya etkileşime girme eğilimindedir. Örnek olarak, CNT'nin nanotüpleri diğer nanotüplerle Van der Waals bağları oluşturma eğilimindedir, bu da CNT'lerin çözelti içinde dağılmasına neden olur ve zorluk yaratır. Alternatif olarak, HNT ve nanotüpleri arasındaki etkileşim iki nedenden dolayı nispeten düşüktür. İlk olarak, HNT'nin yüzeyinde hafifçe hidroksillerin ve siloksanın bulunması nedeniyle kimyasal olarak. İkincisi, HNT'nin boru şeklindeki şekli nedeniyle geometrik olarak uygun en boy oranı, borular arasında geniş bir temas alanı oluşturur. Böylece, nanokompozitlerde dolgu maddesi olarak uygulandığında HNT düzgün bir şekilde dağılacaktır [30, 15]. HNT'nin genel özellikleri Tablo 2.1'de açıklanmıştır.

Tablo 2.1 HNT'nin Özellikleri [15]

Özellikler	
Kimyasal Formül	$Al_2(OH)_4Si_2O_5 \cdot nH_2O$
Uzunluk	0.2–2 μ m
Dış Çap	40–70 nm
İç çap	10–40 nm
En Boy Oranı (L/D)	10–50
Elastik Modül (Teorik Değer)	140 GPa (230–340 GPa)
Sulu Çözeltide Ortalama Parçacık Boyutu	143 nm
Sulu Çözeltide Parçacık Boyutu Aralığı	50–400 nm
BET Yüzey Alanı	22.1–81.6 m ² /g
Boşluk Hacmi	14–46.8%
Lümen Alanı	11–39%
Yoğunluk	2.14–2.59 g/cm ³
Ortalama Gözenek Boyutu	79.7–100.2 Å
Yapısal Su Serbest Bırakma Sıcaklığı	400–600 °C

2.8. Benzotriazol (BTA)

Benzotriazol (BTA), $C_6H_5N_3$ kimyasal formülüne sahip heterosiklik bir bileşiktir. Benzotriazol, üç azot atomu içeren beş üyeli bir halkaya sahiptir.



Şekil 2.7 Benzotriazol yapısı

Benzotriazol, metal yüzeyleri korozyona ve bozulmaya karşı korumak için korozyon önleyici kaplamalarda ana bileşen olarak yaygın olarak kullanılır. Metal yüzeyinde koruyucu bir tabaka oluşturarak korozyon önleyici görevi görür ve metalin nem, oksijen gibi aşındırıcı maddeler ve diğer çevresel faktörlerle temas etmesini engeller. Korozyon önleyici kaplamalarda benzotriazol şu şekilde çalışır:

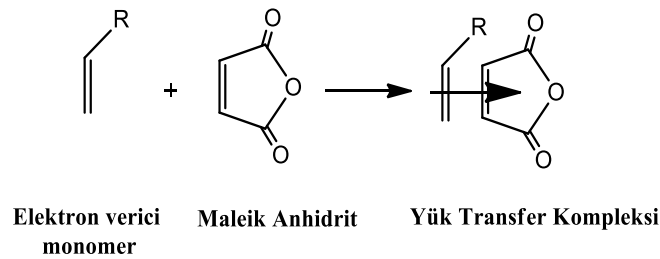
- (1) Pasivasyon: Bir metal yüzeye uygulandığında, benzotriazol molekülleri metalin yüzeyine adsorbe olur. Bu, metal ve çevresindeki ortam arasında bir bariyer görevi gören ince, koruyucu bir film oluşturur. Bu film, korozif ajanların metal yüzeye doğrudan etkileşime girmesini engelleyerek, yüzeyi etkili bir şekilde pasifleştirir ve korozyon oranını azaltır.
- (2) Kendi Kendini İyileştirme Özellikleri: Kaplamalarda benzotriazol kullanmanın avantajlarından biri kendi kendini iyileştirme yeteneğidir. Koruyucu film, küçük mekanik veya kimyasal baskı nedeniyle hasar görür veya tehlikeye girerse, benzotriazol hasarlı bölgeye geçebilir ve koruyucu bir tabaka oluşturarak zamanla korozyon korumasını sürdürebilir.
- (3) Multimetallik Koruma: Benzotriazol, bakır, pirinç, bronz, alüminyum ve bazı çelik türleri dahil olmak üzere çok çeşitli metallerin korunmasında etkilidir. Bu çok yönlülük, onu çeşitli metal yüzeyler için kullanılan kaplamalarda değerli bir bileşen haline getirir.
- (4) Uyumluluk: Benzotriazol genellikle boyalar, vernikler ve şeffaf kaplamalar dahil olmak üzere farklı kaplama formülasyonları türleri ile uyumludur. Bu, kaplamanın genel performansını veya görünümünü etkilemeden çeşitli kaplama sistemlerine dahil edilmesini kolaylaştırır.

(5) Çevre Dostu: Benzotriazol, diğer bazı korozyon inhibitörlerine kıyasla nispeten çevre dostudur, bu da onu çevresel etkinin önemli olduğu uygulamalarda kullanılan kaplamalarda tercih edilen bir seçim haline getirir.

Benzotriazol içeren korozyon önleyici kaplamalar, otomotiv, havacılık, denizcilik, altyapı ve endüstriyel ekipman dahil olmak üzere çok çeşitli endüstrilerde kullanılmaktadır. Bu kaplamalar, metal yapıların ömrünü uzatmaya, bakım maliyetlerini düşürmeye ve kaplanmış yüzeylerin genel dayanıklılığını artırmaya yardımcı olur.

2.9. Kompleks Radikal Kopolimerizasyonu

Polianyonik yapıdaki kopolimerik yapıları tasarlamak amacıyla; elektron alıcı-verici çeşitli fonksiyonel monomerleri kullanarak serbest radikal polimerizasyon tepkimeleri ile yeni fonksiyonel kopolimerlerinin sentezi ve kimyasal olarak modifikasyonları ile yeni nano-ölçekli yapıların elde edilmesi ilgi çekmektedir. Elektron alıcı-verici sistemlerde yük transfer kompleksi oluşumu şekil 2.8' de verilmiştir.



Şekil 2.8 Elektron alıcı-verici sistemlerde yük transfer kompleksi oluşumu [62]

Fonksiyonel kopolimerik yapıların sentezinde monomer sistemlerinin elektron alıcı-verici özelliklerinin rol oynadığı Yük Transfer Kompleksleri (CTC) oluşumu üzerinden gerçekleşen kompleks radikal kopolimerizasyonu yöntemi ile istenilen yapısal özelliklerde (ardışık yapıda) ve amaca uygun yüksek performanslı yapıların etkin bir şekilde elde edilmesinde kullanılmaktadır. Anhidrit grubu su varlığında kolaylıkla hidroliz olması nedeniyle sentezlenecek kopolimer sisteminin karboksilik asit (-COOH) içeriği yönünden oldukça kullanışlı hale gelmektedir. Polianyonlar olarak adlandırılan polimerlerden biri olan maleik anhidrit ko/terpolimerleri, suda çözünebilir ve organik bileşiklerle kolayca fonksiyonellik kazandırılabilen yapılardır [62,63,64].

Bir yük transfer kompleksi (CTC) oluşturmak ve donör (D) monomer, akseptör (A) monomer etkileşiminin olabilmesi için donör monomerinden akseptör monomerine bir elektron transferi gerçekleşmektedir. A-D monomerleri yük transfer kompleks

kopolimerizasyonunda özellikle polimer zincirinin ardışık olarak büyümesinde önem taşımaktadır. Monomerler üzerindeki süstitüye grupların kimyası farklı kopolimer kombinasyonlarının oluşmasına olanak sağlar [65].

Yük Transfer Kompleksi (CTC) maleik anhidrit (MA) ve akrilik asit (AA) monomerlerinin serbest radikal kopolimerizasyonu üzerinden yürümektedir. Akrilik asit donör (D) monomerinden, maleik anhidrit akseptör (A) monomerine doğru elektron transferi yani yük transferi gerçekleşmektedir [66].

İstenilen yapı özelliklerine (özellikle ardışık yapıda) sahip ve fonksiyonel kopolimer sentezinde; elektron alıcı-verici (akseptör-donör) monomer sistemleri kullanılarak radikalik kopolimerizasyon yöntemi kullanılmakta olup, monomerlerin yapı özelliklerine bağlı olarak metaller ile etkileşimleri, polariteleri, çözünürlükleri, diğer çözücülerle olan etkileşimleri, çapraz bağlanabilirlikleri, biyolojik sistemlerdeki etkileşimleri kontrol edilebilir düzeyde olup, konu ile ilgili araştırmalar devam etmektedir [67]. Özellikle maleik anhidrit diğer birçok monomer sistemi ile elektron alıcı özelliği nedeniyle CTC oluşturması; kolaylıkla sulu ortamda hidrolize olarak fizyolojik ortamlarda çözünürlüğünün olması nedeniyle çok özel bir monomer sistemidir [67].

Bu tez çalışmasının amacı, akıllı nano-konteyner uygulaması ile havacılık başta olmak üzere diğer endüstriler için de büyük bir problem olan alüminyum alaşımlarda korozyona karşı koruma sağlanmasıdır. Ayrıca Katman katman birleştirme (LbL) yönteminde kullanılacak olan poli(maleik anhidrit-ard-akrilik asit) [poli(MA-ard-AA)] kopolimeri ile nanotüplerden antikoroziyon olan inhibitörlerin sızıntısının engellenmesi ve pH gibi tetikleyici bir etki ile uzun süreli bir iyileşme yapılması hedeflenmiştir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Malzemeler ve Kimyasallar

Çalışmada Nanotüp olarak kullanılan Halloysit (HNT) 100 nm'den daha küçük tanecik boyutunda (min. %35 Al₂O₃, max. %0.7 Fe₂O₃, max. %1.2 SO₃) ESAN Eczacıbaşı firmasından temin edilmiştir.

Kopolimerizasyon sentezinde kullanılan monomerlerden maleik anhidrit (MA, C₄H₂O₃, molekül ağırlığı:98.06 g/mol, ≥99.0 % saflıkta) Fluka'dan temin edilmiştir. Akrilik asit (C₃H₄O₂, molekül ağırlığı: 72.063 g/mol) Merck Grup firmasından alınmıştır. Maleik anhidrit (MA) ve akrilik asit (AA) monomerlerinin sulu fazda kopolimerizasyonu reaksiyonunda başlatıcı olarak kullanılan Benzoil Peroksit (BPO, (C₆H₅CO)₂O₂, molekül ağırlığı: 242.23 g/mol) , Çözücü olarak kullanılan p-dioksan (molekül ağırlığı: 88.11 g/mol, %99.8 saflıkta) ve Çöktürücü olarak kullanılan Methanol (CH₃OH, molekül ağırlığı:32.04 g/mol, >99.7% saflıkta) Sigma Aldrich firmasından alınmıştır.

İyiletirici inhibitör olarak kullanılan Benzotriazol (C₆H₅N₃, molekül ağırlığı: 119.12 g/mol, 99.0 % saflıkta) Sigma Aldrich firmasından alınmıştır.

BTA yüklü Akıllı Nanodepoların sentezinde kullanılan Aseton (C₃H₆O, molekül ağırlığı: 58.08 g/mol, ≥ 99.5%) Sigma Aldrich firmasından alınmıştır.

Yüzey olarak Al 7075 seçilmiştir ve 3en Alüminyum firmasından alınmıştır. Kimyasal özellikleri Tablo 3.2'de verilmiştir.

Korozyon yapıcı olarak kullanılan Nitrik asit ise (molekül ağırlığı: 63.01 g/mol, %70 saflıkta) Sigma Aldrich firmasından alınmıştır.

Tablo 3.1 Çalışma kapsamında kullanılan hammaddeler

Kimyasallar	Özellikleri
Halloysit Nanotüp	HNT, min. %35 Al ₂ O ₃ , max. %0.7 Fe ₂ O ₃ , max. %1.2 SO ₃
Akrilik Asit	C ₃ H ₄ O ₂ , molekül ağırlığı: 72.063 g/mol
Maleik anhidrit	C ₄ H ₂ O ₃ , molekül ağırlığı:98.06 g/mol
Benzoil Peroksit	(C ₆ H ₅ CO) ₂ O ₂ , molekül ağırlığı: 242.23 g/mol
p-dioksan	molekül ağırlığı: 88.11 g/mol, %99.8 saflıkta
Benzotriazol	C ₆ H ₅ N ₃ , molekül ağırlığı: 119.12 g/mol
Nitrik Asit	Molekül ağırlığı: 63.01 g/mol
Methanol	CH ₃ OH, molekül ağırlığı:32.04 g/mol, >99.7% saflıkta
Aseton	C ₃ H ₆ O, molekül ağırlığı: 58.08 g/mol, ≥ 99.5%

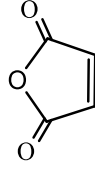
Tablo 3.2 Al 7075 Özellikleri

Malzeme	Kimyasal Bileşimi (%)									
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Ti+Zr	Diğer
AL 7075	0.07	0.12	1.70	0.03	2.70	0.18	5.90	0.06	0.10	0.01

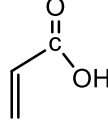
3.2. Akıllı Halloysit Nanodepolarmın Sentezi

3.2.1. Poli (Maleik Anhidrit-ard-Akrilik Asit) Kopolimeri Sentezi

Maleik anhidrit (MA) ve akrilik asit (AA) monomerinin sulu fazda kopolimerizasyonu için başlatıcı olarak Benzoil Peroksit (BPO) kullanılmaktadır. Kopolimerizasyon reaksiyonu Pyrex-cam mikro reaktörler içerisinde 75°C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilmektedir. Akrilik Asit ve Maleik anhidrit monomerlerinin kimyasal yapısı Şekil 3.1 ve Şekil 3.2'de gösterilmektedir.



Şekil 3.1 Maleik anhidrit monomerinin kimyasal yapısı [68]

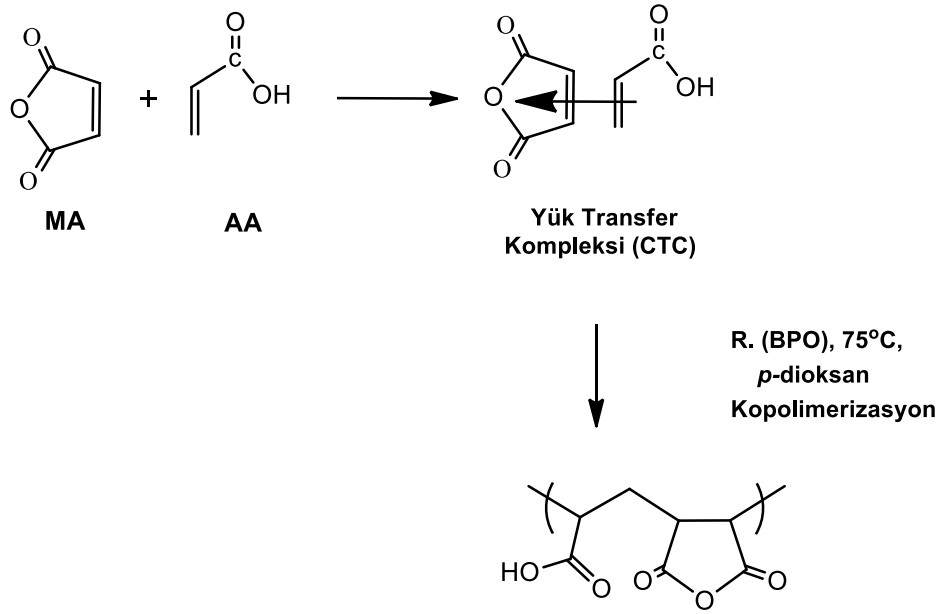


Şekil 3.2 Akrilik Asit kimyasal yapısı [69]

Maleik anhidrit (MA) ve akrilik asit (AA) kopolimerizasyonu için yapılan deneyde monomer besleme oranları (MA/AA) 1:1 olarak belirlenmiştir. Çözücü ortamı için p-dioksan, polimerizasyon başlatıcısı ise Benzoil peroksit kullanılmıştır. Benzoil peroksit miktarı ise toplam monomer ağırlığının %0.1'i oranında belirlenmiştir.

Polimerizasyon 75°C'de (MA/AA) 1:1 besleme oranında sulu sistem kullanılarak parafin banyosunda gerçekleştirilmiştir. Karıştırıcı plate sıcaklığı 110°C 'ye alınıp termometre ile kontrol edilmiştir ve 75°C olunca 300 rpm karıştırma hızında başlatılmıştır. Başladıktan yaklaşık 45 dakika sonra karıştırma hızı 150 rpm'e düşürülmüştür ve reaksiyon yaklaşık 4 saatte gerçekleşmiştir. Poli(maleik anhidrit-ard-akrilik asit) sentezinin şematik gösterimi şekil 3.3'de verilmektedir.

Reaktörde sentezlenen kopolimer soğutulurak; 100 ml metanol içerisine pipet yardımı ile yavaş yavaş eklenerek çöktürme sağlanmıştır. Baget ile karıştırılarak çöktürmeye devam edilir ve kopolimer çözeltisinin yarısı çöktürüldükten sonra 50 ml daha metanol eklenmiştir ve çöktürme işlemi tamamlanmıştır. Saflaştırılan polimer, petri kabına alınarak kurumaya bırakılmıştır. Şekil 3.4'de gösterilmiştir.

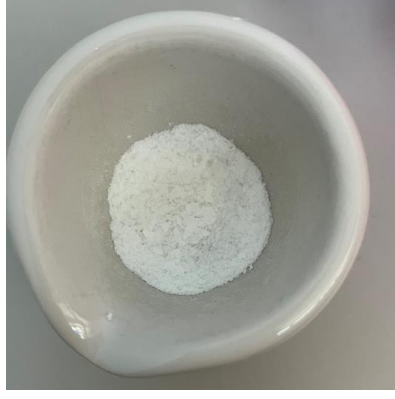


Şekil 3.3 Poli(maleik anhidrit-*ard*-akrilik asit) sentezinin şematik gösterimi



Şekil 3.4 Poli(MA-*ard*-AA) kopolimeri

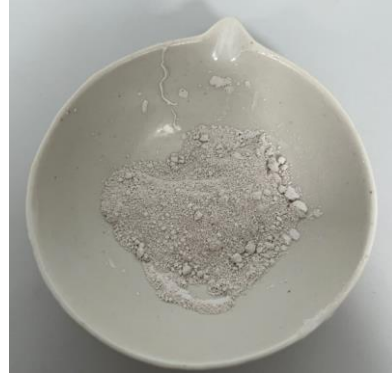
Petri kabında 2 gün kurutulduktan sonra spatül yardımı ile kazınmıştır ve toz formuna getirilmiştir. Şekil 3.5’ de gösterilmektedir. Kopolimerizasyon verimi %73 olarak bulunmuştur.



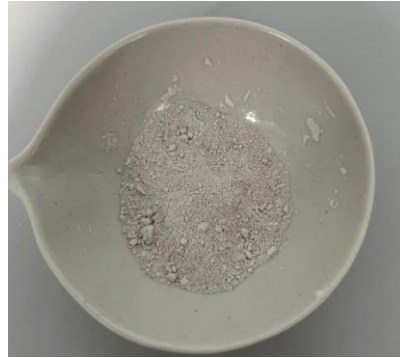
Şekil 3.5 Poli(MA-ard-AA) kopolimeri toz formu

3.2.2. Halloysitlerin Kalsinasyon Prosesi

Halloysit nano depoların iç hacmini arttırmak için kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. İlk olarak 10'ar gram halloysit nanotüpler 2 farklı seramik kayık içine alınmıştır ve etüvde 400°C'de 3 saat kalsine edilmiştir. Daha sonra bir örnek etüvden dışarı çıkarılmıştır ve 25°C oda sıcaklığında hızlı bir şekilde soğumaya bırakılmıştır. Diğer örnek ise etüv kapatıldıktan sonra içerisinde yavaş bir şekilde soğumaya bırakılmıştır. Şekil 3.6 ve 3.7 'da verilmiştir.



Şekil 3.6 Kalsine 1 (Hızlı Soğuma) Halloysit Nanotüp



Şekil 3.7 Kalsine 2 (Yavaş Soğuma) Halloysit Nanotüp

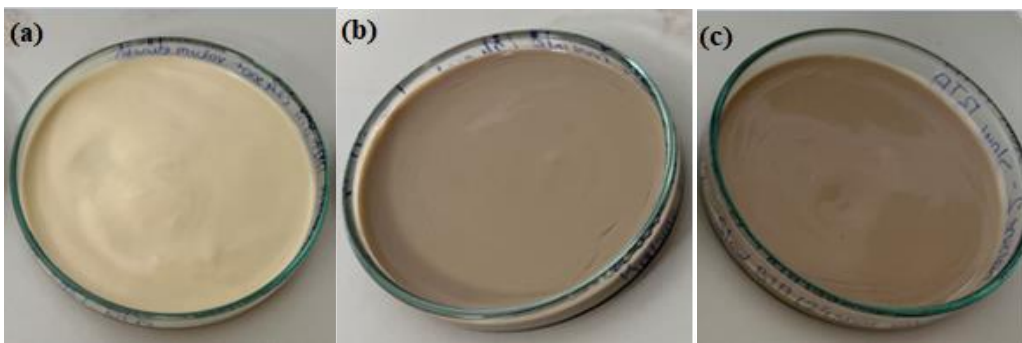
3.2.3. BTA Yüklü Halloysit Nanodepo Sentezi

BTA yüklü HNT nanokapları aşağıdaki yöntem kullanılarak hazırlandı. İlk olarak 100 mL BTA-Aseton çözeltisine (800 mg.mL^{-1}) 5 gram HNT eklendi ve tam dağılımı sağlamak için 30 dakika boyunca 500 rpm karıştırma hızında ve oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu işlem kalsine edilmiş olan halloysit örnekleri için de tekrarlandı. Şekil 3.8’de BTA@HNT çözeltisi verilmiştir.



Şekil 3.8 BTA@HNT çözeltisi

İkinci aşamada karışımlar sırası ile 10 dakika boyunca ultrasonikasyona tabi tutuldu ve sonikasyondan sonra çöken kısım ayrıştırılarak yuvarlak tabanlı bir petri kabına alındı ve 30 dakika oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Bu işlem kalsine edilmiş olan halloysit örnekleri içinde tekrarlandı. Şekil 3.9’ da petri kabına alınmış olan BTA- HNT nanodepoları verilmiştir.



Şekil 3.9 (a) BTA@HNT (b)BTA@Kalsine 1 HNT (c) BTA@Kalsine 2 HNT

30 dakika boyunca oda sıcaklığında kuruyan numuneler 24 saat boyunca vakumlu etüvde kurutulmuştur. Böylece nanokonteynerlerin lümenindeki havanın yerini korozyon inhibitörleri içeren çözelti aldı. 24 saat sonra vakumlu etüvden çıkarılan numuneler spatül yardımı ile kazınmıştır ve tartımları alınmıştır. İnhibitör yükleme verimi BTA@HNT için % 43.30,

BTA@Kalsine 1 HNT için % 64.00 ve BTA@Kalsine 2 HNT için % 61.03 olarak bulunmuştur.

3.2.4. Benzotriazol Yüklü Halloysit Nanodepoların Poli(Maleik Anhidrit-*ard*-Akrilik Asit) Kopolimeri ile Hazırlanması

BTA yüklü HNT nanokapların Poli(MA-*ard*-AA) ile sentezi aşağıdaki yöntem kullanılarak yapıldı. İlk aşamada 0,2 gram P(MA-*ard*-AA) kopolimeri petri kabına alınmıştır ve 1 ml saf suda çözünmüştür. Şekil 3.10' da verilmiştir.



Şekil 3.10 Poli (MA-*ard*-AA) – saf su çözeltisi

Kopolimerin saf su içinde çözünmesinden sonra 1 gram BTA@HNT yüklü nanodepoler eklenmiştir. Spatül yardımı ile yaklaşık 10 dakika karıştırılarak çözünmesi sağlanmıştır. Şekil 3.11'da verilmiştir.

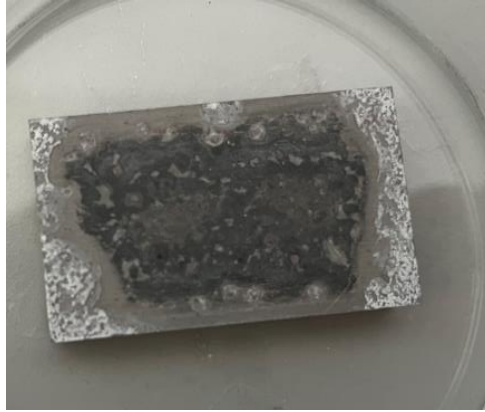


Şekil 3.11 (a) KK kaplanmış BTA@HNT (b) KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT
(c) KK kaplanmış BTA@Kalsine 2 HNT

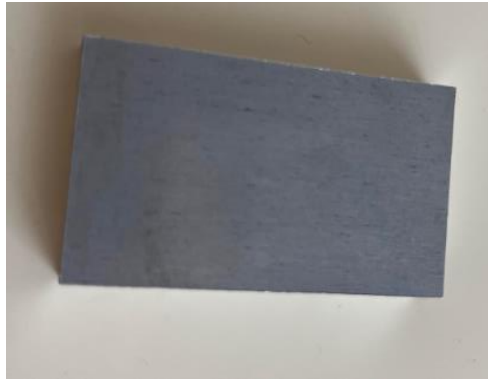
Çözünme tamamlandıktan sonra 1 gün oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan numuneler spatül yardımı ile kazınarak kapalı kaba alınmıştır.

3.2.5. Alüminyum 7075 Malzemesinin Korozyon Prosedürü

30 mm x 50 mm boyutlarında Al 7075 Levhası 4 parça alınmıştır. Bu levhaları korozyon hale getirmek için nitrik asit kullanılmıştır. Al 7075 levhanın üzerine 1 damla nitrik asit damlatılmıştır ve yüzeyde meydana gelen korozyon gözlenmiştir. Şekil 3.13'de korozyon edilmemiş ve şekil 3.12' de korozyon edilmiş Al 7075 levhalar verilmiştir.



Şekil 3.12 Korozyon edilmiş Al 7075



Şekil 3.13 Korozyon Olmayan Al 7075

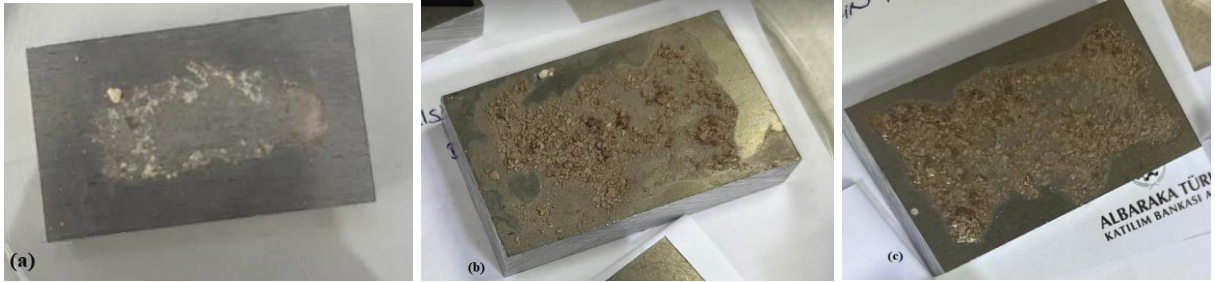
3.2.6. Alüminyum 7075 Malzemesinin Kaplama Prosedürü

Daldırarak kaplama yöntemi malzeme bilimi ve üretim süreçlerinde yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Bu teknik, bir nesnenin veya alt tabakanın sıvı bir çözelti veya kaplama malzemesine daldırılmasını, kontrollü bir oranda geri çekilmesini ve fazla sıvının akmasını sağlayarak ince, tekdüze bir film bırakmasını içerir.

Aşağıda Al 7075 Malzemesinin Kaplama Prosedürü anlatılmıştır. İlk aşamada petri kabına 1 ml saf su alınmıştır ve içerisine 0,2 gram KK kaplanmış BTA@HNT nanotübü eklenmiştir. Spatül yardımı ile yaklaşık 10 dakika karıştırılarak polimerlerin çözünmesi sağlanmıştır. Ardından 30 mm x 50 mm boyutlarında Al 7075 Levhası alınmıştır ve yavaş ve düzgün bir şekilde kaplama çözeltisine batırılmıştır. Tekdüzeligi sağlamak için daldırma işlemi dikkatlice kontrol edilmiştir. Bu işlemlerin aynısı KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT ve KK kaplanmış BTA@Kalsine 2 HNT örnekleri içinde tekrarlanmıştır.

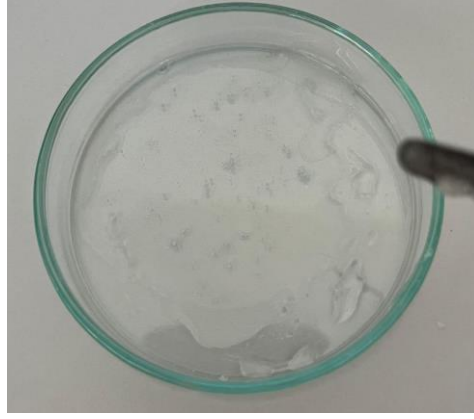


Şekil 3.14 KK kaplanmış BTA@HNT



Şekil 3.15 (a) KK kaplanmış BTA@HNT ile kaplanan Al-7075 (b) KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT ile kaplanan Al-7075 (c) KK kaplanmış BTA@Kalsine 2 HNT ile kaplanan Al7075

Ayrıca uç durdurucu olarak sentezlenen Poli(MA-ard-AA) kopolimerin tek başına kaplanmasını ve iyileştiriciliğini gözlemlemek için petri kabına 0,5 ml saf su alınmıştır ve içerisine 0,1 gram Poli(MA-ard-AA) kopolimeri eklenmiştir. Spatül yardımı ile yaklaşık 2 dakika karıştırılarak kopolimerin çözünmesi sağlanmıştır. Ardından aynı şekilde 30 mm x 50 mm boyutlarında Al 7075 Levhası alınmıştır ve yavaş ve düzgün bir şekilde kaplama çözeltisine batırılmıştır.



Şekil 3.16 Poli(MA-*ard*-AA) kopolimeri kaplama çözeltisi



Şekil 3.17 Poli(MA-*ard*-AA) kopolimeri ile kaplanan Al-7075

3.2.7. Korozif Alüminyum 7075 Malzemesinin Akıllı Nanodepolar ile

İyileştirilmesi Sentezi

Aşağıda Korozif Alüminyum 7075 Malzemelerin Akıllı Nanodepolar ile kaplanması prosesi anlatılmıştır. İlk aşamada petri kabına 1 ml saf su alınmıştır ve içerisine 0,2 gram KK kaplanmış BTA@HNT nanotübü eklenmiştir. Spatül yardımı ile yaklaşık 10 dakika karıştırılarak polimerlerin çözünmesi sağlanmıştır. Ardından 30 mm x 50 mm boyutlarında bir önceki proseslerde korozif edilmiş olan Al 7075 Levhası alınmıştır, yavaş ve düzgün bir şekilde kaplama çözeltisine batırılmıştır. Tekdüzeligi sağlamak için daldırma işlemi dikkatlice kontrol edilmiştir. Bu işlemlerin aynısı KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT nanotübü ve KK kaplanmış BTA@Kalsine 2 HNT nanotübü için de tekrarlanmıştır.



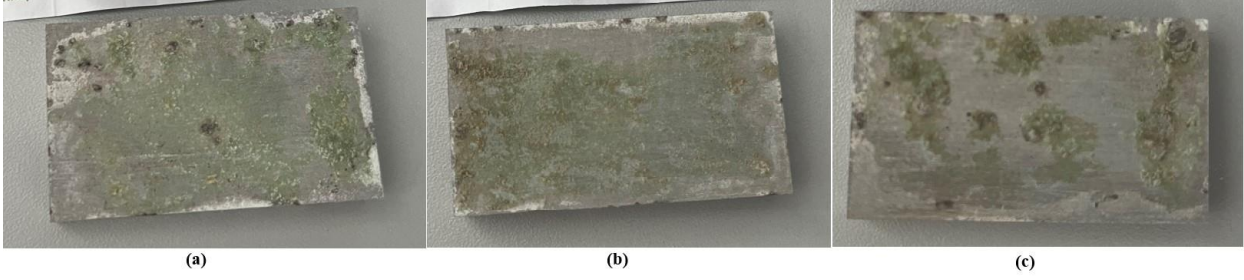
Şekil 3.18 (a) KK kaplanmış BTA@HNT ile kaplanan Korozif Al-7075 (b) KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT ile kaplanan Korozif Al-7075 (c) KK kaplanmış BTA@Kalsine 2 HNT ile kaplanan Korozif Al-7075

Ayrıca uç durdurucu olarak sentezlediğimiz Poli(maleik anhidrit-*ard*-akrilik asit) kopolimerinin tek başına kaplanmasını ve iyileştiriciliğini gözlemlemek için petri kabına 0,5 ml saf su alınmıştır ve içerisine 0,1 gram Poli(maleik anhidrit-*ard*-akrilik asit) kopolimeri eklenmiştir. Spatül yardımı ile yaklaşık 2 dakika karıştırılarak kopolimerin çözünmesi sağlanmıştır. Ardından aynı şekilde 30 mm x 50 mm boyutlarında bir önceki proste korozif yapılan Al 7075 Levhası alınmıştır, yavaş ve düzgün bir şekilde kaplama çözeltisine batırılmıştır.



Şekil 3.19 Poli(maleik anhidrit-*ard*-akrilik asit) ile kaplanan Korozif Al-7075

Ayrıca kaplamalar tamamlandıktan sonra numuneler 3 gün bekletilmiş ve yüzeydeki iyileşme etkisini gözlemlemek için kaplamalar sıyrılarak yüzeyden uzaklaştırılmıştı. Şekil 3.20 ve Şekil 3.21’de kaplamanın yüzeyden uzaklaştırılması sonrasında meydana gelen görüntüler verilmiştir.



Şekil 3.20 (a) KK kaplanmış BTA@HNT'nin korozif AL-7075 yüzeyinden uzaklaştırılması
 (b) KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT'nin korozif AL-7075 yüzeyinden uzaklaştırılması
 (c) KK kaplanmış BTA@Kalsine 2 HNT'nin korozif AL-7075 yüzeyinden uzaklaştırılması



Şekil 3.21 Poli(maleik anhidrit-ard-akrilik asit) kopolimerinin korozif AL-7075 yüzeyinden uzaklaştırılması

3.2.8. Akıllı Nanotüp ile Kaplanmış Olan Alüminyum 7075 Malzemesinin Korozyona Uğratılması Prosesi

Daha önceki adımlarda da anlatıldığı gibi Akıllı Nanotüp ile kaplanmış olan 30 mm x 50 mm boyutlarındaki Al-7075 malzemeleri 1 damla nitrik asit ile muamele edilerek Korozif hale gelip gelmeyeceği gözlenmiştir. Şekil 3.22'de verilmiştir.



Şekil 3.22 (a) KK kaplanmış BTA@HNT ile kaplanan Al-7075 yüzeyinin nitrik asit ile muamelesi
 (b) KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT ile kaplanan Al-7075 yüzeyinin nitrik asit ile muamelesi
 (c) KK kaplanmış BTA@Kalsine 2 HNT ile kaplanan Al-7075 yüzeyinin nitrik asit ile muamelesi

Ayrıca daha önceki adımlarda anlatıldığı gibi tek başına Poli(maleik anhidrit-*ard*-akrilik asit) kopolimeri ile kaplanmış olan 30 mm x 50 mm boyutlarındaki Al-7075 malzemeleri 1 damla nitrik asit ile muamele edilerek Korozif hale gelip gelmeyeceği gözlenmiştir. Şekil 3.23’de verilmiştir.



Şekil 3.23 Poli(maleik anhidrit-*ard*-akrilik asit) kopolimeri ile kaplanan Al-7075 yüzeyinin nitrik asit ile muamelesi

3.3. Karakterizasyon ve Analiz Yöntemleri

Polimerlerin karakterizasyonu ve analizinde sentezlenen Poli(MA-*ard*-AA) kopolimer bileşimini yorumlamak için Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektroskopisi, termal yöntem olarak Termogravimetrik Analiz-Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (TGA-DSC) analizi, kopolimerleri incelemek ve karakterize etmek için ise Dinamik Mekanik (DMA) analizi kullanılmaktadır. Akıllı Nanotüp olarak kullanılan Halloysit’in ve Kalsine Edilmiş Halloysit’in bileşimini yorumlamak için FTIR analizi, termal yöntem olarak TGA analizi, malzemesinin camsı geçiş sıcaklığı ve ısıl geçişleri hakkında sonuçlar elde edebilmek için DMA analizi, yüzey gözenekliliği hakkında bilgi edinebilmek için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi, malzemelerin iç yapısını ve yüzey özelliklerini incelemek için ise Yüzey Alanı ve Porozite (BET) analizi kullanılmaktadır. BTA yüklü Akıllı Nanotüp ve KK kaplanmış BTA@HNT sentezlerinde ise FTIR, TGA, DMA, SEM ve BET analizleri yapılmaktadır. Alüminyum 7075 yüzeyine yapılmış olan kaplama ve korozite için yüzey gözenekliliği hakkında bilgi edinebilmek için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX) analizi yapılmaktadır.

3.3.1. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektroskopisi

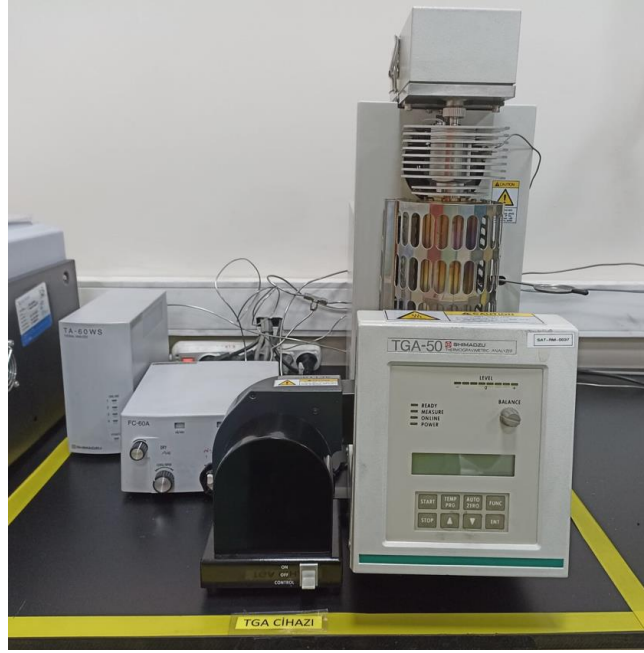
FTIR (Fourier Transform Infrared) Spektroskopisi, malzemelerin ve bileşenlerin kimyasal ve yapısal özelliklerini incelemek için kullanılan bir analiz tekniğidir. Bu spektroskopi yöntemi, özellikle organik ve inorganik bileşenlerin kimyasal bağlarını, fonksiyonel gruplarını ve moleküler yapılarını belirlemek veya tanımlamak için yaygın olarak kullanılır. FTIR, maddeye elektromanyetik ışık (infrared radyasyon) göndererek ve yansıyan veya soğurulan ışığın spektrumunu analiz ederek çalışmaktadır. FTIR spektrumları Perkin Elmer 400 FTIR deney cihazı ile 16 tarama sayısı yapılarak, 4 cm^{-1} çözünürlük ile ölçümü gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.24' de FTIR cihazı verilmiştir.



Şekil 3.24 Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektroskopisi

3.3.2. Termogravimetrik Analiz Cihazı (TGA)

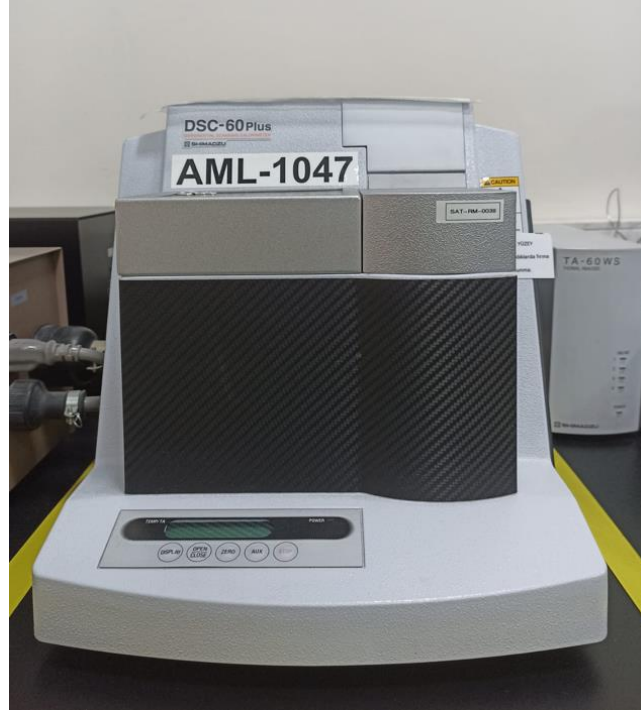
TGA (Termogravimetri Analizi), bir malzemenin sıcaklığa bağlı olarak kütle değişikliklerini izlemek ve analiz etmek için kullanılan bir termal analiz tekniğidir. Bu yöntem, bir malzemenin termal davranışını, kimyasal kararlılığını, bozunma sıcaklıklarını ve bileşimini incelemek amacıyla kullanılır. Shimadzu marka TGA cihazında azot ortamında, 25°C - 700°C sıcaklık aralığında, $10^{\circ}\text{C}/\text{dakika}$ ısıtma hızında deneyler yapılmıştır. Şekil 3.25'de TGA cihazı verilmiştir.



Şekil 3.25 Termogravimetrik Analiz Cihazı (TGA)

3.3.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Cihazı

DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre) analizi, malzemelerin ısısıl davranışlarını incelemek için kullanılan bir termal analiz tekniğidir. DSC, bir malzemenin ısısıl değışikliklerini belirlemek ve bu değışikliklerle ilgili çeşitli termal özellikleri ölçmek için kullanılır. Shimadzu marka DSC cihazında azot ortamında, 25°C-700°C sıcaklık aralığında deneyler yapılmıştır. Şekil 3.26'de DSC cihazı verilmiştir.



Şekil 3.26 DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre) Cihazı

3.3.4. Dinamik Mekanik Analiz (DMA) Ölçümleri

DMA (Dinamik Mekanik Analiz), malzemelerin mekanik davranışını, özellikle de elastik ve viskoelastik özelliklerini incelemek için kullanılan bir analiz tekniğidir. DMA, malzemelerin sıcaklık, frekans veya zaman gibi çeşitli değişkenlere göre mekanik özelliklerini nasıl değiştirdiğini belirlemek için kullanılır. Polimer malzeme örnekleri ile Al_2O_3 ağırlıkça yarı yarıya olacak şekilde toz karışım hazırlanmaktadır. DMA eğrilerini çıkartmak için TA Q800 cihazı 30 C ile 300 C arasında sıcaklık değerlerinde 3 C/dakika sabit 1 Hz frekansta kullanılmaktadır. Şekil 3.27’de DMA cihazı verilmiştir.



Şekil 3.27 Dinamik Mekanik Analiz (DMA) Cihazı

3.3.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX)

SEM-EDX analizi, yüzey morfolojisi ve kimyasal bileşim analizi için kullanılan bir analiz tekniğidir. Bu teknik, elektron mikroskobu (SEM) ile enerji-dispersif X-ışını spektroskopisi (EDX veya EDS) yöntemlerinin birleştirilmesiyle gerçekleştirilir. SEM, örnek yüzeyini yüksek çözünürlüklü olarak görüntülemenizi sağlar. EDX ise yüzeyin kimyasal bileşimini belirlemede rol oynar. Bu çalışmada Hitachi Marka SEM-EDX cihazı kullanılmıştır. Şekil 3.28’de SEM-EDX cihazı verilmiştir.



Şekil 3.28 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX)

3.3.6. Yüzey Alanı Ölçümü (BET) Cihazı

BET analizi veya Brunauer-Emmett-Teller analizi, gözenekli malzemelerin, özellikle tozların ve gözenekli katıların spesifik yüzey alanını belirlemek için kullanılan bir tekniktir. Bu yöntem, malzeme bilimi, kimya ve ilgili alanlarda fiziksel ve kimyasal etkileşimler için

mevcut yüzey alanını ölçmek amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. BET analizi, yöntemini geliştiren üç bilim insanının adını almıştır: Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett ve Edward Teller. Spesifik yüzey alanı çok önemli bir parametredir çünkü reaktivite, adsorpsiyon ve katalitik aktivite gibi çeşitli malzeme özelliklerini etkiler. BET analizinin temel prensibi, gaz moleküllerinin malzemenin yüzeyine adsorpsiyonunu içerir. Analiz için genellikle nitrojen gazı kullanılır.

Adsorpsiyon İzoterm Ölçümü: Numune malzeme, farklı bağıl basınçlarda bilinen miktarda gaza (genellikle nitrojen) maruz bırakılır. Malzemenin yüzeyinde adsorbe edilen gaz miktarı her basınçta ölçülür.

BET Denklemi: Adsorpsiyon izoterminden elde edilen veriler daha sonra BET denklemi kullanılarak analiz edilir. BET denklemi, her basınçta adsorbe edilen gaz miktarını tek tabaka kapasitesi ve denge sabiti ile ilişkilendirir. Denklem, gaz moleküllerinin malzemenin yüzeyindeki katmanlarına ilişkin varsayımlara dayanarak türetilmiştir.

Spesifik Yüzey Alanı Hesaplaması: BET analizi malzeme için spesifik bir yüzey alanı değeri sağlar. Spesifik yüzey alanı, malzemenin birim kütlesi başına toplam yüzey alanının bir göstergesidir. BET analizi gözenekli malzemelerin spesifik yüzey alanını ölçmek için en yaygın yöntemlerden biridir. Gaz moleküllerinin malzeme yüzeyine adsorpsiyonuna dayanır. Farklı basınçlarda adsorbe edilen gaz miktarının analiz edilmesiyle spesifik yüzey alanı belirlenebilir. Bu çalışmada Quantachrome Autosorb 1C marka BET cihazı kullanılmıştır. Şekil 3.29'da BET cihazı verilmiştir.



Şekil 3.29 Yüzey Alanı Ölçüm (BET) Cihazı

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Poli(maleik anhidrit-*ard*-akrilik asit) [Poli(MA-*ard*-AA)] Kopolimeri Sentezi ve Karakterizasyonu

Farklı vinil- veya akrilik komonomerlere sahip maleik anhidrit (MA) kopolimerleri hem teorik hem de pratik bakış açısından ilginçtir. Maleik anhidrit monomerinin yüksek elektron çekici (A) niteliği sayesinde elektron verici (D) monomerler ile önemli kullanım alanları olan kopolimer sistemlerinin sentezi mümkün olmaktadır. Bu kopolimerler ve hidroliz yoluyla bu kopolimerlerden elde edilen polielektrolitler; plastiklerde, baskı mürekkeplerinde, yağ katkılarında, deterjan maddelerinde, emülsifiye edicilerde, korozyon inhibitörlerinde, flokülantlarda, biyomateryallerde ve ilaç taşıma sistemlerinde vb. kullanılır. Maleik anhidrit kopolimerizasyonları; artan polarite, zincir sertliği, farklı camsı sıcaklık geçişi (Tg) ve reaktif işlevsellik sağlayarak polimerlerin fizikokimyasal özelliklerini geliştirmek için bir teknik olarak kullanılması dikkat çekmektedir [70].

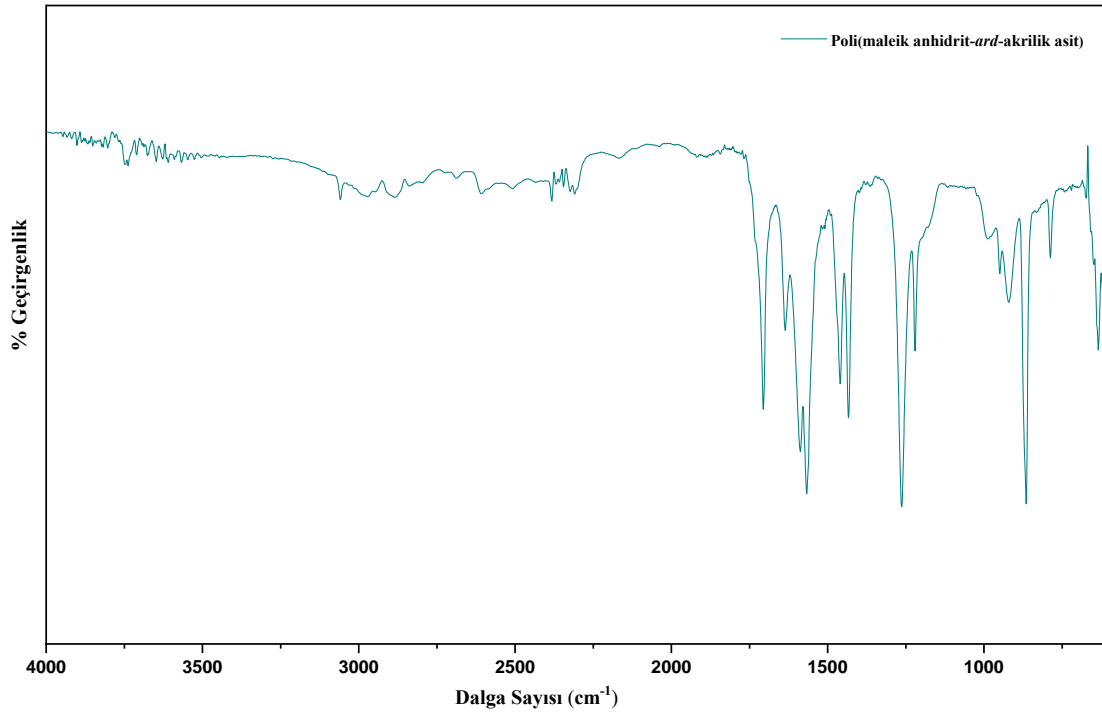
Bu tez çalışmasında; korozyon iyileştirmesine yönelik uç durdurucu sistem olarak kullanılmak üzere, Maleik anhidrit (MA); elektron akseptör (A) ve Akrilik Asit (AA) elektron donör (D) monomerleri seçilerek; kopolimerizasyonu eşmolar monomer besleme oranı [M1]:[M2]=1:1 ile sentezlenmiştir. Poli(maleik anhidrit-*ard*-akrilik asit) [Poli(MA-*ard*-AA)] uç durdurucu sistemin sentezlenmesinden önce; kopolimerinin ilk aşamada tek başına sentezlenmesinin amacı LbL prosedürü için uyumlu bir yapıda olup olmayacağına dair sonuçlar elde edilmesidir. Ayrıca maleik anhidrit (MA) ve akrilik asit (AA) monomerlerinin kopolimerizasyonu fonksiyonel ardışık kopolimer yapısı ile literatür için özgün değer taşımaktadır.

4.1.1. Poli(maleik anhidrit-*ard*-akrilik asit) [Poli(MA-*ard*-AA)] Kopolimerine Ait Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektroskopisi Analizleri

Sentezlenen kopolimerin molekül yapısının aydınlatılmasında FTIR spektroskopisi kullanılmıştır. Poli(MA-*ard*-AA) kopolimerine ait FTIR spektroskopisi incelenirken literatürde yer alan frekans aralığına karşılık absorpsiyon değerlerini içeren Infrared tabloları ile karşılaştırma yapılmıştır. Poli(MA-*ard*-AA) kopolimerine ait FTIR spektrumu Şekil 4.1'de verilmektedir.

1703 cm⁻¹'deki bir titreşim, Maleik Anhidrit hidrolizindeki karbonil (-C=O karboksil) ile ilişkilidir. Önceki çalışmalarımızda da belirtildiği gibi poli[MA-*ard*-AA], havadaki nemden

dolayı anhidrit halkası aracılığıyla kolayca hidrolize edilebiliyordu. Maleik anhidrit kısmı, oda sıcaklığında bile kısmen asit formuna dönüşür ve iki formun herhangi bir karışımının kontrolü, birçok değişkenin bir fonksiyonu olabileceğinden çok zordur. Maleik Anhidrit halkasının karakteristik döngüsel titreşimleri (gerilme formları olarak) 1080 cm^{-1} , 1113 cm^{-1} , 1219 cm^{-1} ve 1255 cm^{-1} 'de kaydedilmiştir. Hidroksil (düzlem dışı $-\text{OH}$ bükülmesi) piki 947 cm^{-1} 'de gözlemlendi, asimetrik $-\text{CH}$ piki ise 862 cm^{-1} 'de ortaya çıktı. Poli(maleik anhidrit-*ard*-akrilik asit) kopolimerinin diğer bir karakteristik zirvesi ise 3059 cm^{-1} 'de tespit edilen $-\text{OH}$ 'dir (geniş, $-\text{COOH}$ içinde). $-\text{CH}_2$ (metilen) protonları için alifatik bir $\text{C}-\text{H}$ gerilmesi 2931 cm^{-1} 'de, $-\text{CH}_2$ deformasyonu 1567 cm^{-1} ve 921 cm^{-1} 'de, asimetrik $-\text{CH}_3$ deformasyonu 1456 cm^{-1} ve 1432 cm^{-1} 'de ortaya çıktı. 1174 cm^{-1} 'de gözlenen $\text{C}-\text{O}$ (ester ve karbonil halinde), 1587 cm^{-1} 'de $\text{C}-\text{C}$ halkası uzaması ve 784 cm^{-1} 'de yer alan $-\text{CH}$ grubu maleik anhidrit halkasıdır [71]. Titreşim bulguları poli[MA-*ard*-AA] için kopolimerizasyon reaksiyonunu doğrulamıştır [72]. $3300\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ aralığı karboksilik asitleri kapsadığından, geri kalan 2798 cm^{-1} , 2676 cm^{-1} , 2610 cm^{-1} , 2579 cm^{-1} , 2561 cm^{-1} , 2519 cm^{-1} pikler poli[MA-*ard*-AA] kopolimer omurgasındaki karboksilik asitle ilişkilendirilebilir:



Şekil 4.1 Poli(maleik anhidrit-*ard*-akrilik asit) kopolimerinin FTIR spektrumu

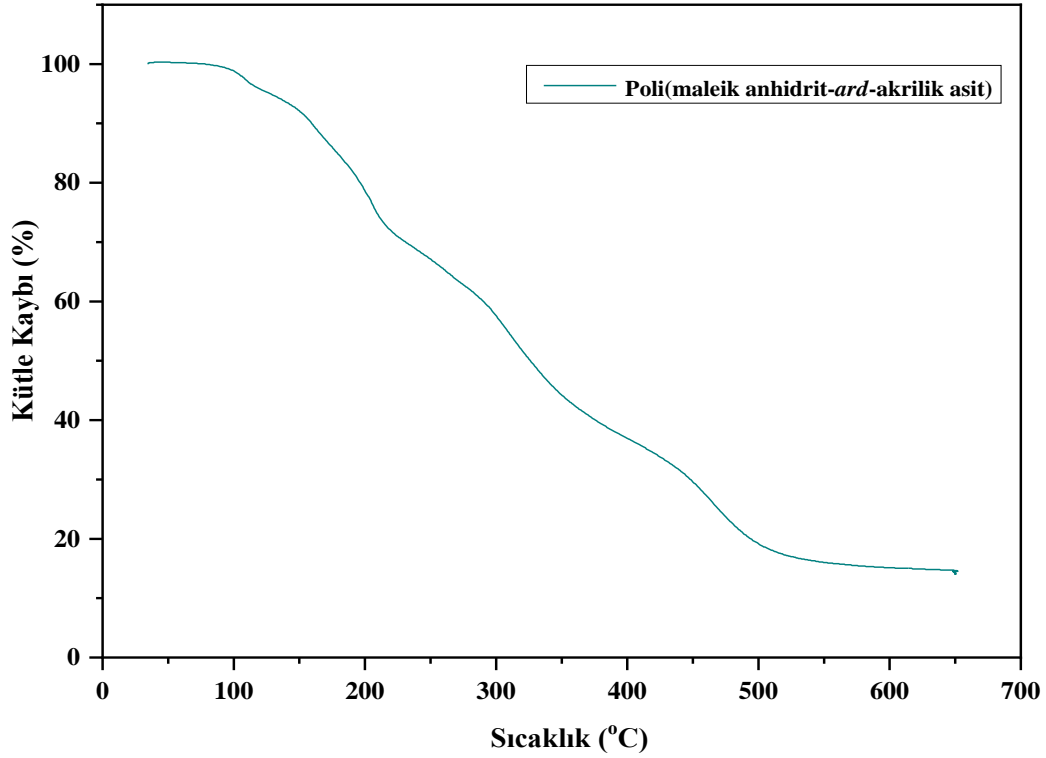
Ayrıca karbonil grupları olarak kabul edilen 1633 cm^{-1} ve 1848 cm^{-1} (-C=O) maleik anhidritin beş üyeli halkasında zirve yapar ($1865\text{-}1782\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir) [73].

Maleik anhidrit için, 1840 cm^{-1} de karbonile ait C=O gerilme titreşimi H-bağına katılmamış anhidrit gerilme bantları gözlenmiştir. Maleik anhidrit monomerinde; anhidrit karbonil fragmentlerinin ortamda bulunan sudan kaynaklı; hızlı bir şekilde hidrolize uğrayarak -COOH birimlerine dönüştüğü gözlenmiştir. FTIR spektrumunda 1708 cm^{-1} de gözlenen zayıf sinyaller halinde karboksilik asitlerin -COOH gerilme titreşimleri olup; karbonil yapılarının pikleri ile görülmüştür.

2606 cm^{-1} de alifatik bir -CH gerilmesi, 1587 cm^{-1} ve 920 cm^{-1} de karbonile komşu -CH_2 metilen gruplarının gerilme titreşimleri görülmektedir. 1357 cm^{-1} gözlenen zayıf sinyal; karbon bağlı olan -CH_2 eğilme deformasyonu olarak tanımlanmıştır. 1459 cm^{-1} ve 1433 cm^{-1} de asimetrik bir -CH_3 deformasyonu görülmüştür. MA gruplarına ait 1217 cm^{-1} de HC-O eğilme titreşimi olarak gözlenmiştir [74]. Maleik anhidrit halkasına ait eterik C-O-C gerilmeleri 1266 cm^{-1} , 1222 cm^{-1} ve 1173 cm^{-1} de gözlenmektedir [75]. Poli (maleik anhidrit-ard-akrilik asit) kopolimeri için başka bir karakteristik tepe noktası ise 3058 cm^{-1} de görülen -OH gerilmesidir.

4.1.2. Poli(maleik anhidrit-ard-akrilik asit) [Poli(MA-ard-AA)] Kopolimerinin Termal Analizi (Eşzamanlı Termal Gravimetrik Analiz-Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (TGA-DSC))

Termogravimetrik Analiz (TGA), maddenin bileşimine ve moleküler kütlesine göre değişen bozunma sıcaklıklarını ölçer. Bu analizde, malzemenin kütlesi zaman veya sıcaklık değişimi ile kaydedilir. Öte yandan, Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC), numune ve referansın ısı akışı arasındaki farkı sıcaklığın fonksiyonu olarak kaydeder [76]. Şekil 4.2'de Poli(MA-ard-AA) kopolimeri için TGA termogramı verilmiştir.



Şekil 4.2 Poli(MA-ard-AA) kopolimerine ait TGA termogramı

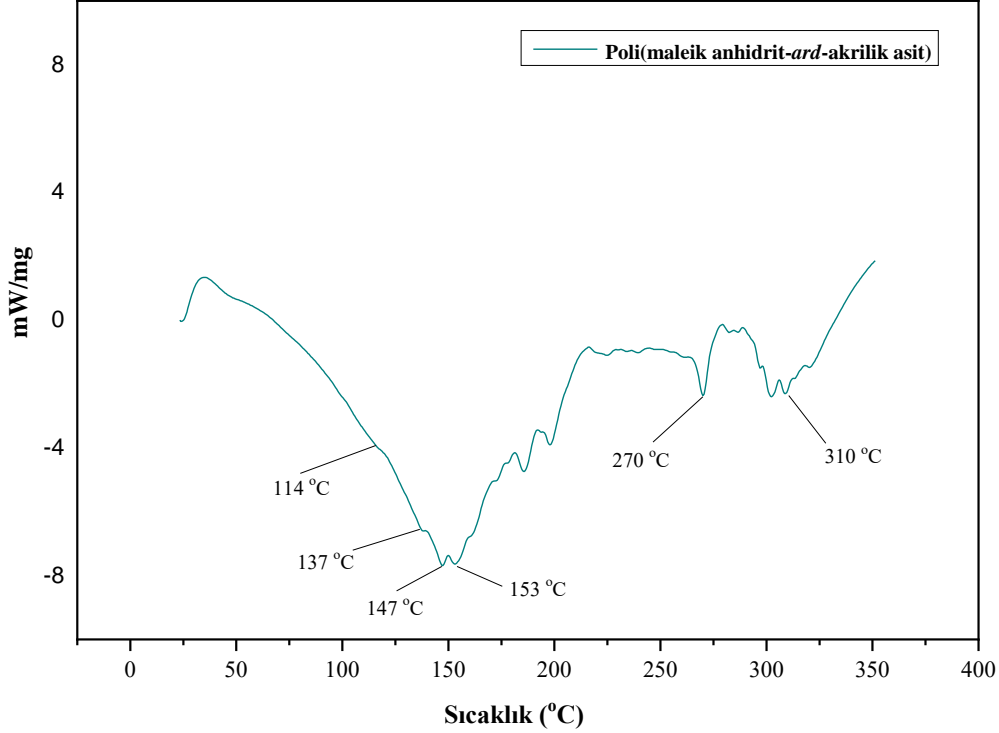
100°C civarında gözlenen kütle kaybı, kopolimerin yapısında bulunan bağlı su moleküllerinden ve uçucu türlerden kaynaklandığı ilişkilendirilmektedir. Poli(MA-ard-AA) kopolimerinin TGA termogramı incelendiğinde kütlece %50 kütle kaybı 326°C sıcaklıkta gözlenmektedir. Majör bozunmaya başlama sıcaklığı 200°C’de başlamakta 400°C sıcaklığa kadar devam etmekte ve bu bozunma esnasındaki toplam kütle kaybının %63.11 olduğu görülmektedir. Son olarak 400°C sıcaklıkta bozunma başladığı ve 600°C sıcaklığa kadar devam ettiği görülmüştür. Bu bozunma esnasındaki toplam kütle kaybı %84.87 olmuştur. 650°C sıcaklıkta termal analiz tamamlandığında Poli(MA-ard-AA) kopolimeri ağırlıkça %98.53 kütle kaybına uğramıştır. Tablo 4.1’de kopolimerin sıcaklığa bağlı termoanalitik sonuçları verilmiştir.

Tablo 2.1 [Poli(MA-ard-AA)] kopolimerine ait Termoanalitik Sonuçlar

Sıcaklık (°C) - %Kütle Kaybı							
Örnek	100°C	200 °C	300°C	400 °C	500 °C	600 °C	650 °C
Poli(MA-ard-AA)	%1.220	%21.63	%42.51	%63.11	%80.97	%84.87	%98.53

DSC Analizinde örnek ve referans maddeye kontrollü biçimde aynı sıcaklık programı uygulanırken örnek ile referans madde arasında birim zamandaki enerji girdisi (mJ/s) farkının

(mW olarak güç farkı, P) sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir tekniktir [77]. Kopolimerin DSC termogramı incelendiğinde ısı geçişleri hakkında bilgiler elde edilmiştir. Polimerler camsı geçiş sıcaklığının (Tg) üzerinde vizkoelastik davranış sergiler ve bu polimerler için ayırt edici bir özelliktir [76].



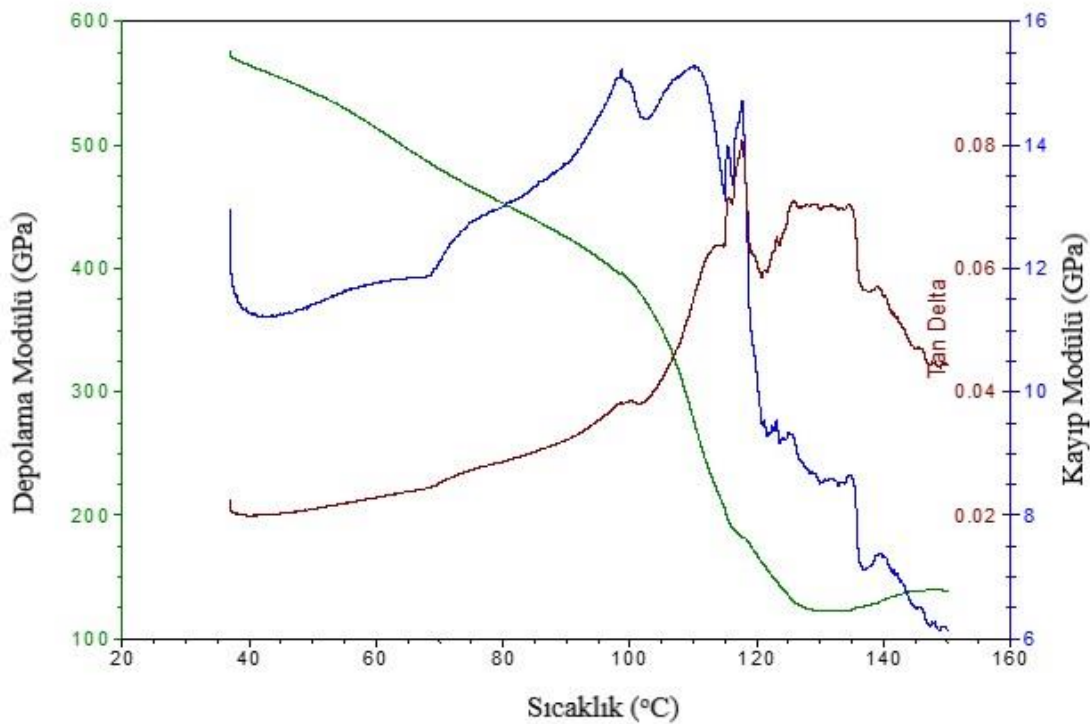
Şekil 4.3 Poli(MA-ard-AA) kopolimerine ait DSC termogramı

Kopolimere ait DSC termogramı incelendiğinde kopolimere ait camsı geçiş sıcaklığı (Tg) değeri 126 °C olarak bulunmuştur. Kopolimere ait ~250 ve ~350 °C de küçük geçişler gözlenmiş ve bozunma piki olarak düşünülmüştür.

Poli(MA-ard-AA) kopolimeri için camsı geçiş sıcaklığı değeri araştırılmıştır. Literatür çalışmasına göre eşmolar monomer oranı (1:1) ile sentezlenen Poli(MA-ard-AA) kopolimeri için camsı geçiş sıcaklığı değeri 115°C bulunmaktadır [73]. Camsı geçiş terimi, sıcaklık düzenli olarak arttıkça, yarı kristalli maddeler formundaki genel olarak amorf tanımlanmış alanlarda sert ve aynı zamanda nispeten kırılğan bir "camsı durumdan" bir tür geri dönüşümlü geçiştir.

4.1.3. Poli(maleik anhidrit-ard-akrilik asit) [Poli(MA-ard-AA)] Kopolimerinin Dinamik Mekanik Analizi

Dinamik Mekanik Analiz (DMA), malzemelerin mekanik özelliklerini ve davranışlarını çeşitli sıcaklıklar, frekanslar ve deformasyonlar altında incelemek için kullanılan bir tekniktir. Periyodik salınımlar ve artan sıcaklık ile dinamik yükleme altında üç temel parametre elde edilebilir. Depolama modülü (SM) (E'), kompozitlerin sertlik davranışına oldukça duyarlı olan, malzemelerde depolanan enerjinin kapasitesini temsil eder. Kayıp modülü (LM) (E'') polimerlerdeki enerji dağılımıyla ilgilidir. Tan δ , yani kayıp faktörü, kompozit malzemelerdeki polimer derecesini temsil eden E' 'nin E'' 'ye oranıdır [78].



Şekil 4.4 Poli(MA-ard-AA) kopolimerine ait Sıcaklık-Depolama Modülü (SM) Eğrisi, Sıcaklık- Kayıp Modülü (LM) Eğrisi ve Sıcaklık-Tan δ Eğrisi

Kopolimere ait depolama modülü sıcaklık eğrisi değerlendirildiğinde yüksek elastik modülüs değerleri artan sıcaklık değerleri ile birlikte düştüğü görülmüştür. Kopolimere ait Depolama Modülü eğrisine göre önemli ısıl geçişlere baktığımızda Tg 115 °C olarak izlenmiştir.

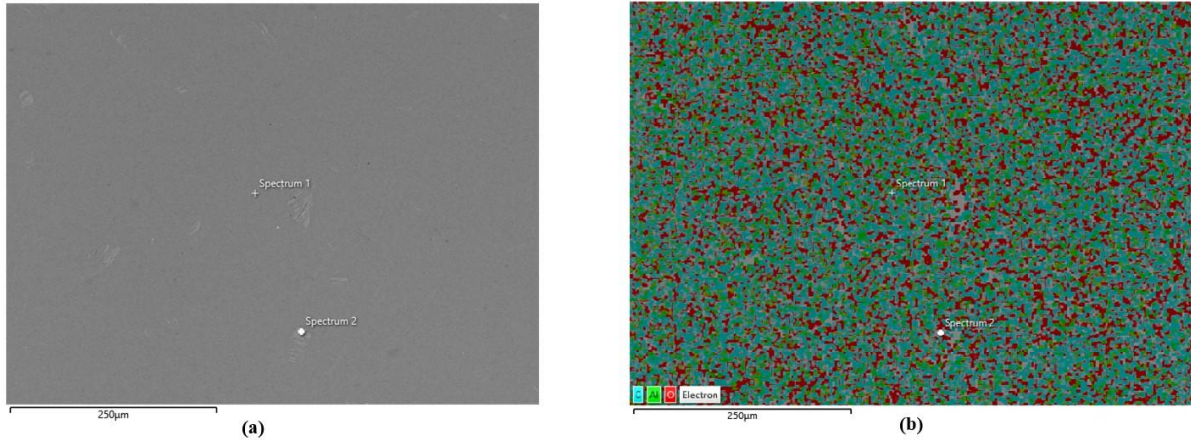
Kopolimere ait sıcaklık- kayıp modül (LM) eğrisi değerlendirildiğinde ısıl geçişleri pikler aracılığıyla takip edilmiştir. Kayıp modülde; 70 °C civarında ilk zayıf geçişler görülmüştür. Poli(MA-ard-AA) kopolimerine ait; camsı geçiş sıcaklığı 116 °C de geniş ve kuvvetli pik göz alınarak belirlenmiştir. Kopolimerde bulunan su molekülü nedeni ile depolama modülü eğrisinde ve kayıp Modülü eğrisinde de yaklaşık 126 °C de zayıf bir geçiş görülmüştür.

Kopolimere ait Sıcaklık-Tan δ eğrisi incelendiğinde sıcaklık artışı ile maksimum pik noktaları gözlenmiştir. Bu piklerden önce gözlenen geçişler ise polimerin ana zincirine ait yan grupların hareketliliği ile açıklanabilir. Camsı özellik sergileyen moleküller, diğerlerine kıyasla daha fazla enerji depolarlar, bu nedenle daha yüksek sıcaklıklarda serbest hale geçip ve fazla enerjiyi dışarıya verirler. Kopolimer için Tg değeri Tan δ -Sıcaklık eğrisi kullanarak bulunmaktadır. Bu nedenle Poli(MA-*ard*-AA) için Tg değeri 120 °C bandında bulunmuştur. Yine 126°C de kristal yapıya bağlı bir geçiş gözlenmiştir.

4.1.4. Poli(maleik anhidrit-*ard*-akrilik asit) [Poli(MA-*ard*-AA)] Kopolimerinin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX) Analizi

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), yüksek çözünürlükte görüntüler elde etmek için kullanılan bir mikroskop türüdür. Elektron demeti, malzemenin yüzeyine odaklanarak yüksek çözünürlükte detaylı görüntüler sağlar. Bu sayede malzemenin morfolojik özellikleri, tane boyutu, yüzey pürüzlülüğü gibi özellikleri incelenebilir. Enerji Dağılımı X-ışını Spektroskopisi (EDX) ise, malzemenin yüzeyindeki elementlerin tespit edilmesini sağlar. Elektron demetiyle etkileşime giren atomlar, X-ışınları yayarak özel bir dedektöre çarpar. Bu X-ışınları, malzemenin içerdiği elementlere özgü enerjilere sahiptir. EDX analizi, bu enerji spektrumunu inceleyerek malzemenin elementel bileşimini belirler. SEM-EDX, bir yüzeyin veya malzemenin karakterizasyonu için kullanılan bir analiz tekniğidir. Bu iki teknik bir araya getirildiğinde, malzemenin yüzey özellikleri, morfolojisi, kimyasal bileşeni ve element dağılımı hakkında detaylı bilgiler elde edilir.

Poli (maleik anhidrit-*ard*-akrilik asit) kopolimerinin morfolojik yapısını belirlemek için ise SEM-EDX analizi yapılmıştır. Şekil 4.5' de SEM-EDX görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.5 (a) Poli(maleik anhidrit-*ard*-akrilik asit) kopolimerine ait Elektron Görüntüsü (b) Poli(maleik anhidrit-*ard*-akrilik asit) kopolimerine ait EDX Katmanlı Görüntüsü

Poli(maleik anhidrit-*ard*-akrilik asit) kopolimerine ait SEM-EDX spektrumu incelendiğinde ağırlıkça %54.81 Oksijen, %43.44 Karbon ve %1.75 Alüminyum olduğu görülmüştür. Alüminyum elementinin görülmesi ise ölçüm sistemleri nedeni ile meydana gelen safsızlık olarak yorumlanmıştır. Tablo 4.2’de % Ağırlık ve % Atomik değerleri verilmiştir.

Tablo 4.2 Poli(maleik anhidrit-*ard*-akrilik asit) kopolimerine ait SEM-EDX Verileri

Element	% Ağırlık	% Atomik
O	54.81	48.20
Al	1.750	0.910
C	43.44	50.89

4.2. Halloysit Nanotüplerin Kalsinasyon İşlemi ve Karakterizasyonu

Akıllı nano-konteyner olarak kullanılması hedeflenen Halloysit (HNT) nanotüpler ise Karbon nanotüplere alternatif olarak düşünülür ve düşük maliyetlidir [7]. Biyouyumlu ve çevre dostu olan içi boş boru şeklindeki nano yapı, Halloysit’i yeşil nanoteknolojide trend belirleyici yapar. Ayrıca Halloysit’ler hızlı adsorpsiyon hızına ve yüksek adsorpsiyon kapasitesine ve diğer taşıyıcılara kıyasla dikkate değer yükleme oranlarına sahiptir. Halloysit nanotüplerin en cazip özelliği ise koruyucu kaplama için antikorozyon gibi diğer kimyasal aktif ajanları dolaştırabilen bir çapa sahip olmalarıdır [8]. Kullanılacak olan nanotüp ile çevre dostu bir çalışma yapılması ve korozyona karşı uzun süreli koruma sağlanması planlanmaktadır.

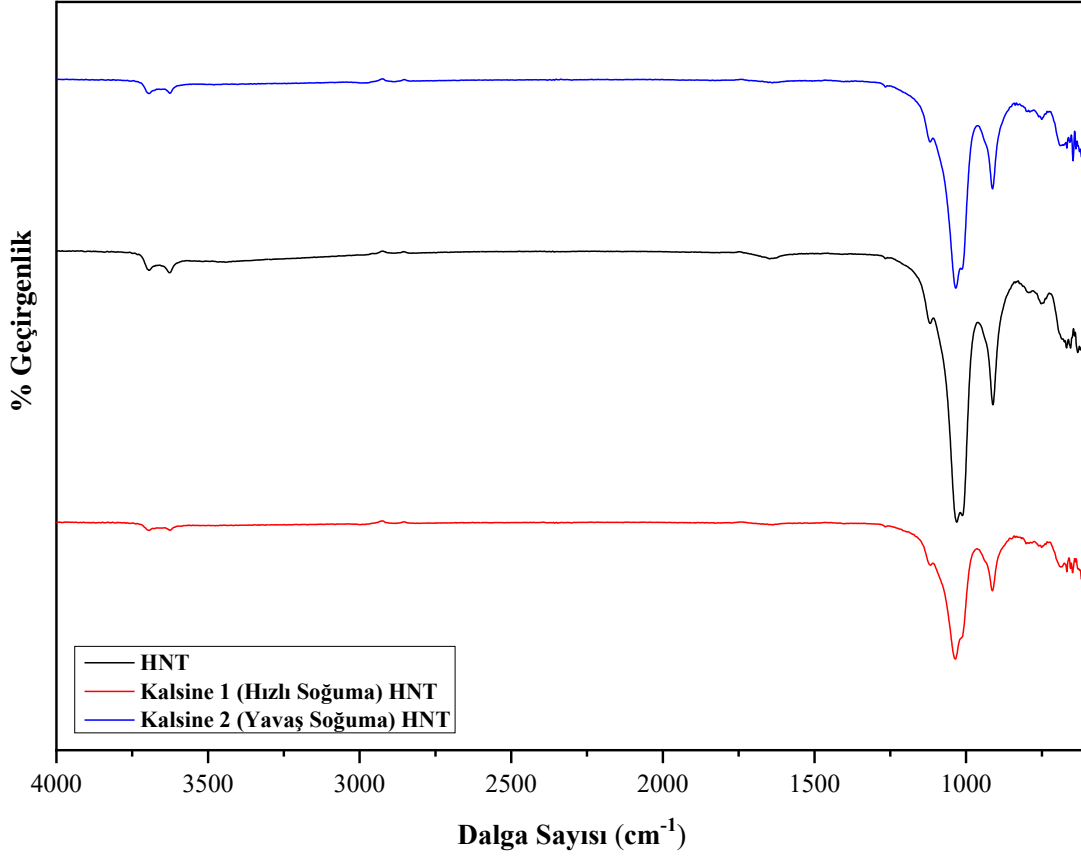
İnorganik nanokonteynerlar, mezogözenekli silika veya titanyum, iyon değişimli nanokiller ve halloysit nanotüpler olabilir. Halloysit, yataklardan ham mineral olarak çıkarılabilen bir kil malzemesidir. Halloysit nanotüplerinin boyutları, birikintiye bağlı olarak 500-1000 nm

uzunluğunda ve 15-100 nm iç çap aralığında değişmektedir. İç halloysit lümeni, ağırlıkça %20'ye kadar korozyon önleyiciler için ek alan ve artırılmış yüklenme kapasitesi sağlayabilir [61]. Aynı zamanda halloysit nanotüpler çevre dostu malzemeler olduğu için bu çalışma da tercih edilmiştir. Halloysit ve yüklü bileşikler etkileşimi pH'a bağlıdır. pH değişiklikleri karmaşık kararlılığı etkiler ve bu nedenle yüklenen türlerin salınımını tetikler [24]. Kalsinasyon prosesi ile ise Halloysit nanotüp'ün iç hacminin artırılması amaçlanmıştır. Kalsinasyon, malzemelerin özelliklerini kontrol etmek, istenilen kristal yapıları oluşturmak veya kimyasal dönüşümleri gerçekleştirmek için kullanılan bir önemli bir termal işlemidir. Halloysit nanotüpler 3 saat boyunca 400 °C'de kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Böylece iç hacmine yüklenecek olan koruyucu inhibitör miktarı artacak ve korozyona karşı daha uzun süreli iyileşme prosesinin meydana gelmesi beklenmektedir.

4.2.1. Halloysit ve Kalsine Edilmiş Halloysit'lere Ait Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektroskopisi Analizleri

Kalsine edilmiş Halloysit ile referans olarak kullanılan halloysit nanodeponun molekül yapısının aydınlatılmasında FTIR spektroskopisi kullanılmıştır. Halloysit nanodepolara ait FTIR spektroskopisi incelenirken literatürde yer alan frekans aralığına karşılık absorpsiyon değerlerini içeren Infrared tabloları ile karşılaştırma yapılmıştır. Halloysit nanodepolarına ait FTIR spektrumu Şekil 4.6'da verilmektedir.

Halloysite ait 3695 cm^{-1} ve 3629 cm^{-1} 'de Al-OH absorpsiyonuna ait halloysitin iç yüzey hidroksil gruplarının (-OH) gerilmesi iki karakteristik titreşim bandı şeklinde gözlenmiştir. 591 cm^{-1} ve 622 cm^{-1} gözlenen pikler Halloysit Nanotüp (HNT) için düzlem içi Si-O-Si ve Al-O-Si gerilmeleri olarak açıklanmaktadır. Halloysit Nanotüp'ün karakteristik tepe noktaları ise 910 cm^{-1} ve 1026 cm^{-1} de görülmüştür. 910 cm^{-1} de Halloysitin iç Al-OH gruplarının O-H deformasyon piki olarak gözlenmiştir.



Şekil 4.6 HNT, Kalsine 1 HNT ve Kalsine 2 HNT'ye ait FTIR Spektrumları

Kalsine 1 (Hızlı Soğuma) halloysite ait 3699 cm^{-1} ve 3625 cm^{-1} 'de Al-OH absorpsiyonuna ait halloysitin iç yüzey hidroksil gruplarının (-OH) gerilmesi iki karakteristik titreşim bandı şeklinde gözlenmiştir. 588 cm^{-1} ve 642 cm^{-1} gözlenen pikler Halloysit Nanotüp (HNT) için düzlem içi Si-O-Si ve Al-O-Si gerilmeleri olarak açıklanmaktadır. Halloysit Nanotüp'ün karakteristik tepe noktaları ise 887 cm^{-1} ve 1031 cm^{-1} de görülmüştür. 887 cm^{-1} de Halloysitin iç Al-OH gruplarının O-H deformasyon piki olarak gözlenmiştir.

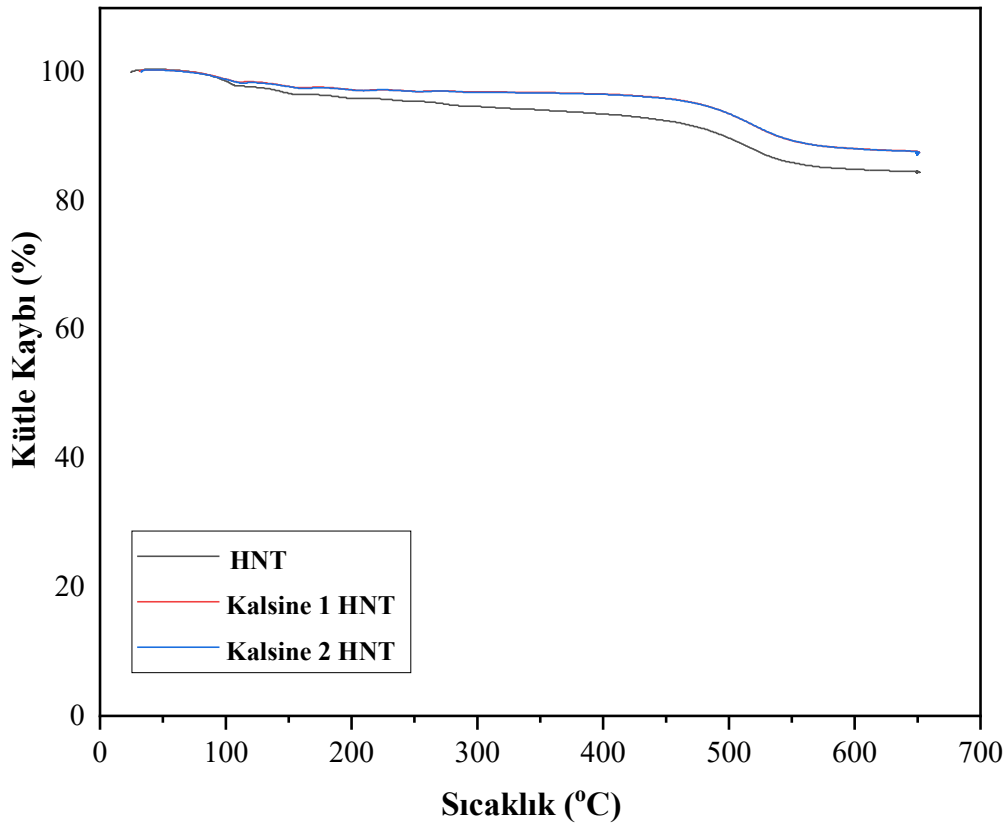
Kalsine 2 (Yavaş Soğuma) halloysite ait 3699 cm^{-1} ve 3620 cm^{-1} 'de Al-OH absorpsiyonuna ait halloysitin iç yüzey hidroksil gruplarının (-OH) gerilmesi iki karakteristik titreşim bandı şeklinde gözlenmiştir. 588 cm^{-1} ve 642 cm^{-1} gözlenen pikler Halloysit Nanotüp (HNT) için düzlem içi Si-O-Si ve Al-O-Si gerilmeleri olarak açıklanmaktadır. Halloysit Nanotüp'ün karakteristik tepe noktaları ise 900 cm^{-1} ve 1048 cm^{-1} de görülmüştür. 900 cm^{-1} de Halloysitin iç Al-OH gruplarının O-H deformasyon piki olarak gözlenmiştir.

Kalsine 1 (Hızlı Soğuma) halloysit nanodepo işlem görmemiş halloysit nanodepo ile karşılaştırıldığında meydana gelen su çıkışları ve piklerin şiddetinin azalması ise kalsinasyon işleminin başarılı bir şekilde yapılması ile ilişkilendirilmiştir. Kalsine 2 (Yavaş Soğuma)

halloysit nanodepo ise ortamda bulunan nemden dolayı su çıkışı ve piklerin şiddetinin azalması kalsine 1 halloysit nanodepoya göre daha az görülmüştür.

4.2.2. Halloysit ve Kalsine Edilmiş Halloysit'lere Ait Termal Gravimetrik (TGA) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi

Referans Halloysit Nanotüp ile Kalsine edilmiş olan Halloysit Nanotüplerin kütle kaybının belirlenmesi için Termal Gravimetrik Analiz (TGA) gerçekleştirilmiştir. Bu analizde ölçülen bozunma sıcaklıkları maddenin yapısına ve molekül ağırlığına bağlı olarak değişmektedir. Termogravimetrik analizde malzemenin kütlesi zamanın veya sıcaklığın fonksiyonu olarak kaydedilmektedir. Şekil 4.7'de Referans HNT ile kalsine edilmiş olan HNT'lerin karşılaştırılmalı TGA termogramı verilmiştir.



Şekil 4.7 Referans HNT, Kalsine 1 HNT ve Kalsine 2 HNT'ye ait TGA grafiği

TGA eğrileri incelendiği zaman; HNT numunesinin kalan ağırlığının kütlece % 84.48, Kalsine 1 HNT numunesinin %87.34 ve Kalsine 2 HNT numunesinin ise kalan ağırlığının kütlece %87.19 olduğu görülmüştür. HNT numune için ağırlık kaybı esas olarak adsorbe edilmiş su kaybına ve hidroksil dehidrasyonuna bağlanır [79]. HNT için 450°C ile 550°C arasındaki kütle kaybı Al-OH gruplarının dehidroksilasyonu yani mineral yapısındaki bileşik

suyunun uzaklaştırılmasından dolayı oluşmaktadır. HNT kil yapısındaki hidroksil bağı kopartılmaktadır ve bunun sonucunda –OH grupları ayrılmaktadır [67]. Mineral safsızlıktan dolayı HNT için 650°C sıcaklıkta %15.52, Kalsine 1 HNT için %12.66 ve Kalsine 2 HNT için %12.81 kütle kaybı gözlenmiştir.

HNT numunesi için TGA termogramı incelendiğinde ilk kütle kaybı 100°C’de %1.31 kütle kaybı ölçülmüş ve yapıdan su çıkışı ile ilişkilendirilmiştir. Referans HNT numunesi için TGA analizine bakıldığında 100°C sıcaklıkta bir bozunmanın başladığı, 300°C sıcaklığa kadar devam ettiği görülmektedir. Bu bozunma sıcaklığı arasında bir % 5.24’lük kütle kaybı meydana gelmiştir. Termal analizin devamında 300°C sıcaklıkta yeni bir bozunmanın başladığı, bunun da 500°C sıcaklığa kadar devam ettiği ve bu bozunma esnasındaki toplam kütle kaybının da %10.23 olduğu görülmektedir. Son olarak 500°C sıcaklıkta bozunma başladığı ve 650°C sıcaklığa kadar devam ettiği görülmüştür. Son bozunma esnasındaki toplam kütle kaybı %15.52 olmuştur.

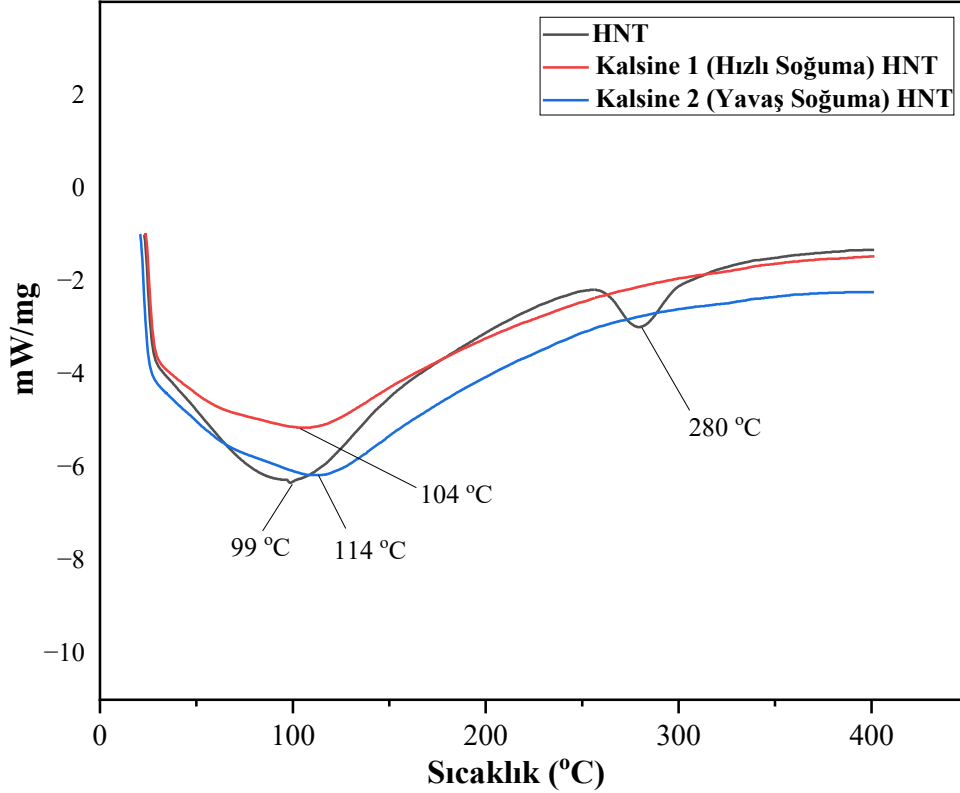
Kalsine 1 HNT numunesi için TGA analizine bakıldığında 100°C sıcaklıkta bir bozunmanın başladığı, 300°C sıcaklığa kadar devam ettiği görülmektedir. Bu bozunma sıcaklığı arasında bir % 3.0’lük kütle kaybı meydana gelmiştir. Termal analizin devamında 300°C sıcaklıkta yeni bir bozunmanın başladığı, bunun da 500°C sıcaklığa kadar devam ettiği ve bu bozunma esnasındaki toplam kütle kaybının da %6.40 olduğu görülmektedir. Son olarak 500°C sıcaklıkta bozunma başladığı ve 650°C sıcaklığa kadar devam ettiği görülmüştür. Son bozunma esnasındaki toplam kütle kaybı %12.66 olmuştur.

Tablo 4.3 Halloysit Nanodepoların Termoanalitik Sonuçları

Sıcaklık (°C) - %Kütle Kaybı							
Örnek	100°C	200 °C	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C	650 °C
HNT	1.31	4.03	5.24	6.45	10.2	15.1	15.5
Kalsine 1 (Hızlı Soğuma) HNT	1.09	2.68	3.00	3.32	6.40	11.8	12.7
Kalsine 2 (Yavaş Soğuma) HNT	1.04	2.78	3.09	3.39	6.46	11.9	12.8

Kalsine 2 HNT numunesi için TGA analizine bakıldığında 100°C sıcaklıkta bir bozunmanın başladığı, 300°C sıcaklığa kadar devam ettiği görülmektedir. Bu bozunma sıcaklığı arasında bir % 3.09’luk kütle kaybı meydana gelmiştir. Termal analizin devamında 300°C sıcaklıkta yeni bir bozunmanın başladığı, bunun da 500°C sıcaklığa kadar devam ettiği ve bu bozunma esnasındaki toplam kütle kaybının da %6.46 olduğu görülmektedir. Son olarak 500°C

sıcaklıkta bozunma başladığı ve 650°C sıcaklığa kadar devam ettiği görülmüştür. Son bozunma esnasındaki toplam kütle kaybı %12.81 olmuştur. Tablo 4.3’de Halloysit nanopoların sıcaklığa bağlı termoanalitik sonuçları verilmiştir.

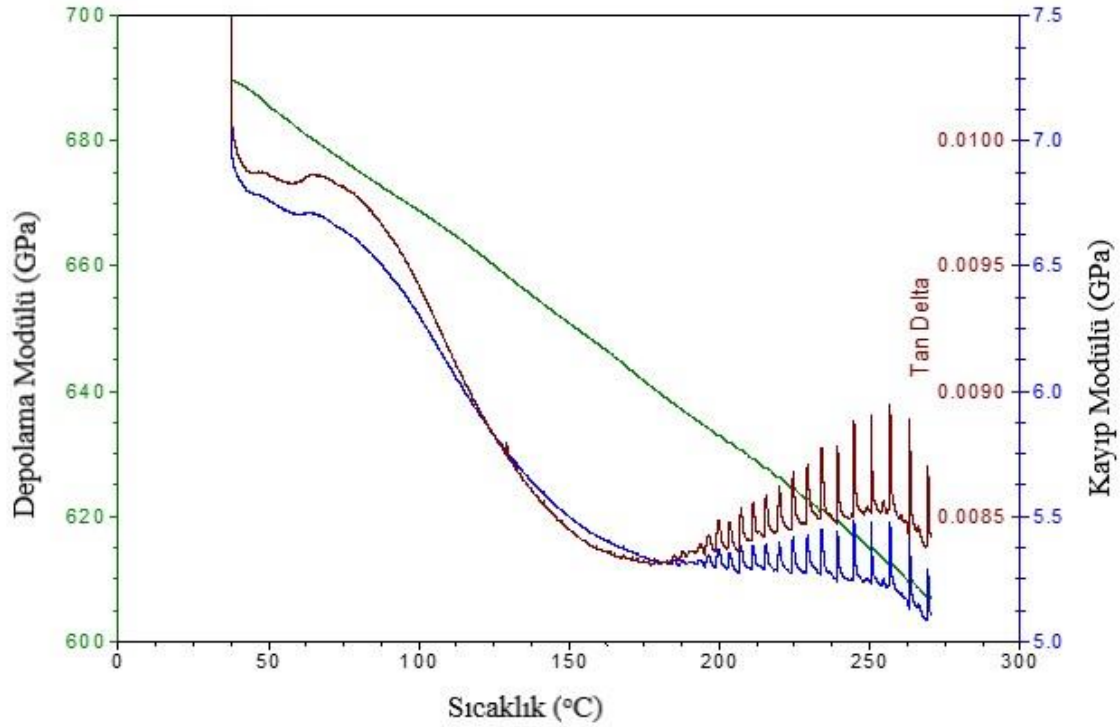


Şekil 4.8 HNT, Kalsine 1 (Hızlı Soğuma) HNT ve Kalsine 2 (Yavaş Soğuma) HNT’ye ait DSC termogramı

HNT’ye ait DSC termogramı incelendiğinde ilk endotermik geçiş yaklaşık 100 °C’de gözlemlenmiş ve yüzey, ara yüzey ve kristal suyunun uzaklaşması şeklinde yorumlanmıştır. Halloysit’e ait ~280 °C’de geçiş gözlenmiş ve Al-OH gruplarının dehidroksilasyonu yani mineral yapısındaki bileşik suyunun uzaklaştırılmasından dolayı oluştuğuna atfedilmiştir [67]. HNT kil yapısındaki hidroksil bağı kopartılmaktadır ve bunun sonucunda -OH grupları ayrılmaktadır [83]. Kalsine 1 HNT’ye ait DSC termogramı incelendiğinde ilk endotermik geçiş kopolimere yaklaşık 114°C’de gözlemlenmiş ve yüzey, ara yüzey ve kristal suyunun uzaklaşması şeklinde yorumlanmıştır. Kalsine 2 HNT’ye ait DSC termogramı incelendiğinde ise ilk endotermik geçiş yaklaşık 104°C’de gözlemlenmiş ve yüzey, ara yüzey ve kristal suyunun uzaklaşması şeklinde atfedilmiştir [84].

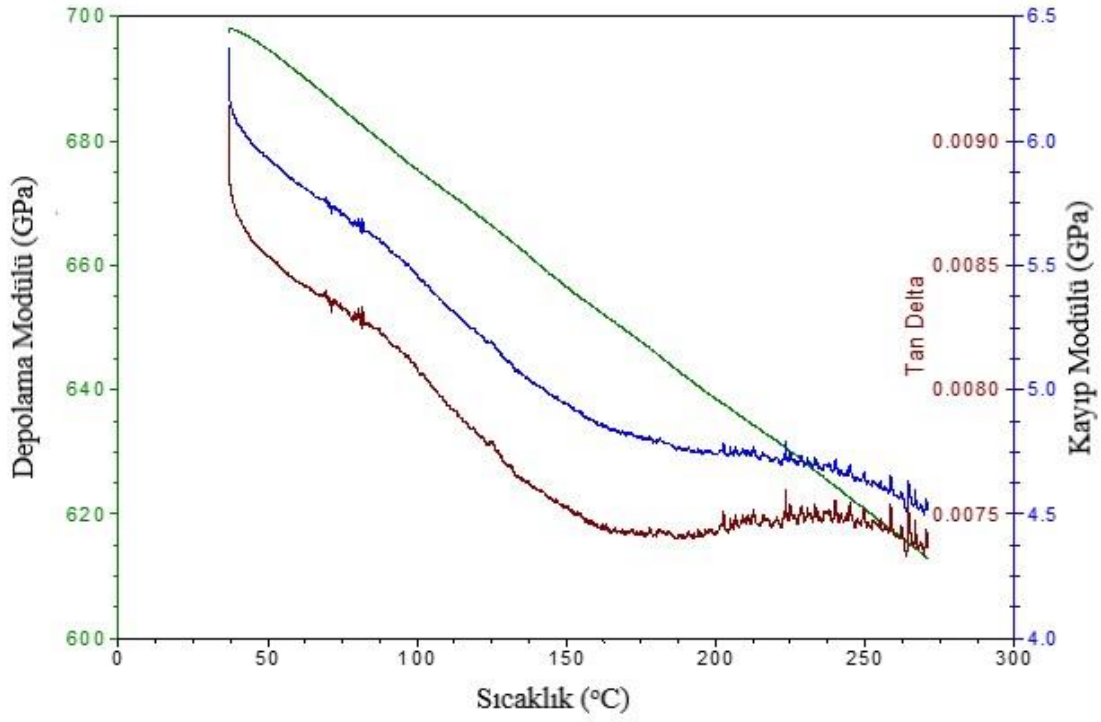
4.2.3. Referans Halloysit Nanotüp ve Kalsine Edilmiş olan Halloysit Nanotüp'lerin Dinamik Mekanik Analizi

Halloysit'lere ait Depolama Modülü eğrisine göre önemli ısıl geçişlere baktığımızda HNT için yaklaşık 99 °C, Kalsine 1 (Hızlı Soğuma) HNT ve Kalsine 2 (Yavaş Soğuma) HNT için ise yaklaşık 98°C olarak izlenmiştir ve yüzey ve ara yüzeylerden suyun uzaklaşması olarak atfedilmiştir. Kalsine edilmiş halloysitler ile işlem görmemiş olan halloysit nanodepoler karşılaştırıldığında depolama modülüsünde bir artış görülmüştür [85].



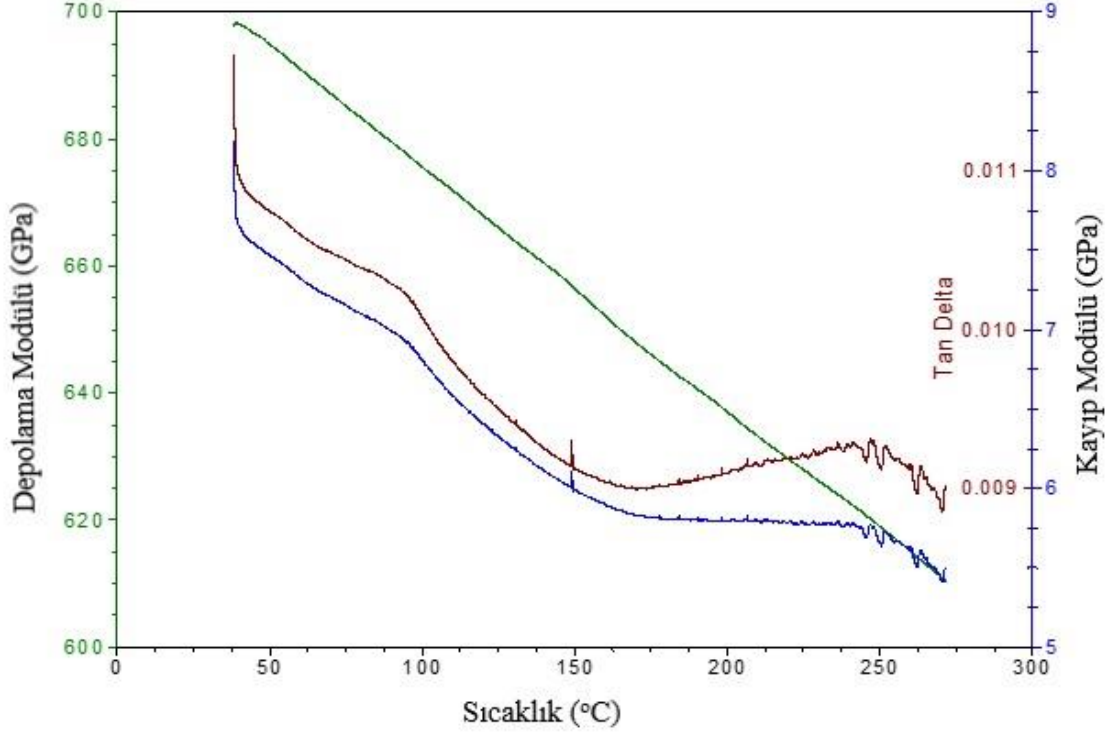
Şekil 4.9 Referans Halloysit'e ait Sıcaklık-Depolama Modülü (SM) Eğrisi, Sıcaklık- Kayıp Modülü (LM) Eğrisi ve Sıcaklık -Tan δ Eğrisi

Halloysit'lere ait sıcaklık- kayıp modül (LM) eğrisi değerlendirildiğinde ısıl geçişleri pikler aracılığıyla takip edilmiştir. Kayıp modülde; Referans HNT için 40 °C civarında, Kalsinasyona uğramış HNT örnekleri için ise yaklaşık 43°C' de ilk zayıf geçişler görülmüştür. Halloysit ve kalsine edilmiş halloysit nanotüpler için 80-100 °C arasındaki sıcaklık geçiş aralığı adsorbe suların uzaklaştırılması ile ilgilidir. Yaklaşık 170°C den sonra sıcaklığın artması ile Kayıp Modülü (LM) değeri sabit kalmıştır.[7]



Şekil 4.10 Kalsine 1 (Hızlı Soğuma) Halloysit'e ait Sıcaklık- Depolama Modülü (SM) Eğrisi, Sıcaklık- Kayıp Modülü (LM) Eğrisi ve Sıcaklık -Tan δ Eğrisi

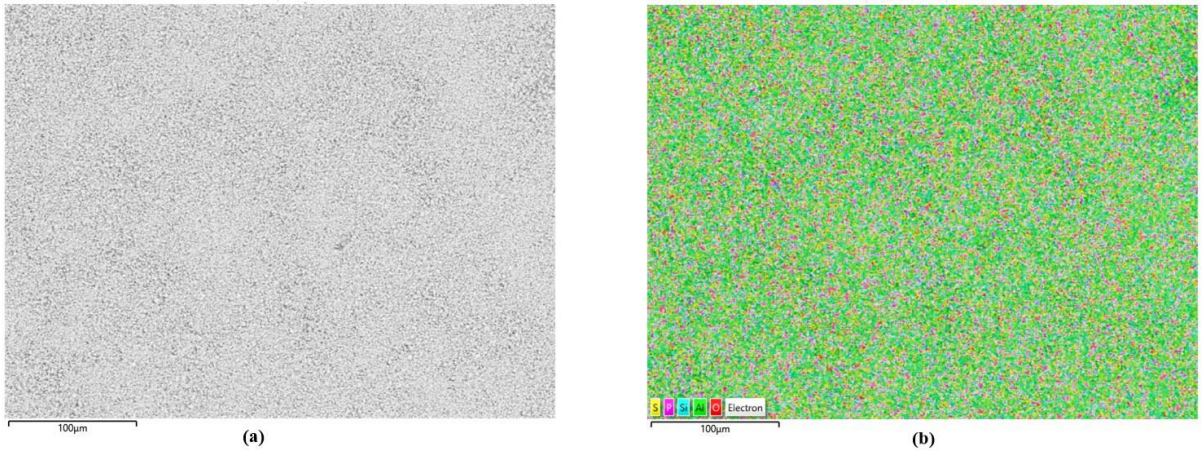
Halloysit'lere ait Sıcaklık-Tan δ eğrisi incelendiğinde sıcaklık artışı ile maksimum pik noktaları gözlenmiştir. Kayıp faktörü yani tan δ -Sıcaklık eğrileri değişim trendi kayıp modülüs ile aynı eğilim göstermektedir. Kayıp faktör değeri arayüz uyumluluğu ile önemli bir ilişkiye sahiptir [86]. Kalsine edilmiş halloysit'ler ile işlem görmemiş halloysit nanodepo karşılaştırıldığında sıcaklık değeri yükseldikçe Kalsine 1 (Hızlı Soğuma) HNT'nin Kayıp modülünde daha az bir azalma olduğu görülmüştür.



Şekil 4.11 Kalsine 2 (Yavaş Soğuma) Halloysit'e ait Sıcaklık- Depolama Modülü (SM) Eğrisi, Sıcaklık-Kayıp Modülü (LM) Eğrisi ve Sıcaklık-Tan δ Eğrisi

2.4. Referans Halloysit Nanotüp ve Kalsine Edilmiş olan Halloysit Nanotüp'lerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX) Analizi

Referans Halloysit Nanotüp ve Kalsine Edilmiş olan Halloysit Nanotüp'lerin morfolojik yapısını belirlemek için SEM-EDX analizi yapılmıştır. Şekil 4.12' de SEM-EDX görüntüleri verilmiştir.

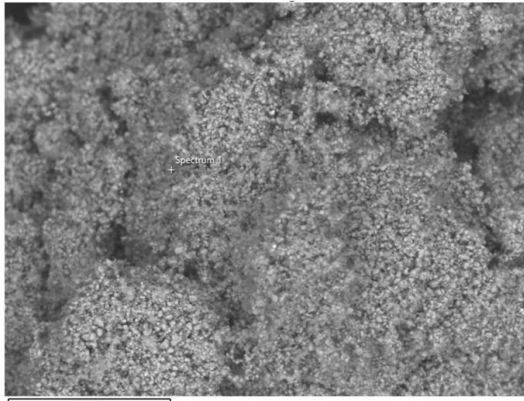


Şekil 4.12 (a) Halloysit nanotüpe ait Elektron Görüntüsü (b) Halloysit nanotüpe ait EDX Katmanlı Görüntüsü

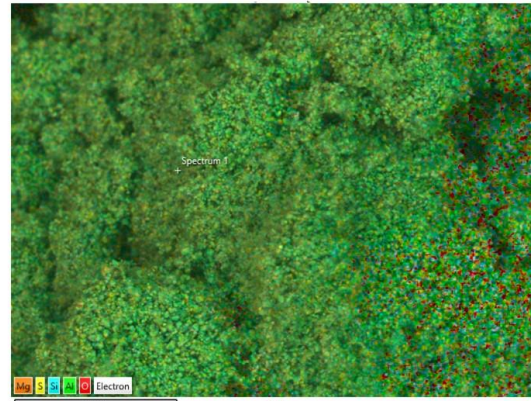
Halloysit nanotüpe ait SEM-EDX spektrumu incelendiğinde ağırlıkça %48.9 Oksijen, %24.1 Silisyum, %24.0 Alüminyum ve az miktarda diğer elementlerden olduğu görülmüştür. Tablo 4.4’de % Ağırlık ve % Atomik değerleri verilmiştir.

Tablo 4.4 Halloysit nanotüpe ait SEM-EDX Verileri

Element	% Ağırlık	% Atomik
O	48.9	52.0
Si	24.1	27.3
Al	24.0	18.6
S	0.90	0.68
P	0.70	0.42
Fe	0.70	0.42
Mg	0.30	0.33
K	0.30	0.18



(a)



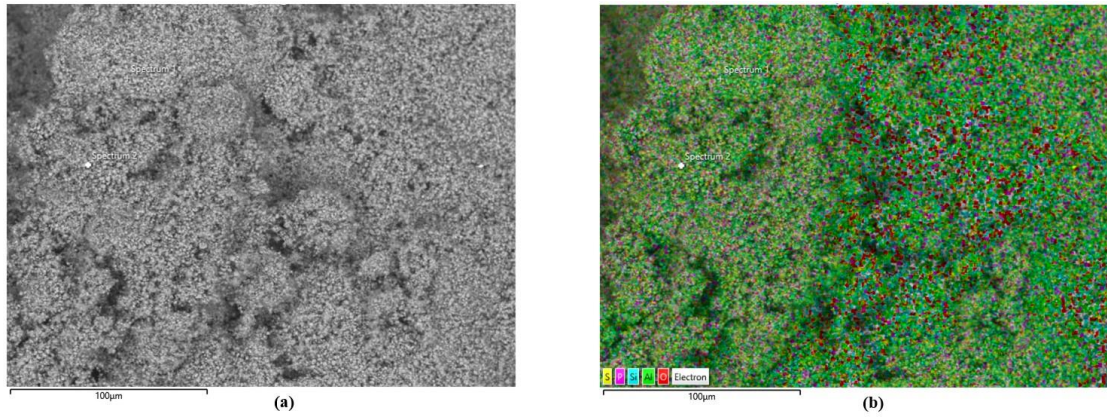
(b)

Şekil 4.13 (a) Kalsine 1 (Hızlı Soğuma) Halloysit nanotüpe ait Elektron Görüntüsü (b) Kalsine 1(Hızlı Soğuma) Halloysit nanotüpe ait EDX Katmanlı Görüntüsü

Kalsine 1 (Hızlı Soğuma) Halloysit nanotüpe ait SEM-EDX spektrumu incelendiğinde ağırlıkça % 55.50 Oksijen, %21.10 Alüminyum, %21.76 Silisyum ve az miktarda diğer elementlerden görülmüştür. Tablo 4.5’de % Ağırlık ve % Atomik değerleri verilmiştir.

Tablo 4.5 Kalsine 1 (Hızlı Soğuma) Halloysit nanotüpe ait SEM-EDX Verileri

Element	% Ağırlık	% Atomik
O	55.50	68.41
Al	21.10	15.42
Si	21.76	15.28
S	0.460	0.280
P	0.630	0.400
Ca	0.130	0.060
Fe	0.420	0.150



Şekil 4.14 (a) Kalsine 2 (Yavaş Soğuma) Halloysit nanotüpe ait Elektron Görüntüsü
(b) Kalsine 2 (Yavaş Soğuma) Halloysit nanotüpe ait EDX Katmanlı Görüntüsü

Kalsine 2 (Yavaş Soğuma) Halloysit nanotüpe ait SEM-EDX spektrumu incelendiğinde ağırlıkça %47.86 Oksijen, %24.64 Alüminyum, %24.37 Si ve az miktarda diğer elementlerden oluştuğu görülmüştür. Tablo 4.6'da % Ağırlık ve % Atomik değerleri verilmiştir.

Tablo 4.6 Kalsine 2 (Yavaş Soğuma) Halloysit nanotüpe ait SEM-EDX Verileri

Element	% Ağırlık	% Atomik
O	47.86	61.64
Al	24.64	18.82
Si	24.37	17.88
P	0.800	0.530
S	0.830	0.540
Fe	1.190	0.440

K	0.310	0.160
---	-------	-------

İşlem görmemiş halloysit, Kalsine 1 (Hızlı Soğuma) halloysit ve Kalsine 2 (Yavaş Soğuma) halloysit nanotüplerin SEM-EDX verileri incelendiğinde; Kalsine 1 halloysit nanodeposunda meydana gelen su çıkışı ile Oksijen miktarının artması, kalsinasyon işleminin başarılı bir şekilde gerçekleşmesine atfedilmiştir [82]. Kalsine 2 halloysit nanodepo ise yavaş soğuma sonucunda ortamda bulunan nemden dolayı Si-OH ve Al-OH bağlarına geri dönüştüğünden dolayı oksijen miktarının işlem görmemiş halloysit nanodepoya göre az miktarda arttığı gözlenmiştir.

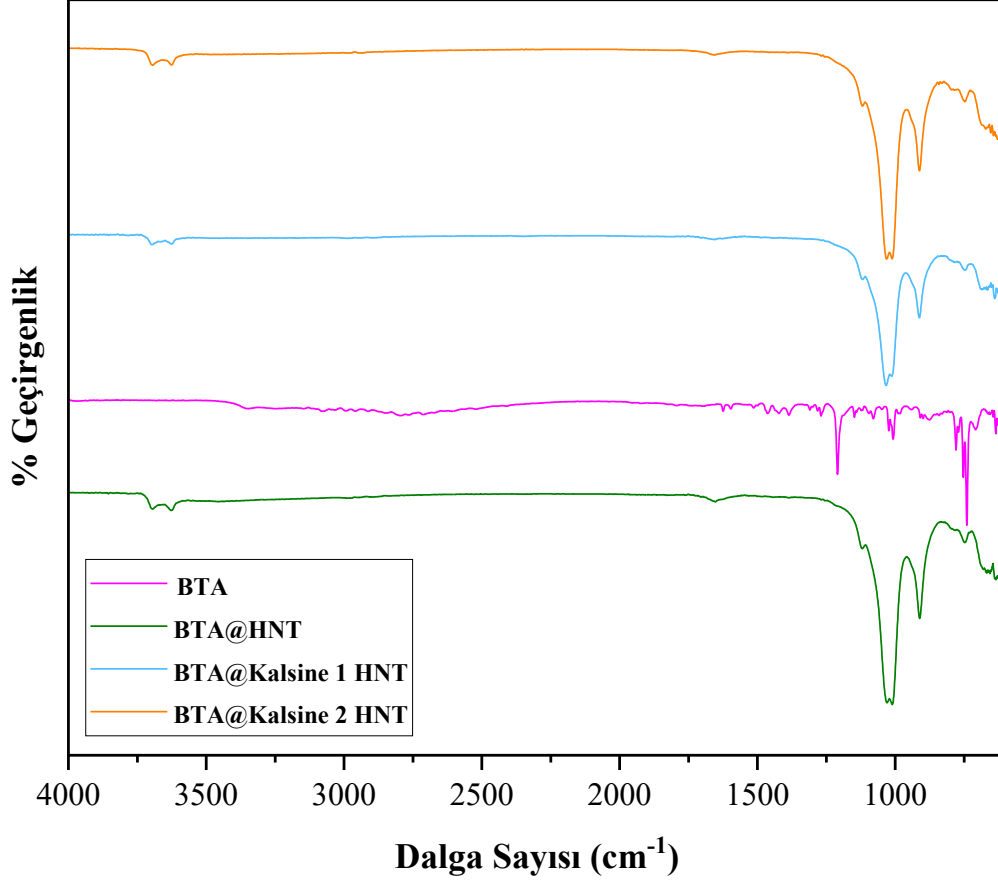
4.3. Benzotriazol (BTA) Yüklenmiş Halloysit Nanodepoların Karakterizasyonu ve Analizleri

Benzotriazol, bir benzen halkası ve üç azot atomunu içeren bir triazol halkasını birleştiren bir moleküler yapıya sahiptir. Benzotriazoller, çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılan ve çeşitli özelliklere sahip olan bir grup bileşiği ifade eder. Özellikle koruyucu kaplamalar, soğutma sıvıları, yağlar, plastikler ve kauçuk üretiminde kullanılan antioksidan ve korozyon inhibitörleri olarak yaygın olarak bulunabilirler. Benzotriazolün belirli türleri, metallerin korozyonunu önleme amacıyla kullanılan koruyucu kaplamalarda ve suda çözünür formları, soğutma sistemlerinde donmayı önlemek için kullanılır. Bu bileşiklerin çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanımı, malzemelerin ömrünü uzatmaya, performanslarını artırmaya ve çeşitli çevresel etkileri azaltmaya yardımcı olabilir.

Tez kapsamında sentezlenmiş olan BTA ile yüklü Halloysit nanodepolar ile çevre dostu olması sebebi ile yeşil kimya endüstrisine katkı sağlayacaktır. Üretilmiş olan Benzotriazol yüklenmiş halloysit nanodepoların (BTA@HNT) korozyona karşı kendi kendini onarım mekanizmasında kullanılması projenin özgün değerini arttıracaktır.

4.3.1. Benzotriazol (BTA) Yüklenmiş Halloysit Nanodepolara Ait Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektroskopisi Analizleri

BTA inhibitörü yüklü Halloysit nanodepoların molekül yapısının aydınlatılmasında FTIR spektroskopisi kullanılmıştır. BTA yüklü Halloysit nanodepolara ait FTIR spektroskopisi incelenirken literatürde yer alan frekans aralığına karşılık absorpsiyon değerlerini içeren Infrared tabloları ile karşılaştırma yapılmıştır. BTA yüklü Halloysit nanodepolara ait FTIR spektrumu Şekil 4.15’de verilmektedir.



Şekil 4.15 BTA@HNT, BTA@Kalsine 1 HNT ve BTA@Kalsine 2 HNT nanotüpleri için FTIR Spektrumu

BTA yüklenmiş olan halloysit'e ait FTIR spektrumunda; 3710 cm^{-1} ve 3630 cm^{-1} 'de Al-OH absorpsiyonuna ait halloysitin iç yüzey hidroksil gruplarının (-OH) gerilmesi iki karakteristik titreşim bandı şeklinde gözlenmiştir. 679 cm^{-1} ve 748 cm^{-1} gözlenen pikler Halloysit Nanotüp (HNT) için düzlem içi Si-O-Si ve Al-O-Si gerilmeleri olarak açıklanmaktadır. Halloysit Nanotüp'ün karakteristik tepe noktaları ise 905 cm^{-1} ve 1017 cm^{-1} de görülmüştür. 905 cm^{-1} de Halloysitin iç Al-OH gruplarının O-H deformasyon piki olarak gözlenmiştir.

BTA yüklenmiş olan Kalsine 1 (Hızlı Soğuma) halloysit'e ait FTIR spektrumunda; 3757 cm^{-1} ve 3667 cm^{-1} 'de Al-OH absorpsiyonuna ait halloysitin iç yüzey hidroksil gruplarının (-OH) gerilmesi iki karakteristik titreşim bandı şeklinde gözlenmiştir. 687 cm^{-1} ve 767 cm^{-1} gözlenen pikler Halloysit Nanotüp (HNT) için düzlem içi Si-O-Si ve Al-O-Si gerilmeleri olarak açıklanmaktadır. Halloysit Nanotüp'ün karakteristik tepe noktaları ise 908 cm^{-1} ve 1021 cm^{-1} de görülmüştür. 908 cm^{-1} de Halloysitin iç Al-OH gruplarının O-H deformasyon piki olarak gözlenmiştir.

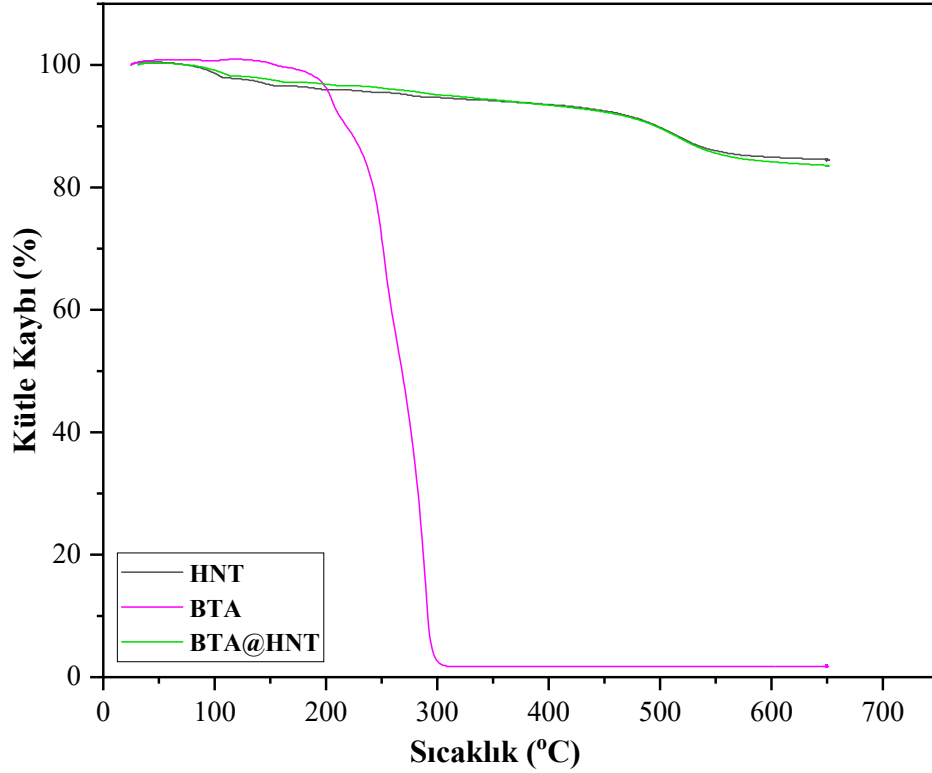
BTA yüklenmiş olan Kalsine 2 (Yavaş Soğuma) halloysit'e ait FTIR spektrumunda; 3699 cm^{-1} ve 3638 cm^{-1} 'de Al-OH absorpsiyonuna ait halloysitin iç yüzey hidroksil gruplarının (-OH) gerilmesi iki karakteristik titreşim bandı şeklinde gözlenmiştir. 734 cm^{-1} ve 672 cm^{-1} gözlenen pikler Halloysit Nanotüp (HNT) için düzlem içi Si-O-Si ve Al-O-Si gerilmeleri olarak açıklanmaktadır. Halloysit Nanotüp'ün karakteristik tepe noktaları ise 912 cm^{-1} ve 1028 cm^{-1} de görülmüştür. 912 cm^{-1} de Halloysitin iç Al-OH gruplarının O-H deformasyon piki olarak gözlenmiştir.

Benzotriazol'a ait FTIR spektrumunda ise; 1616 cm^{-1} , 1594 cm^{-1} , 1459 cm^{-1} ve 1205 cm^{-1} de C-N ve N-H'nin gerilme titreşimleri görülmüştür. 741 cm^{-1} de görülen adsorpsiyon bandı, BTA benzen halkasının C-H düzlem içi eğilme titreşimleri olarak tanımlanmıştır. BTA'nın karakteristik tepe noktaları BTA yüklü Referans halloysit, BTA yüklü Kalsine 1 (Hızlı Soğuma) halloysit ve BTA yüklü Kalsine 2 (Yavaş Soğuma) halloysit numunelerine ait FTIR spekturumunda gözlenmemiştir. Bu durum ise BTA'nın esas olarak HNT lümeninin içinde kapsüllendiğini ve nadiren dış yüzeyde bulunduğunu göstermektedir [80].

4.3.2. Benzotriazol (BTA) Yüklenmiş Halloysit Nanodepolara Termal Gravimetrik (TGA) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi

BTA yüklenmiş olan Halloysit Nanotüp ile Kalsine edilmiş olan Halloysit Nanotüplerin kütle kaybının belirlenmesi için Termal Gravimetrik Analiz (TGA) gerçekleştirilmiştir. Bu analizde ölçülen bozunma sıcaklıkları maddenin yapısına ve molekül ağırlığına bağlı olarak değişmektedir.

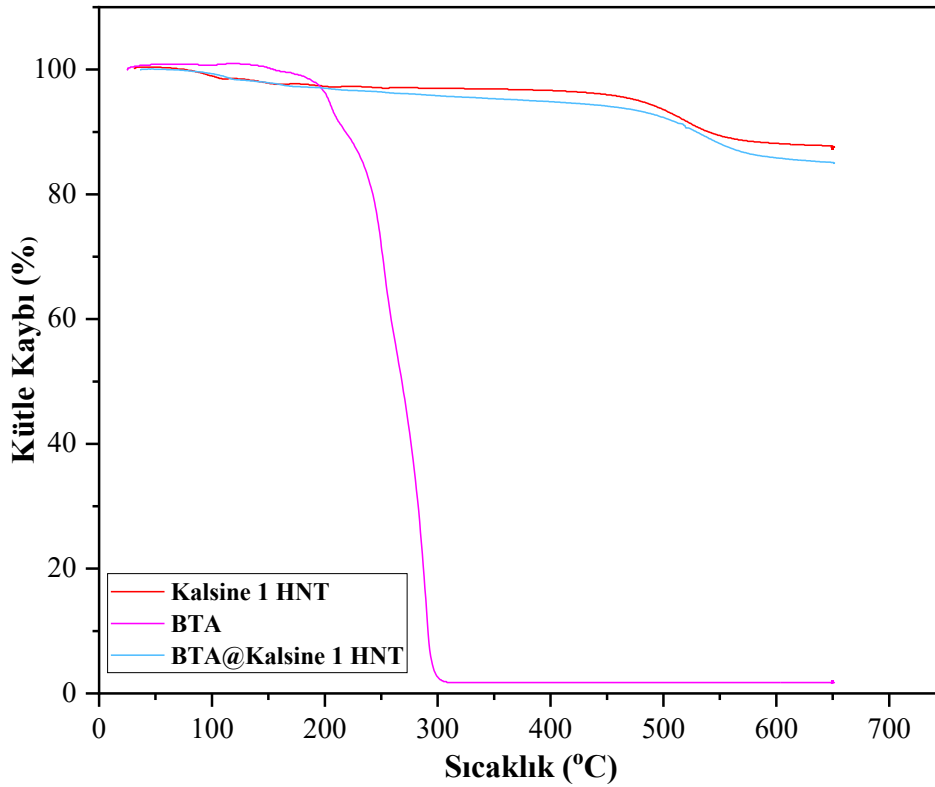
TGA eğrileri incelendiği zaman; BTA yüklü HNT numunesinin kalan ağırlığının kütlece %81.98, BTA yüklü Kalsine 1 HNT numunesinin % 83.39 ve BTA yüklü Kalsine 2 HNT numunesinin ise kalan ağırlığının kütlece %84.16 olduğu görülmüştür.



Şekil 4.16 HNT, BTA ve BTA@HNT'ye ait TGA termogramı

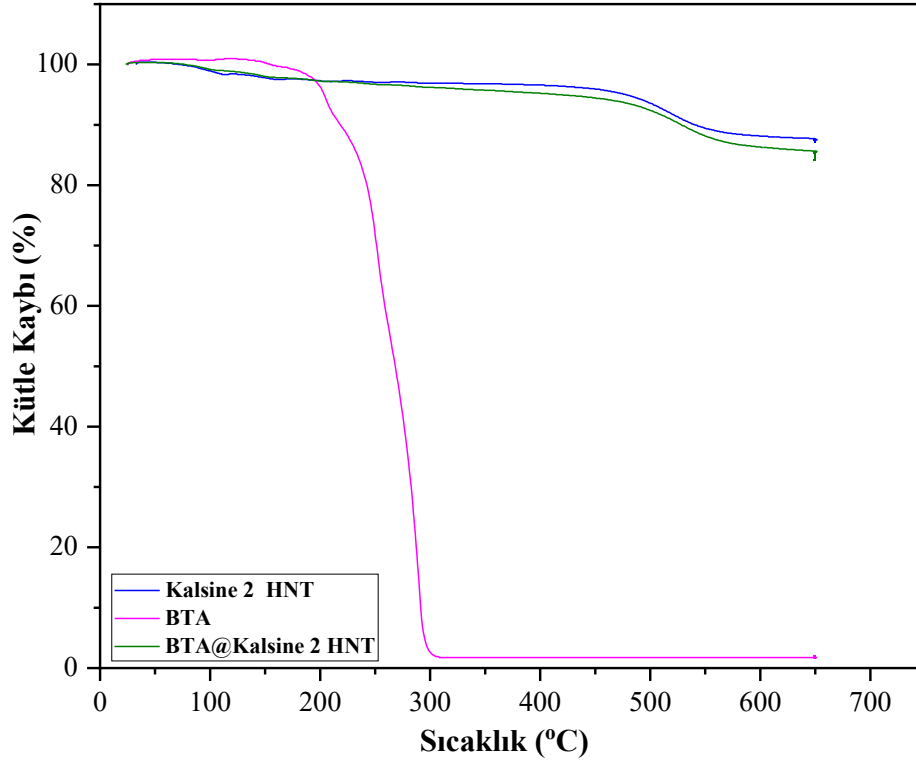
Şekil 4.16'da yüklü ve yüksüz referans halloysit nanotüp için TGA grafiği verilmiştir. Yüklü ve yüksüz Referans Halloysit nanotübün termal spektrumu, HNT ayrışmasına karşılık gelen 400°C – 550 °C sıcaklık aralığında bir düşüş göstermektedir [81]. Bir ağırlık kaybı aşamasına sahip olan yüksüz HNT termal termogramının aksine, yüklü HNT termal termogramı, 30 °C–70 °C, 70 °C–450 °C ve 450 °C–550 °C sıcaklık aralıklarında üç ana ağırlık kaybı aşamasını gösterir. İlk ağırlık kaybı aşaması, HNT'ye yüklenen inhibitörün bozunma başlangıcına karşılık gelir ve bu, inhibitörün termal spektrumunda gözlemlenebilir [80]. Yüklü HNT numunesi için TGA termogramı incelendiğinde ilk kütle kaybı 100°C'de %0,86 kütle kaybı ölçülmüş ve numunede bulunan suyun veya nemin tamamen buharlaşmasından kaynaklanması ile ilişkilendirilmiştir. Yüklü HNT numunesi için TGA analizine bakıldığında 100°C sıcaklıkta bir bozunmanın başladığı, 300°C sıcaklığa kadar devam ettiği görülmektedir. Bu bozunma sıcaklığı arasında bir % 4.87'lik kütle kaybı meydana gelmiştir. Termal analizin devamında 300°C sıcaklıkta yeni bir bozunmanın başladığı, bunun da 500°C sıcaklığa kadar devam ettiği ve bu bozunma esnasındaki toplam kütle kaybının da %10.36 olduğu görülmektedir. Son olarak 500°C sıcaklıkta bozunma başladığı ve 650°C sıcaklığa kadar devam ettiği görülmüştür. Son bozunma esnasındaki toplam kütle kaybı %18.02 olmuştur. Ayrıca yüklü ve yüksüz HNT TGA termogramlarının eğiliminin çok benzer olduğu

gözlemlenebilir ve yüklü HNT'nin bozunması, inhibitörün erken bozunmasından etkilenmez, bu da referans HNT'nin inhibitör için mükemmel bir rezervuar olduğunu gösterir [80,81].



Şekil 4.17 Kalsine 1 HNT, BTA ve BTA@Kalsine 1 HNT'ye ait TGA termogramı

Şekil 4.17'de yüklü Kalsine 1 HNT numunesi için TGA termogramı incelendiğinde ilk kütle kaybı 100°C'de %0.69 kütle kaybı ölçülmüş ve numunede bulunan suyun veya nemin tamamen buharlaşmasından kaynaklanması ile ilişkilendirilmiştir. Yüklü Kalsine 1 HNT numunesi için TGA analizine bakıldığında 100°C sıcaklıkta bir bozunmanın başladığı, 300°C sıcaklığa kadar devam ettiği görülmektedir. Bu bozunma sıcaklığı arasında bir % 4.20'lik kütle kaybı meydana gelmiştir. Termal analizin devamında 300°C sıcaklıkta yeni bir bozunmanın başladığı, bunun da 500°C sıcaklığa kadar devam ettiği ve bu bozunma esnasındaki toplam kütle kaybının da %7.72 olduğu görülmektedir. Son olarak 500°C sıcaklıkta bozunma başladığı ve 650°C sıcaklığa kadar devam ettiği görülmüştür. Son bozunma esnasındaki toplam kütle kaybı %16.61 olmuştur. Ayrıca yüklü ve yüksüz Kalsine 1 HNT TGA termogramının eğiliminin çok benzer olduğu gözlemlenebilir ve yüklü HNT'nin bozunması, inhibitörün erken bozunmasından etkilenmez, bu da Kalsine 1 HNT'nin inhibitör için mükemmel bir rezervuar olduğunu gösterir [81].

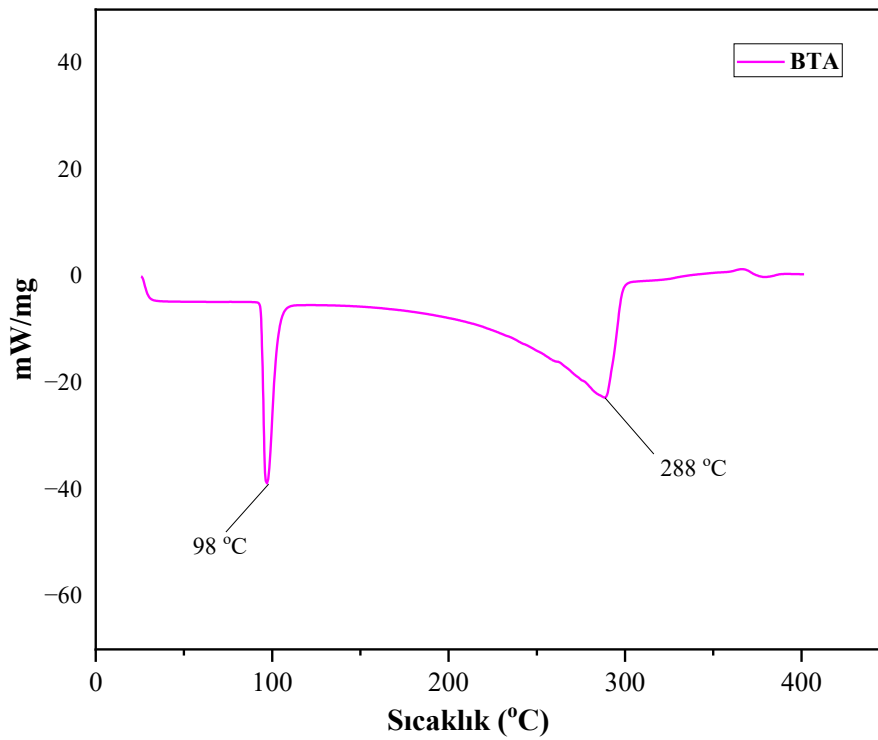


Şekil 4.18 Kalsine 2 HNT, BTA ve BTA@Kalsine 2 HNT'ye ait TGA termogramı

Şekil 4.18'de yüklü Kalsine 2 HNT numunesi için TGA termogramı incelendiğinde ilk kütle kaybı 100°C'de %0.80 kütle kaybı ölçülmüş ve numunede bulunan suyun veya nemin tamamen buharlaşmasından kaynaklanması ile ilişkilendirilmiştir. Yüklü Kalsine 2 HNT numunesi için TGA analizine bakıldığında 100°C sıcaklıkta bir bozunmanın başladığı, 300°C sıcaklığa kadar devam ettiği görülmektedir. Bu bozunma sıcaklığı arasında bir % 3.78'lik kütle kaybı meydana gelmiştir. Termal analizin devamında 300°C sıcaklıkta yeni bir bozunmanın başladığı, bunun da 500°C sıcaklığa kadar devam ettiği ve bu bozunma esnasındaki toplam kütle kaybının da %7.62 olduğu görülmektedir. Son olarak 500°C sıcaklıkta bozunma başladığı ve 650°C sıcaklığa kadar devam ettiği görülmüştür. Son bozunma esnasındaki toplam kütle kaybı %15.8 olmuştur. Ayrıca yüklü ve yüksüz Kalsine 2 HNT TGA termogramının eğiliminin çok benzer olduğu gözlemlenebilir ve yüklü HNT'nin bozunması, inhibitörün erken bozunmasından etkilenmez, bu da Kalsine 2 HNT'nin inhibitör için mükemmel bir rezervuar olduğunu gösterir [81].

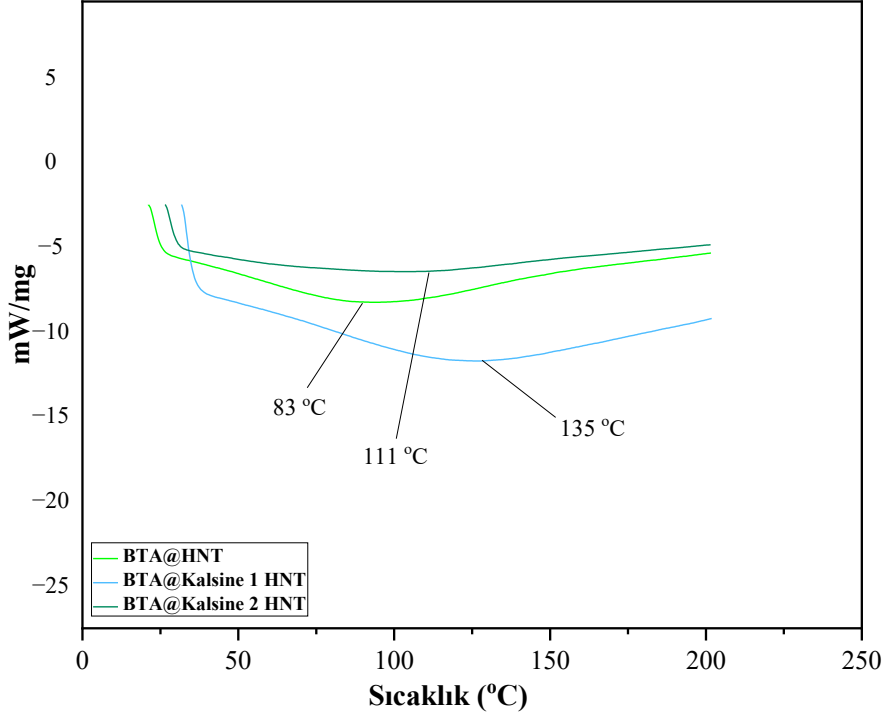
Tablo 4.7 BTA yüklenmiş olan Halloysit Nanodepoların Termoanalitik Sonuçları

Sıcaklık (°C) - %Kütle Kaybı							
Örnek	100°C	200 °C	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C	650 °C
Referans HNT	1.31	4.03	5.24	6.45	10.2	15.1	15.5
Kalsine 1 HNT	1.09	2.68	3.00	3.32	6.40	11.8	12.7
Kalsine 2 HNT	1.04	2.78	3.09	3.39	6.46	11.9	12.8
BTA	-	3.80	97.4	98.3	98.3	98.3	98.3
BTA@HNT	0.86	3.16	4.87	6.59	10.4	15.9	18.0
BTA@Kalsine 1 HNT	0.69	3.01	4.20	5.17	7.72	14.2	16.6
BTA@Kalsine 2 HNT	0.80	2.73	3.78	4.82	7.62	13.7	15.8



Şekil 4.19 BTA'ya ait DSC termogramı

BTA'ya ait DSC termogramı incelediğinde ilk endotermik geçiş inhibitöre ait erime sıcaklığı 98.29°C olarak bulunmuştur. BTA'ya ait ~288 °C'de geçiş gözlenmiş ve bozunma piki olarak düşünülmüştür.

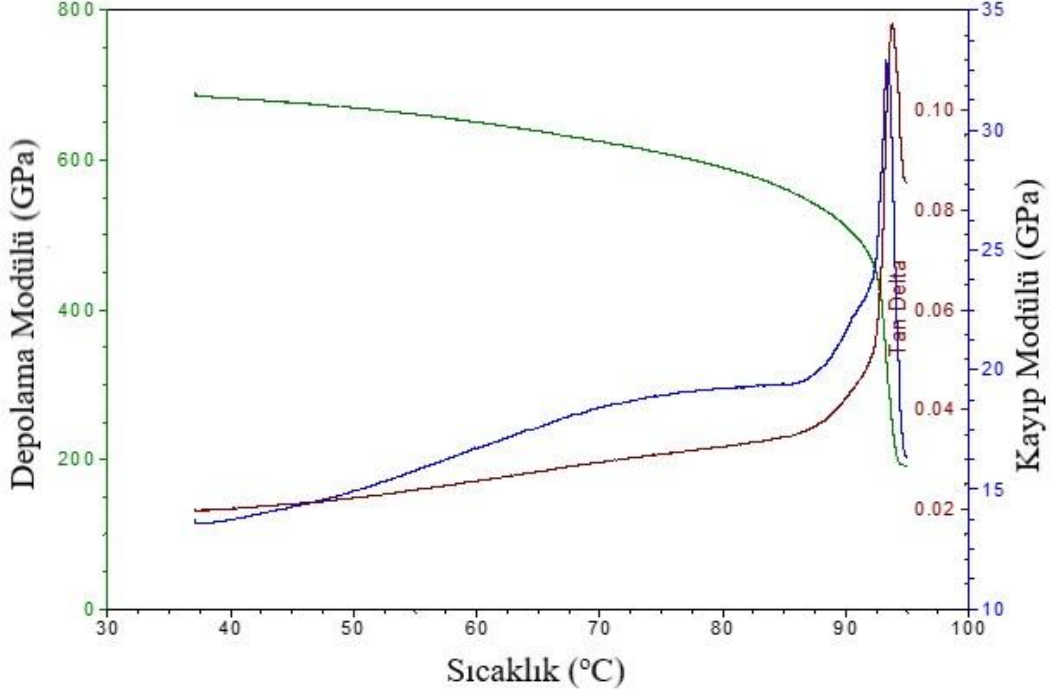


Şekil 4.20 BTA@HNT, BTA@Kalsine 1 HNT ve BTA@Kalsine 2 HNT'ye ait DSC termogramı

BTA@HNT'ye ait DSC termogramı incelendiğinde ilk endotermik geçiş 83.64 °C olarak bulunmuştur. BTA@Kalsine 1 HNT'ye ait DSC termogramı incelendiğinde ilk endotermik geçiş 135.27 °C olarak bulunmuştur. BTA@Kalsine 2 HNT'ye ait DSC termogramı incelendiğinde ise ilk endotermik geçiş 111.67 °C olarak bulunmuştur.

4.3.3. BTA yüklenmiş olan Halloysit Nanotüp ve BTA yüklü Kalsine Edilmiş olan Halloysit Nanotüp'lerin Dinamik Mekanik Analizi

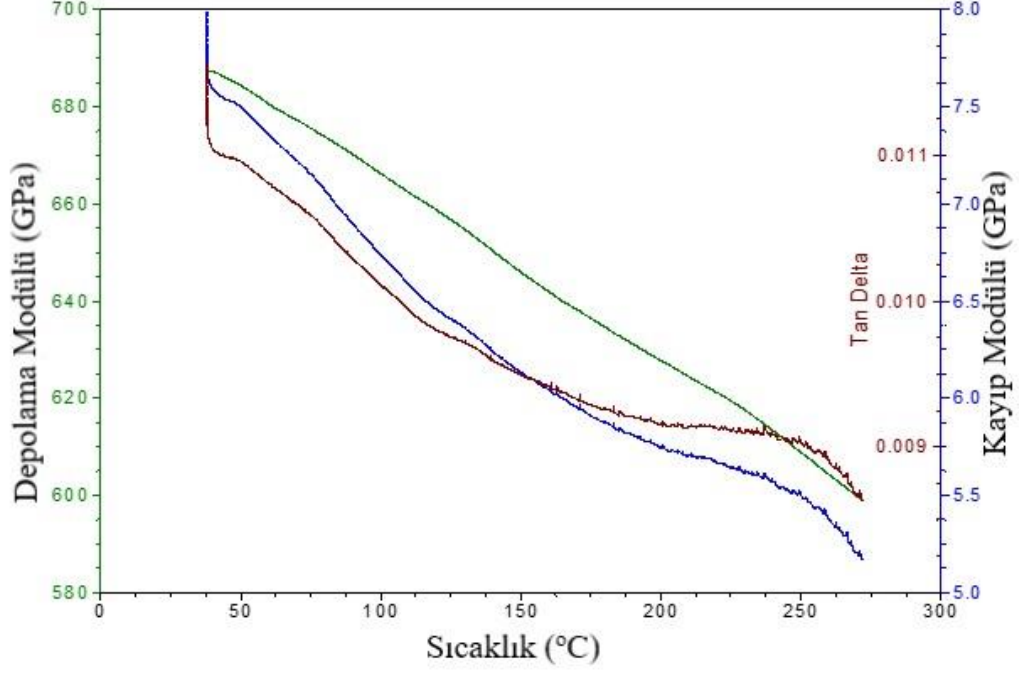
Dinamik Mekanik Analiz (DMA) ile BTA yüklenmiş olan Halloysit nanotüp ve BTA yüklü kalsine edilen halloysit nanotüplerin ısı geçişleri hakkında sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuçlar bize malzemenin dinamik mekanik yapısı hakkında bilgi vermektedir.



Şekil 4.21 BTA 'ya ait Sıcaklık-Depolama Modülü (SM) Eğrisi, Sıcaklık-Kayıp Modülü (LM) Eğrisi ve Sıcaklık-Tan δ Eğrisi

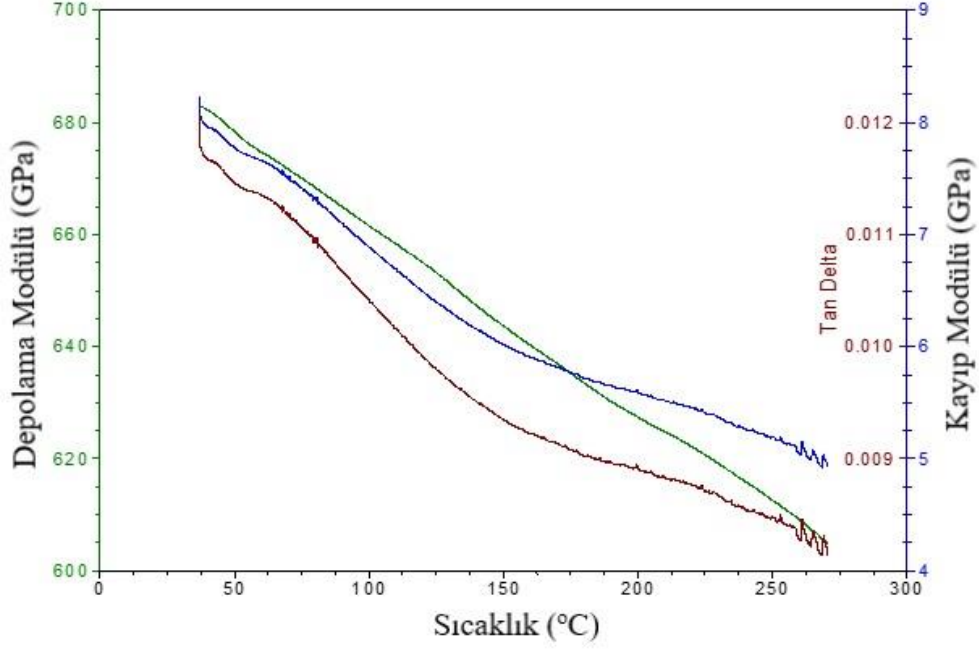
BTA'ya ait Depolama Modülü eğrisine göre önemli ısıl geçişlere baktığımızda erime sıcaklığı 92°C olarak izlenmiştir. BTA'ya ait sıcaklık-kayıp modül (LM) eğrisi değerlendirildiğinde ısıl geçişleri pikler aracılığıyla takip edilmiştir. Kayıp modülde; BTA için 70 °C civarında ilk zayıf geçişler görülmüştür. Ayrıca sıcaklığın artması ile Kayıp Modülü değerinin arttığı gözlenmiştir.

BTA'ya Sıcaklık-Tan δ eğrisi incelendiğinde Kayıp faktörü yani tan δ -Sıcaklık eğrileri değişim trendi kayıp modülüs ile yaklaşık olarak aynı eğilim göstermektedir. Kayıp faktör değeri arayüz uyumluluğu ile önemli bir ilişkiye sahiptir.



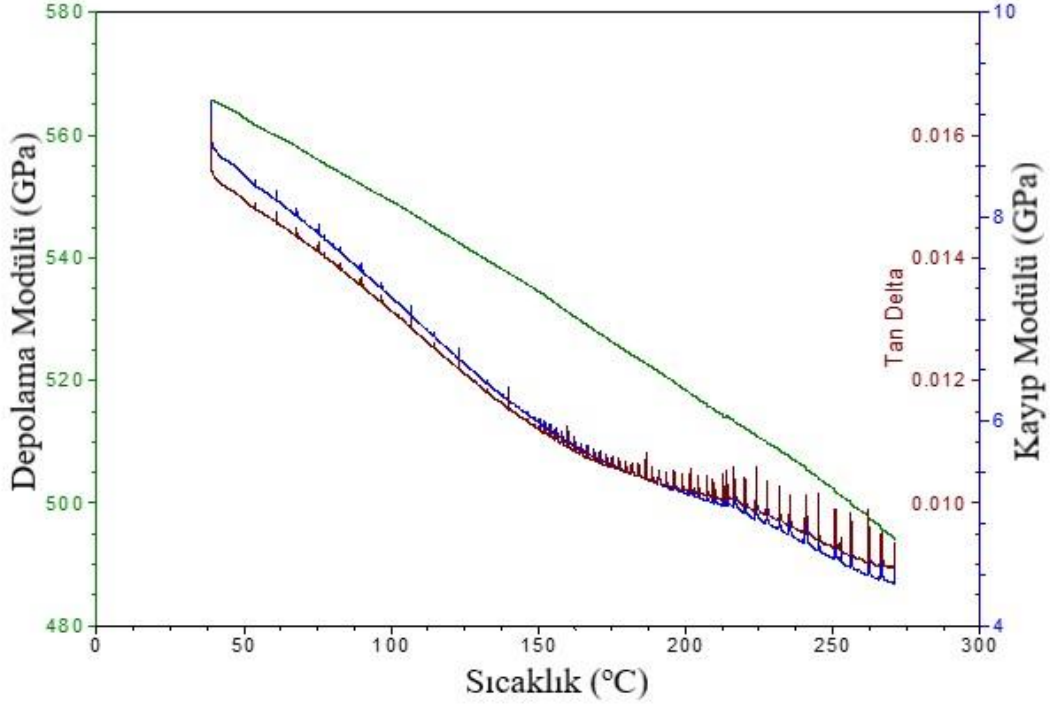
Şekil 4.22 BTA yüklü HNT'ye ait Sıcaklık-Depolama Modülü (SM) Eğrisi, Sıcaklık-Kayıp Modülü (LM) Eğrisi ve Sıcaklık-Tan δ Eğrisi

BTA yüklenmiş olan Halloysit'lere ait Depolama Modülü eğrisine göre önemli ısıl geçişlere baktığımızda BTA@HNT için su çıkışı 84 °C, BTA@Kalsine 1 HNT su çıkışı 135 °C ve BTA@Kalsine 2 HNT için su çıkışı 131°C olarak izlenmiştir. BTA yüklü Halloysit'lere ait sıcaklık- kayıp modül (LM) eğrisi değerlendirildiğinde ısıl geçişleri pikler aracılığıyla takip edilmiştir. Kayıp modülde; BTA@HNT için 40 °C civarında, Kalsinasyona uğraşmış HNT örnekleri için ise yaklaşık 42°C' de ilk zayıf geçişler görülmüştür. Ayrıca sıcaklığın artması ile Kayıp Modülü değerinin azaldığı gözlenmiştir.



Şekil 4.23 BTA yüklü Kalsine 1 HNT'ye ait Sıcaklık-Depolama Modülü (SM) Eğrisi, Sıcaklık-Kayıp Modülü (LM) Eğrisi ve Sıcaklık -Tan δ Eğrisi

BTA yüklü Halloysit'lere ait Sıcaklık-Tan δ eğrisi incelendiğinde Kayıp faktörü yani tan δ -Sıcaklık eğrileri değişim trendi kayıp modülüs ile yaklaşık olarak aynı eğilim göstermektedir. Kayıp faktör değeri arayüz uyumluluğu ile önemli bir ilişkiye sahiptir.

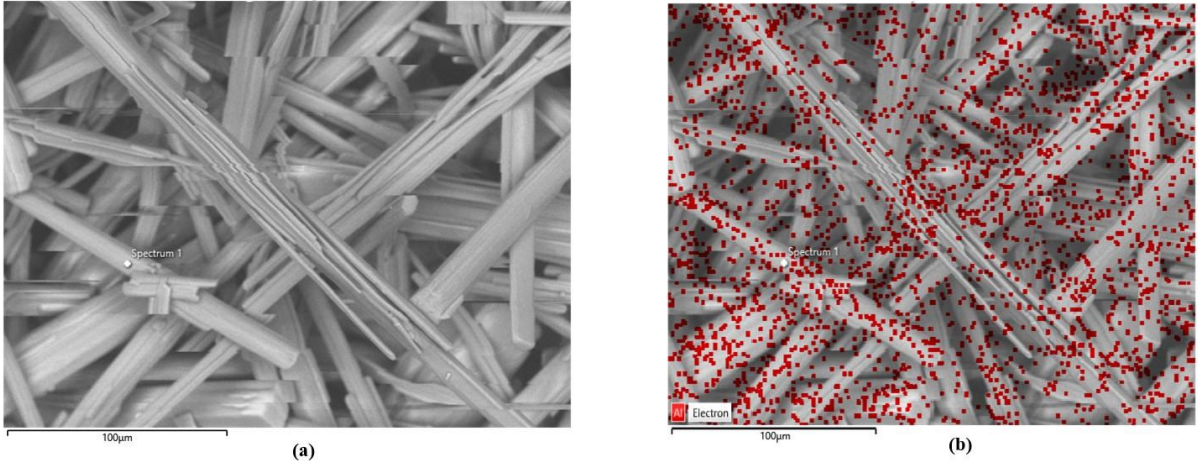


Şekil 4.24 BTA yüklü Kalsine 2 HNT'ye ait Sıcaklık-Depolama Modülü (SM) Eğrisi, Sıcaklık-Kayıp Modülü (LM) Eğrisi ve Sıcaklık-Tan δ Eğrisi

DSC analizi ile malzemenin ısı kapasitesi, faz değişimleri gibi termal özellikleri üzerinde odaklanılmış olup, DMA analizi ile ise malzemenin mekanik davranışı incelenmiştir. Elastik modül, viskoelastik davranış gibi mekanik özellikler değerlendirilmiştir. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) ile Dinamik Mekanik (DMA) analizleri sonrasında gözlemlenen ısı geçişler incelendiğinde analiz sonuçlarının birbirini doğruladığı atfedilmiştir.

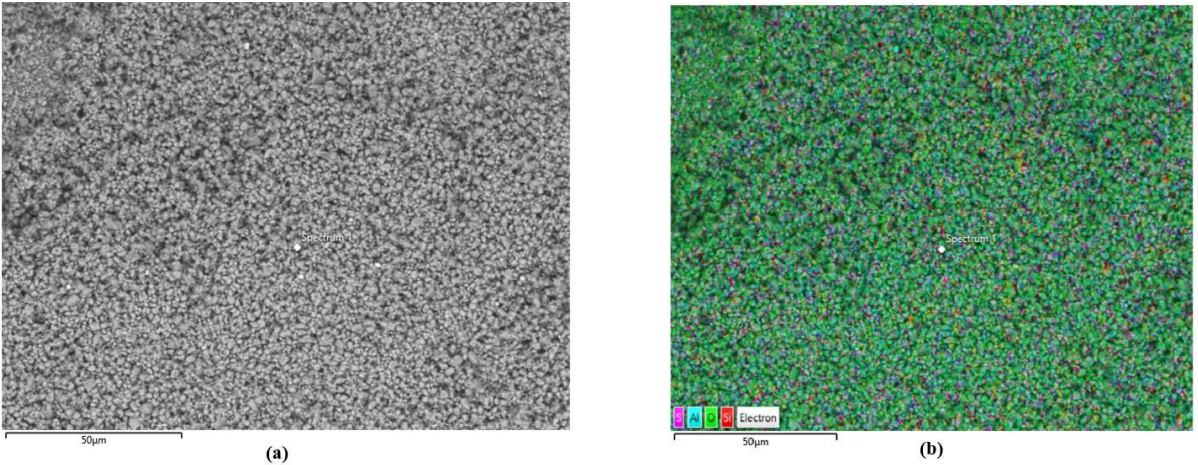
4.3.4. BTA yüklenmiş olan Referans Halloysit Nanotüp ve BTA yüklü Kalsine Edilmiş olan Halloysit Nanotüp'lerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX) Analizi

BTA yüklenmiş olan Referans Halloysit Nanotüp ve BTA yüklü Kalsine Edilmiş olan Halloysit Nanotüp'lerin morfolojik yapısını belirlemek için SEM-EDX analizi yapılmıştır. Şekil 4.25' de SEM-EDX görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.25 (a) BTA inhibitörüne ait Elektron Görüntüsü (b) BTA inhibitörüne nanotüpe ait EDX Katmanlı Görüntüsü

BTA inhibitörüne ait SEM-EDX spektrumu incelendiğinde kristal bir yapısı olduğu görülmüştür.

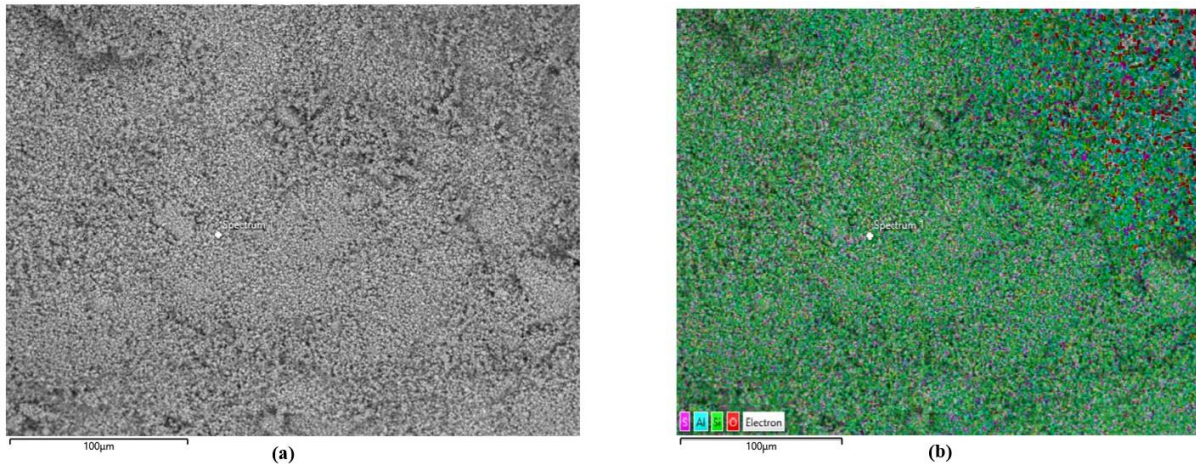


Şekil 4.26 (a) BTA@HNT nanotüpüne ait Elektron Görüntüsü (b) BTA@HNT nanotüpüne ait EDX Katmanlı Görüntüsü

BTA yüklenmiş olan Referans Halloysit nanotübe ait SEM-EDX spektrumu incelendiğinde ağırlıkça % 47.32 Oksijen, % 24.64 Alüminyum, % 24.53 Silisyum ve az miktarda diğer elementler görülmüştür. BTA yüklenmiş ve yüklenmemiş halloysit nanotübü karşılaştırdığımızda çok farklılık olmadığı görülmüştür. Bu da inhibitörün halloysit nanotüp içine depolandığının bir göstergesi olmuştur [82]. Tablo 4.8’de SEM-EDX verileri verilmiştir.

Tablo 4.8 BTA@HNT nanotübe ait SEM-EDX verileri

Element	%Ağırlık	% Atomik
O	47.32	61.03
Al	24.64	18.84
Si	24.53	18.02
P	0.85	0.560
S	1.010	0.650
K	0.340	0.180
Fe	0.750	0.280
Mg	0.420	0.350
Ca	0.140	0.070

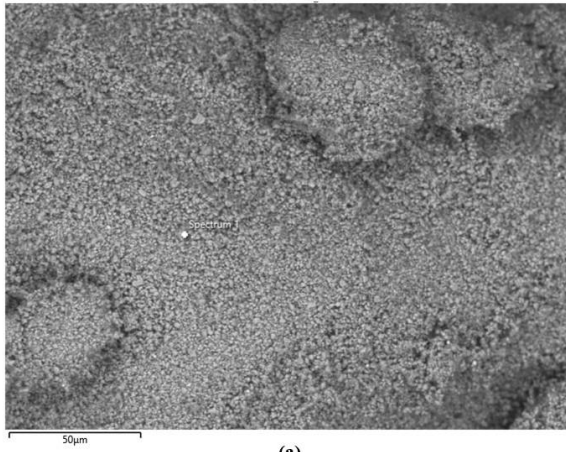


Şekil 4.27 (a) BTA@Kalsine 1 HNT nanotübe ait Elektron Görüntüsü (b) BTA@Kalsine 1 HNT nanotübe ait EDX Katmanlı Görüntüsü

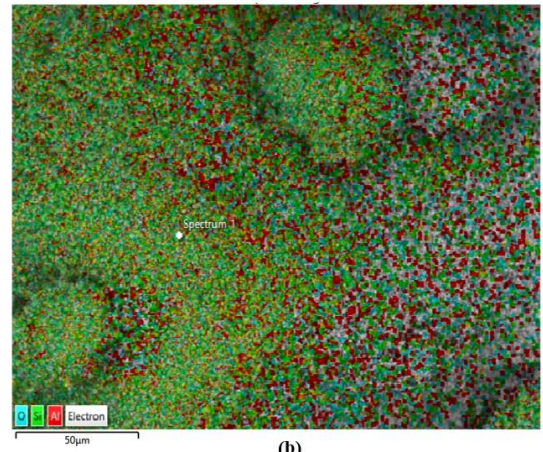
BTA yüklenmiş olan Kalsine 1 (Hızlı Soğuma) Halloysit nanotübe ait SEM-EDX spektrumu incelendiğinde ağırlıkça %47.76 Oksijen, %24.81 Alüminyum, % 24.37 Silisyum ve az miktarda diğer elementler görülmüştür. BTA yüklenmiş ve yüklenmemiş kalsine 1 halloysit nanotübü karşılaştırdığımızda çok farklılık olmadığı görülmüştür. Bu da inhibitörün halloysit nanotüp içine depolandığının bir göstergesi olmuştur. Tablo 4.9'da SEM-EDX verileri verilmiştir.

Tablo 4.9 BTA@Kalsine 1 HNT nanotübe ait SEM-EDX Verileri

Element	%Ağırlık	% Atomik
O	47.76	61.48
Al	24.81	18.94
Si	24.37	17.87
S	0.970	0.620
P	0.860	0.570
K	0.390	0.210
Fe	0.840	0.310



(a)



(b)

Şekil 4.28 (a) BTA@Kalsine 2 HNT nanotübe ait Elektron Görüntüsü (b) BTA@Kalsine 2 HNT nanotübe ait EDX Katmanlı Görüntüsü

BTA yüklenmiş olan Kalsine 2 (Yavaş Soğuma) Halloysit nanotübe ait SEM-EDX spektrumu incelendiğinde ağırlıkça %47.48 Oksijen, %24.30 Silisyum, % 24.84 Alüminyum ve az miktarda diğer elementler görülmüştür. Tablo 4.10'da SEM-EDX verileri verilmiştir.

Tablo 4.10 BTA yüklenmiş olan Kalsine 2 Halloysit nanotüp SEM-EDX Verileri

Element	%Ağırlık	% Atomik
O	47.48	61.31
Si	24.30	17.87
Al	24.84	19.01
S	1.010	0.650
P	0.790	0.530

Fe	1.300	0.480
K	0.280	0.150

4.3.5. BTA yüklenmiş olan Referans Halloysit Nanotüp ve BTA yüklü Kalsine Edilmiş olan Halloysit Nanotüp'lerin Yüzey Alanı ve Gözenek Boyutu (BET) Analizi

Yüzey alanı analizi, bir malzemenin yüzey alanının ölçülmesini ve karakterizasyonunu ifade eder. Bir maddenin yüzey alanı, çeşitli bilimsel ve endüstriyel uygulamalarda kritik bir parametredir çünkü malzemenin reaktivitesini, adsorpsiyon kapasitesini ve diğer özelliklerini etkiler. Yüzey alanı analizi için kullanılan farklı teknik ve yöntemler olup, yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biri Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemidir. BET yöntemi, malzemelerin, özellikle gözenekli katıların spesifik yüzey alanını belirlemek için yaygın olarak kullanılır. Gaz moleküllerinin bir malzemenin yüzeyine adsorpsiyonuna dayanır. Adsorplanan gaz miktarı yüzey alanıyla ilişkilidir. BET denklemi, spesifik yüzey alanını belirlemek için gaz adsorpsiyon izotermilerinden elde edilen deneysel verilere uymak için kullanılır. Yüzey alanı analizi genellikle nitrojen gibi gazların adsorbat olarak kullanılmasını içerir. Sabit sıcaklıkta adsorbe edilen gaz miktarı ile basınç arasındaki ilişkiyi tanımlayan adsorpsiyon izotermi, yüzey alanı hesaplamaları için çok önemlidir.

Bu tez kapsamında Halloysit nanotüp içine BTA inhibitörünün yüklenmesini gözlemlemek için BET analizi yapılmıştır.

Tablo 4.11 Yüklü ve yüksüz halloysit nanotüpler için BJH yüzey alanı, BJH ortalama gözenek çapı ve BHJ gözenek hacmi verileri

Örnek	BJH BET Yüzey Alanı (m ² /g)	BJH ortalama gözenek çapı (nm)	BJH gözenek hacmi (cc/g)
Halloysit	72.93	3.440	0.271
Kalsine 1 Halloysit	80.41	3.460	0.295
Kalsine 2 Halloysit	70.44	3.120	0.274
HNT@BTA	77.34	3.650	0.230
Kalsine 1 HNT &BTA	71.60	3.290	0.248
Kalsine 2 HNT&BTA	68.01	3.450	0.247

Tablo 4.12 Yüklü ve yüksüz halloysit nanotüpler için DH yüzey alanı, DH ortalama gözenek çapı ve DH gözenek hacmi verileri

Örnek	DH BET Yüzey Alanı (m ² /g)	DH ortalama gözenek çapı (nm)	BJH gözenek hacmi (cc/g)
Halloysit	74,36	3.435	0.262
Kalsine 1 Halloysit	81.73	3.456	0.286
Kalsine 2 Halloysit	71.34	3.124	0.265
HNT@BTA	78.74	3.646	0.223
Kalsine 1 HNT &BTA	72.84	3.285	0.241
Kalsine 2 HNT&BTA	69.15	3.451	0.239

Halloysit nanotüplerinin BET yüzey alanları, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon ölçümüyle değerlendirildi. Gözenek hacmi sonuçları incelendiğinde kalsinasyon işleminin gözenek hacmini arttırdığı gözlenmiştir. Kalsine 1 (Hızlı Soğuma) HNT ve Kalsine 2 (Yavaş Soğuma) HNT sonuçları karşılaştırıldığında ise hızlı bir şekilde soğumaya bırakılan halloysit nanotüplerin gözenek hacmi ve gözenek çapının arttığı gözlenmiştir.

Ayrıca yüklü halloysit nanotüplerin gözenek hacimlerinin yüksüz olanlara göre daha düşük olduğu gözlenmiştir. Bu durum da BTA inhibitörünün Halloysit nanotüp içine yüklenmesi ile ilişkilendirilmiştir [82, 80]. Ayrıca Kalsine 1 (Hızlı Soğuma) gösteren halloysit nanotübe BTA inhibitörünün yükleme işleminin verimi diğerlerine göre daha iyi olduğu gözlenmiştir.

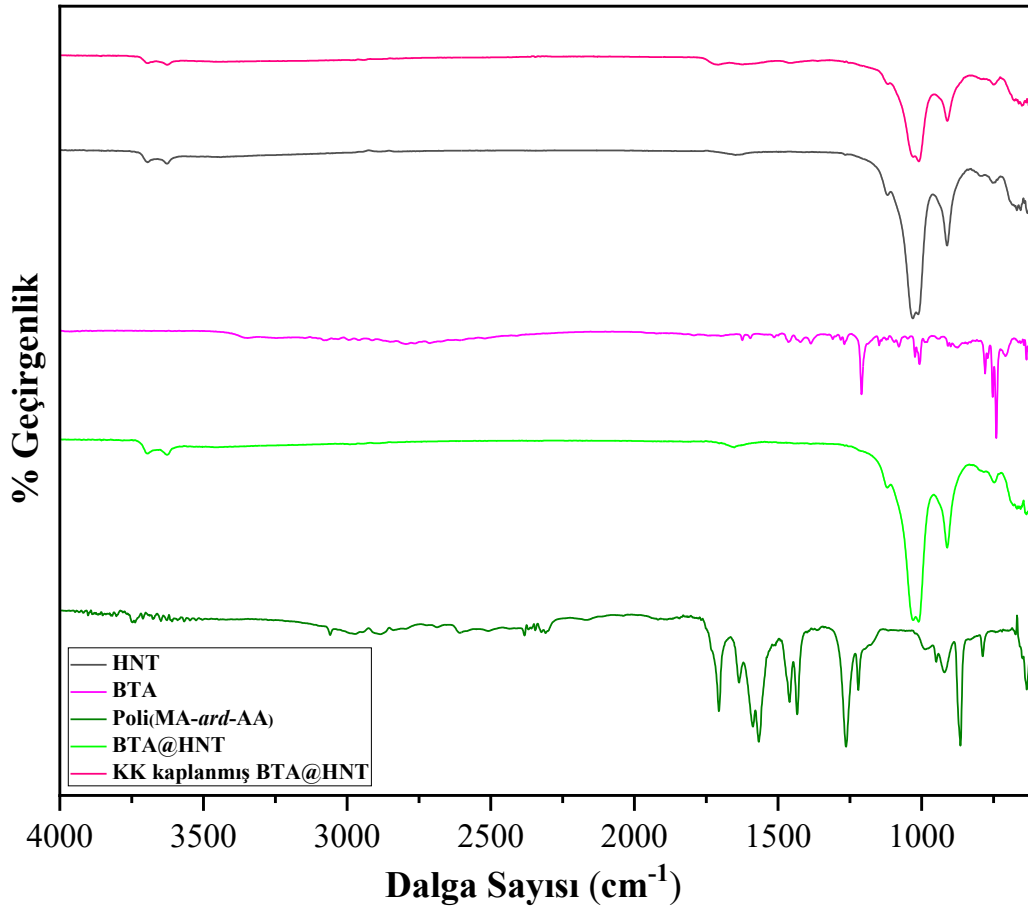
4.4. Benzotriazol Yüklü Halloysit Nanodepoların Poli(maleik anhidrit-*ard*-akrilik asit) [Poli(MA-*ard*-AA)] Kopolimeri ile Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Tez kapsamında Katman Katman birleştirme metodunda kullanılmak üzere sentezlenmiş olan Poli(maleik anhidrit-*ard*-akrilik asit) kopolimeri ile çalışmaya özgünlük katılmıştır. Ayrıca nanotüplerden antikorozyon olan inhibitörlerin sızıntısının engellenmesi ve pH gibi tetikleyici bir etki ile uzun süreli bir iyileşme yapılması hedeflenmiştir.

4.4.1. Benzotriazol Yüklü Halloysit Nanodepoların Poli(maleik anhidrit-*ard*-akrilik asit) [Poli(MA-*ard*-AA)] Kopolimeri ile Hazırlanmasına Ait Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektroskopisi Analizleri

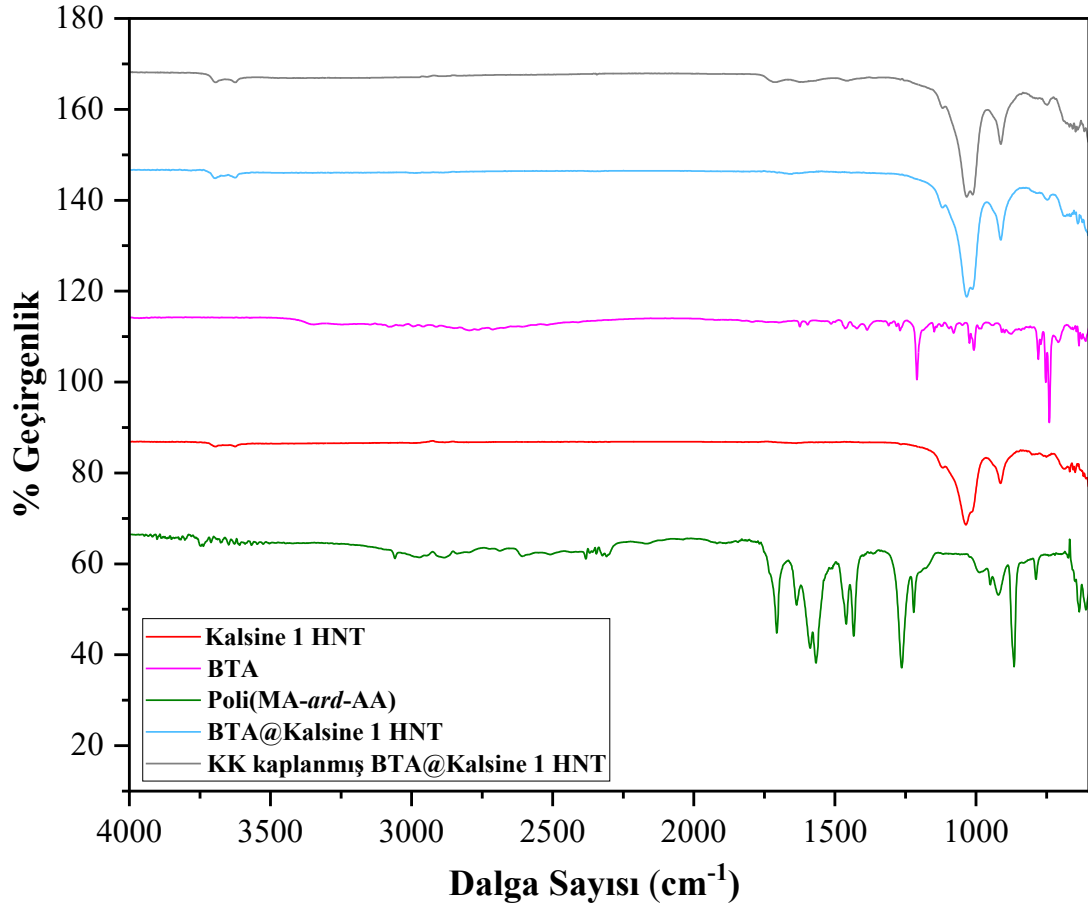
BTA inhibitörü yüklü Halloysit nanodepoların Poli(maleik anhidrit-*ard*-akrilik asit) kopolimeri ile kaplanması sonucunda molekül yapısının aydınlatılmasında FTIR spektroskopisi kullanılmıştır. KK kaplanmış BTA@HNT nanotüplerine ait FTIR spektroskopisi incelenirken literatürde yer alan frekans aralığına karşılık absorpsiyon

değerlerini içeren Infrared tabloları ile karşılaştırma yapılmıştır. FTIR spektrumları Şekil 4.29'da verilmektedir.



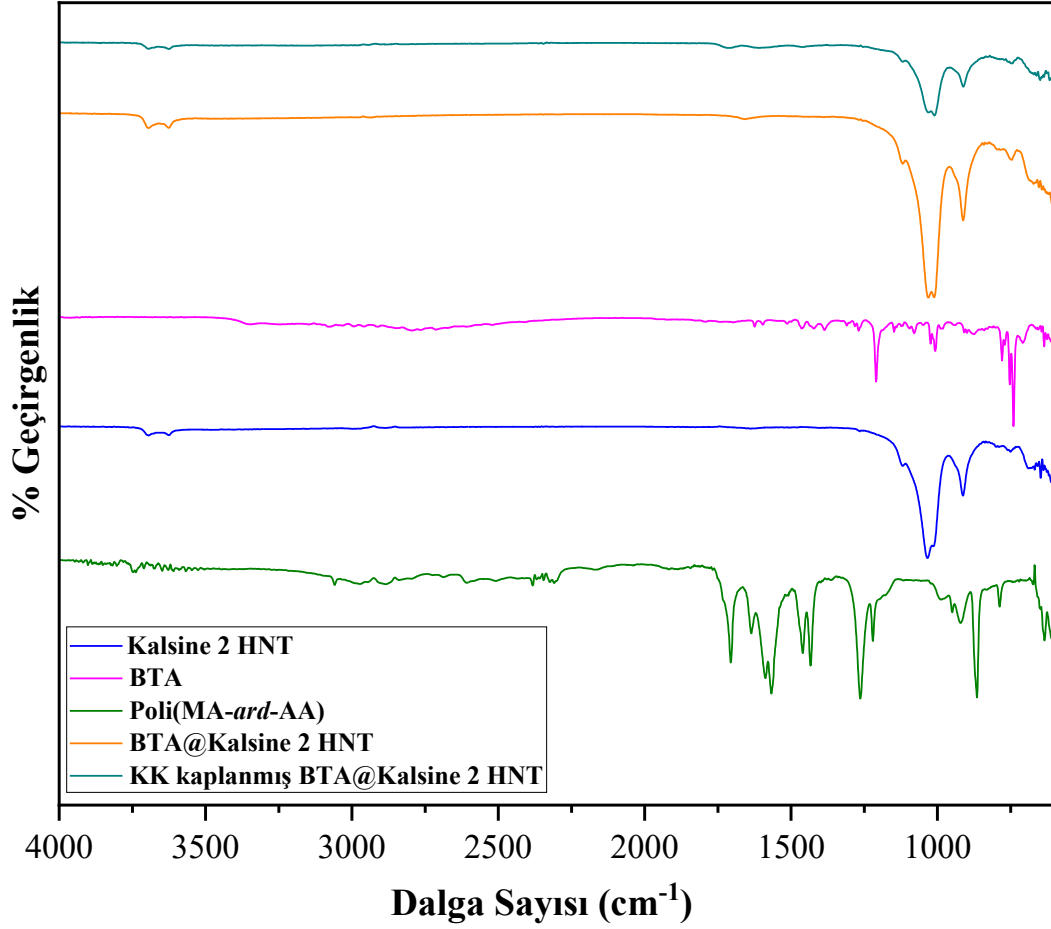
Şekil 4.29 KK kaplanmış BTA@HNT'ye ait FTIR spektrumu

KK kaplanmış BTA@HNT'ye ait FTIR spektrumunda; 3677 cm⁻¹ ve 3610 cm⁻¹ 'de Al-OH absorpsiyonuna ait halloysitin iç yüzey hidroksil gruplarının (-OH) gerilmesi iki karakteristik titreşim bandı şeklinde gözlenmiştir. 651 cm⁻¹ ve 746 cm⁻¹ gözlenen pikler Halloysit Nanotüp (HNT) için düzlem içi Si-O-Si ve Al-O-Si gerilmeleri olarak açıklanmaktadır. 908 cm⁻¹ ve 1014 cm⁻¹ de Halloysit nanotüpe ait karakteristik tepe noktaları görülmüştür. 908 cm⁻¹ de Halloysitin iç Al-OH gruplarının O-H deformasyon piki olarak gözlenmiştir. Poli(maleik anhidrit-ard-akrilik asit) kopolimerinin karakteristik zirvesi ise 3211 cm⁻¹'de tespit edilen -OH'dir. -CH₂ (metilen) protonları için alifatik bir C-H gerilmesi 2938 cm⁻¹'de, CH₂ deformasyonu 1440 cm⁻¹'de, asimetrik -CH₃ deformasyonu 1449 cm⁻¹'de görülmüştür. Titreşim bulguları benzotriazol yüklü halloysit nanodepolerin Poli(maleik anhidrit-ard-akrilik asit) kopolimeri sentezini doğrulamıştır [72]. Poli (maleik anhidrit-ard-akrilik asit) kopolimeri için başka bir karakteristik tepe noktası ise 3046 cm⁻¹ de görülen -OH gerilmesidir.



Şekil 4.30 KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT'ye ait FTIR spektrumu

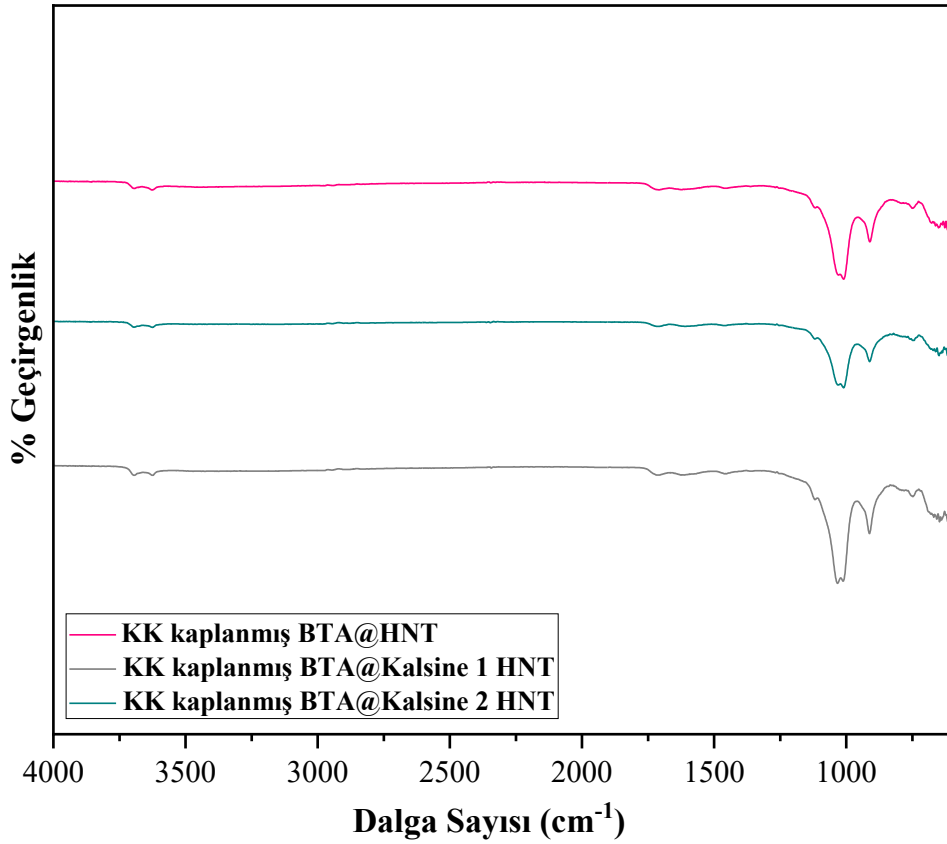
KK kaplanmış BTA@HNT'ye ait FTIR spektrumunda; 3686 cm^{-1} ve 3613 cm^{-1} 'de Al-OH absorpsiyonuna ait halloysitin iç yüzey hidroksil gruplarının (-OH) gerilmesi iki karakteristik titreşim bandı şeklinde gözlenmiştir. 647 cm^{-1} ve 748 cm^{-1} gözlenen pikler Halloysit Nanotüp (HNT) için düzlem içi Si-O-Si ve Al-O-Si gerilmeleri olarak açıklanmaktadır. 910 cm^{-1} ve 1027 cm^{-1} de Halloysit nanotüpe ait karakteristik tepe noktaları görülmüştür. 910 cm^{-1} de Halloysitin iç Al-OH gruplarının O-H deformasyon piki olarak gözlenmiştir. Poli(maleik anhidrit-ard-akrilik asit) kopolimerinin karakteristik zirvesi ise 3045 cm^{-1} 'de tespit edilen -OH'dir. -CH₂ (metilen) protonları için alifatik bir C-H gerilmesi 2939 cm^{-1} 'de, -CH₂ deformasyonu 1440 cm^{-1} 'de, asimetric -CH₃ deformasyonu 1553 cm^{-1} 'de görülmüştür. Titreşim bulguları benzotriazol yüklü halloysit nanodepoların Poli(maleik anhidrit-ard-akrilik asit) kopolimeri sentezini doğrulamıştır [72]. Poli(maleik anhidrit-ard-akrilik asit) kopolimeri için başka bir karakteristik tepe noktası ise 3043 cm^{-1} de görülen -OH gerilmesidir.



Şekil 4.31 KK kaplanmış BTA@Kalsine 2 HNT'ye ait FTIR spektrumu

KK kaplanmış BTA@Kalsine 2 HNT'ye ait FTIR spektrumunda; 3695 cm^{-1} ve 3619 cm^{-1} 'de Al-OH absorpsiyonuna ait haloysitin iç yüzey hidroksil gruplarının (-OH) gerilmesi iki karakteristik titreşim bandı şeklinde gözlenmiştir. 649 cm^{-1} ve 743 cm^{-1} gözlenen pikler Haloysit Nanotüp (HNT) için düzlem içi Si-O-Si ve Al-O-Si gerilmeleri olarak açıklanmaktadır. 911 cm^{-1} ve 1031 cm^{-1} de Haloysit nanotüpe ait karakteristik tepe noktaları görülmüştür. 911 cm^{-1} de Haloysitin iç Al-OH gruplarının O-H deformasyon piki olarak gözlenmiştir. Poli(maleik anhidrit-ard-akrilik asit) kopolimerinin karakteristik zirvesi ise 2971 cm^{-1} 'de tespit edilen -OH'dir. -CH₂ (metilen) protonları için alifatik bir C-H gerilmesi 2942 cm^{-1} 'de, CH₂ deformasyonu 1358 cm^{-1} 'de, asimetric CH₃ deformasyonu 1447 cm^{-1} 'de görülmüştür. Titreşim bulguları benzotriazol yüklü haloysit nanodepolerin Poli(maleik anhidrit-ard-akrilik asit) kopolimeri sentezini doğrulamıştır [72]. Poli (maleik anhidrit-ard-akrilik asit) kopolimeri için başka bir karakteristik tepe noktası ise 3018 cm^{-1} de görülen -OH gerilmesidir.

Şekil 4.32’ de ise KK kaplanmış BTA@HNT, KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT ve KK kaplanmış BTA@Kalsine 2 HNT’ye ait karşılaştırmalı FTIR spektrumu verilmiştir.

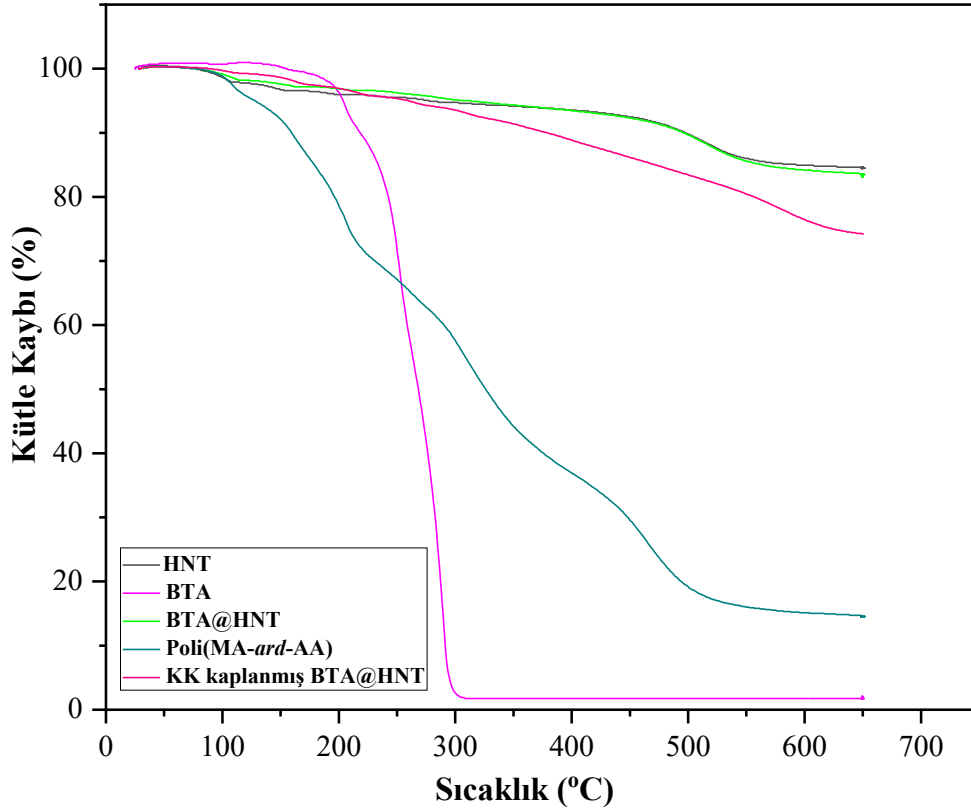


Şekil 4.32 KK kaplanmış BTA@HNT, KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT ve KK kaplanmış BTA@Kalsine 2 HNT’ ye ait karşılaştırmalı FTIR spektrumu

4.4.2. Benzotriazol Yüklü Halloysit Nanodepoların Poli(maleik anhidrit-ard-akrilik asit) [Poli(MA-ard-AA)] Kopolimeri ile Hazırlanmasına Ait Termal Gravimetrik (TGA) Analizi

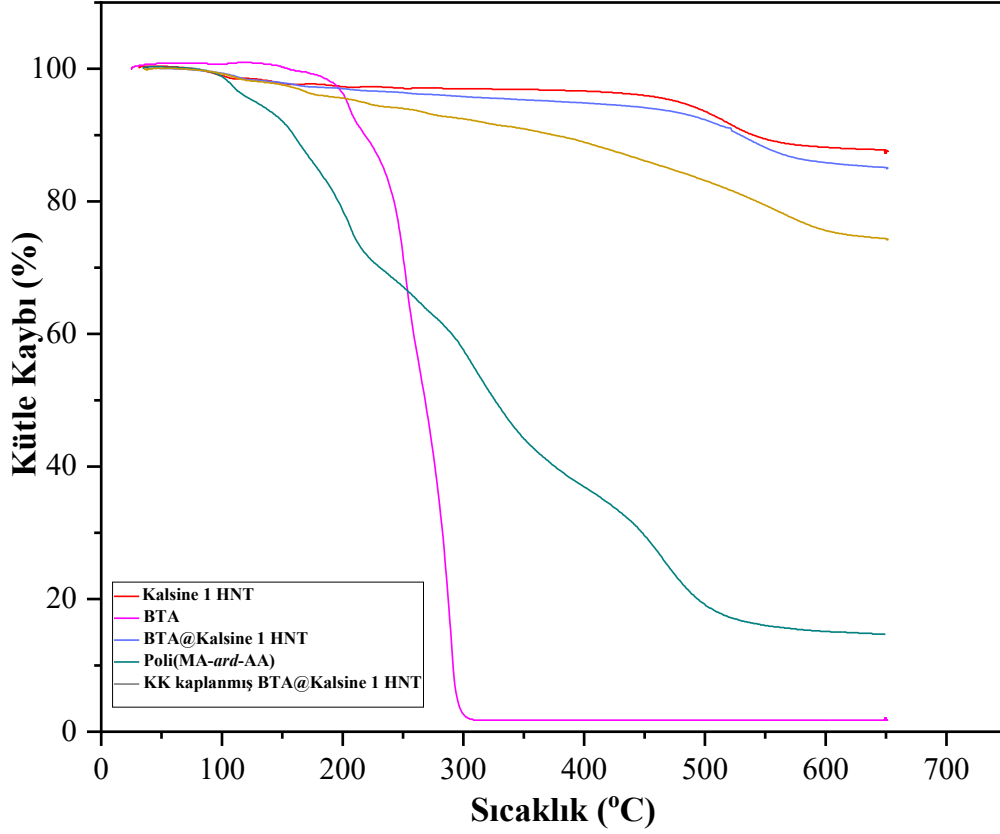
BTA yüklü Halloysit Nanotüp ile kalsine edilmiş olan Halloysit nanotüplerin Poli(maleik anhidrit-ard-akrilik asit) kopolimeri ile kaplanması sonucunda meydana gelen kütle kaybının belirlenmesi için Termal Gravimetrik Analiz (TGA) gerçekleştirilmiştir. Bu analizde ölçülen bozunma sıcaklıkları maddenin yapısına ve molekül ağırlığına bağlı olarak değişmektedir.

TGA eğrileri incelendiği zaman; KK kaplanmış BTA@HNT nanotüpün kalan ağırlığının kütlece %69.93, KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT nanotüpün % 69.72 ve KK kaplanmış BTA@Kalsine 2 HNT nanotüpün ise kalan ağırlığının kütlece %70.36 olduğu görülmüştür.



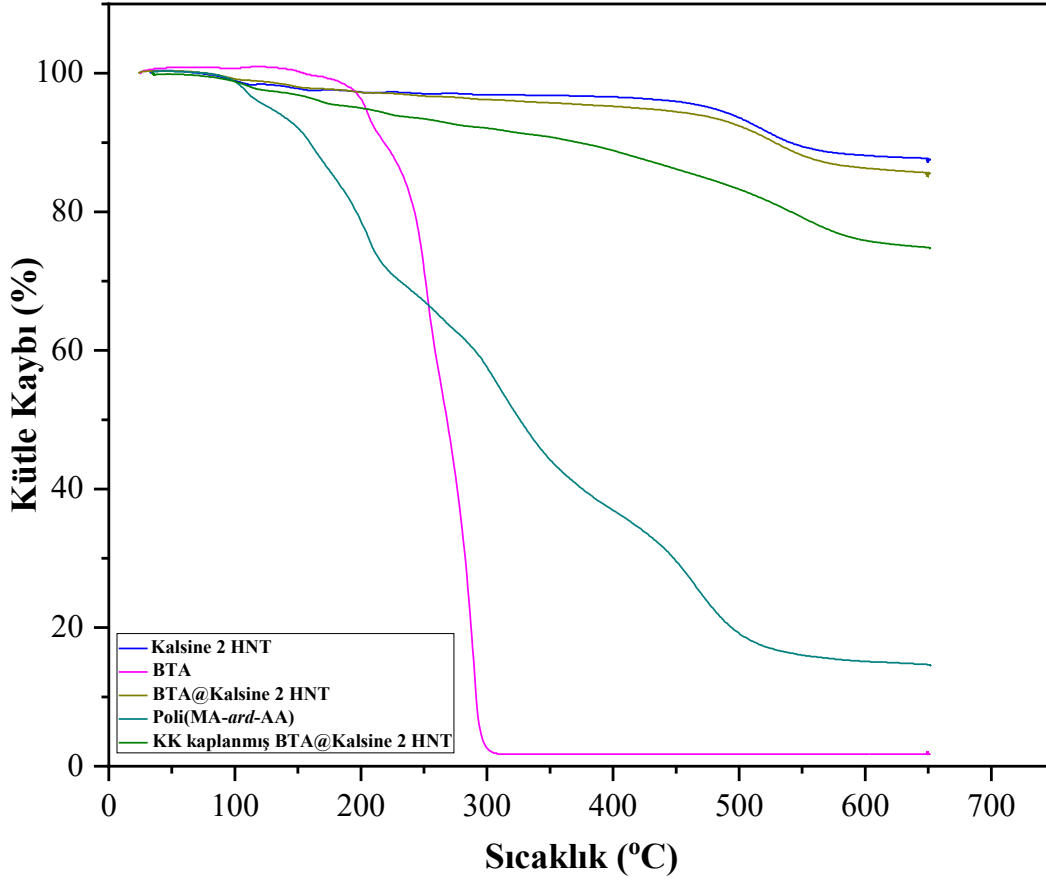
Şekil 4.33 KK kaplanmış BTA@HNT'ye ait TGA termogramı

KK kaplanmış BTA@HNT numunesi için TGA termogramı incelendiğinde ilk kütle kaybı 100°C'de %0.32 kütle kaybı ölçülmüş ve numunede bulunan suyun veya nemin tamamen buharlaşmasından kaynaklanması ile ilişkilendirilmiştir. Ayrıca 100°C sıcaklıkta bir bozunmanın başladığı, 300°C sıcaklığa kadar devam ettiği görülmektedir. Bu bozunma sıcaklığı arasında bir % 6.48'lik kütle kaybı meydana gelmiştir. Termal analizinin devamında 300°C sıcaklıkta yeni bir bozunmanın başladığı, bunun da 500°C sıcaklığa kadar devam ettiği ve bu bozunma esnasındaki toplam kütle kaybının da %16.61 olduğu görülmektedir. Son olarak 500°C sıcaklıkta bozunma başladığı ve 650°C sıcaklığa kadar devam ettiği görülmüştür. Son bozunma esnasındaki toplam kütle kaybı %30.07 olmuştur.



Şekil 4.34 KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT'ye ait TGA termogramı

KK kaplanmış @Kalsine 1 HNT nanotüpü için TGA termogramı incelendiğinde ilk kütle kaybı 100°C'de %0,74 kütle kaybı ölçülmüş ve numunede bulunan suyun veya nemin tamamen buharlaşmasından kaynaklanması ile ilişkilendirilmiştir. Ayrıca 100°C sıcaklıkta bir bozunmanın başladığı, 300°C sıcaklığa kadar devam ettiği görülmektedir. Bu bozunma sıcaklığı arasında bir % 7.59'luk kütle kaybı meydana gelmiştir. Termal analizin devamında 300°C sıcaklıkta yeni bir bozunmanın başladığı, bunun da 500°C sıcaklığa kadar devam ettiği ve bu bozunma esnasındaki toplam kütle kaybının da %16.89 olduğu görülmektedir. Son olarak 500°C sıcaklıkta bozunma başladığı ve 650°C sıcaklığa kadar devam ettiği görülmüştür. Son bozunma esnasındaki toplam kütle kaybı %30.28 olmuştur.



Şekil 4.35 KK kaplanmış BTA@Kalsine 2 HNT'ye ait TGA termogramı

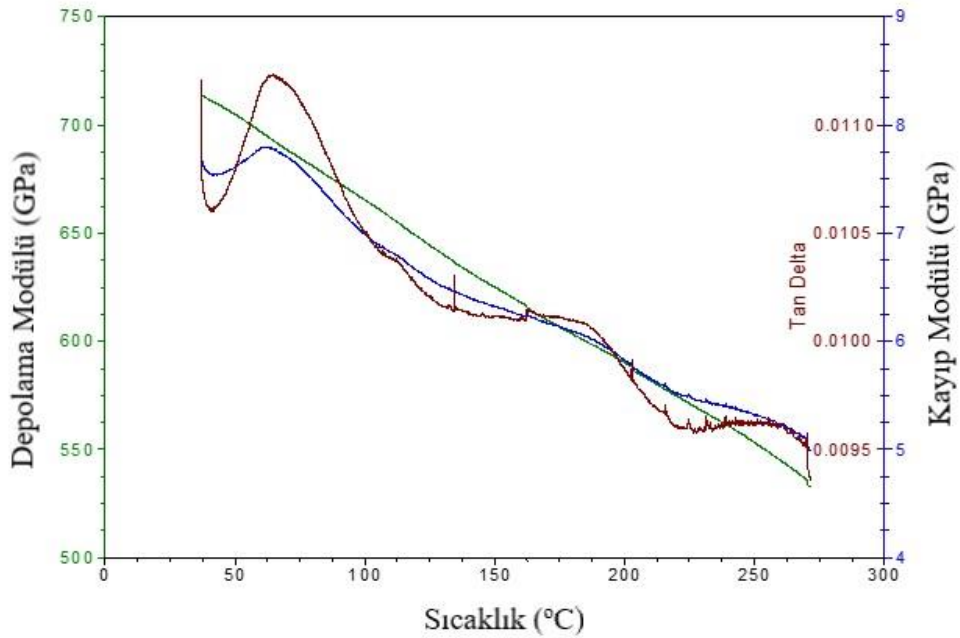
KK kaplanmış BTA@Kalsine 2 HNT nanotüpü için TGA termogramı incelendiğinde ilk kütle kaybı 100°C'de %1.24 kütle kaybı ölçülmüş ve numunede bulunan suyun veya nemin tamamen buharlaşmasından kaynaklanması ile ilişkilendirilmiştir. Ayrıca 100°C sıcaklıkta bir bozunmanın başladığı, 300°C sıcaklığa kadar devam ettiği görülmektedir. Bu bozunma sıcaklığı arasında bir % 7.91'lik kütle kaybı meydana gelmiştir. Termal analizinin devamında 300°C sıcaklıkta yeni bir bozunmanın başladığı, bunun da 500°C sıcaklığa kadar devam ettiği ve bu bozunma esnasındaki toplam kütle kaybının da %16.8 olduğu görülmektedir. Son olarak 500°C sıcaklıkta bozunma başladığı ve 650°C sıcaklığa kadar devam ettiği görülmüştür. Son bozunma esnasındaki toplam kütle kaybı %29.6 olmuştur.

Tablo 4.13 Benzotriazol Yüklü Halloysit Nanodepoların Poli(maleik anhidrit-*ard*-akrilik asit) Kopolimeri Sentezine Ait Termoanalitik Sonuçları

Sıcaklık (°C) - %Kütle Kaybı							
Örnek	100°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C	650°C
KK kaplanmış BTA@HNT	0.32	3.04	6.48	11.2	16.6	23.6	30.1
KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT	0.74	4.42	7.59	11.1	16.9	24.5	30.3
KK kaplanmış BTA@Kalsine 2 HNT	1.24	5.04	7.91	11.2	16.8	24.1	29.6

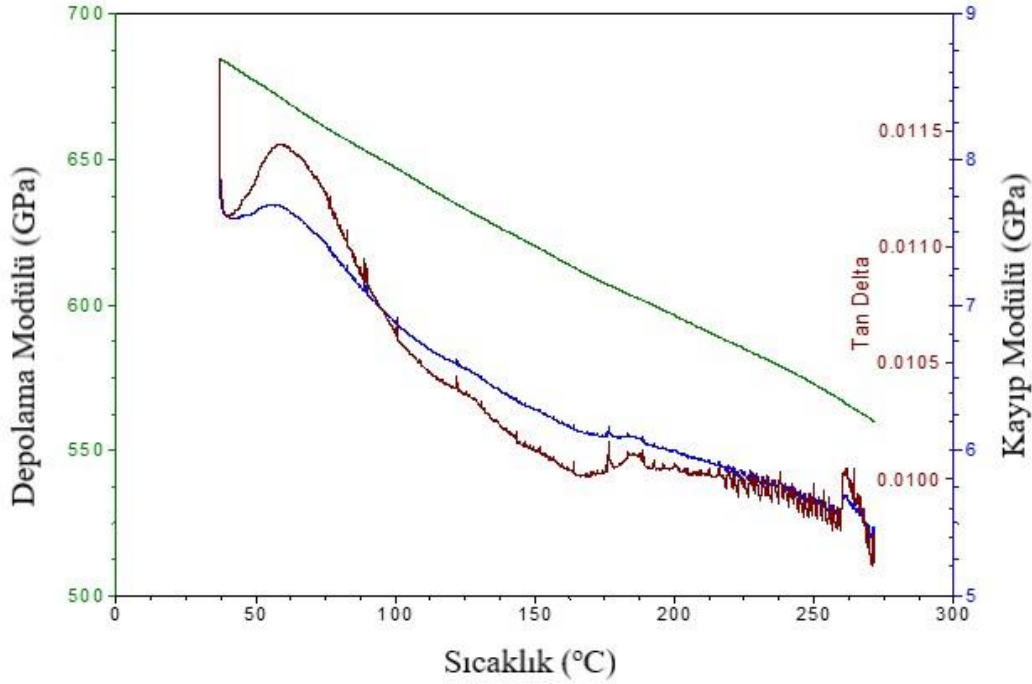
4.4.3. Benzotriazol Yüklü Halloysit Nanodepoların Poli(maleik anhidrit-*ard*-akrilik asit) [Poli(MA-*ard*-AA)] Kopolimeri ile Hazırlanmasına Ait Dinamik Mekanik Analizi

Dinamik Mekanik Analiz (DMA) ile Benzotriazol Yüklü Halloysit Nanodepoların Poli(maleik anhidrit-*ard*-akrilik asit) [Poli(MA-*ard*-AA)] kopolimeri ile kaplanmasına ait nanodepoların camsı geçiş sıcaklığı ve ısıl geçişleri hakkında sonuçlar elde edilmiştir.



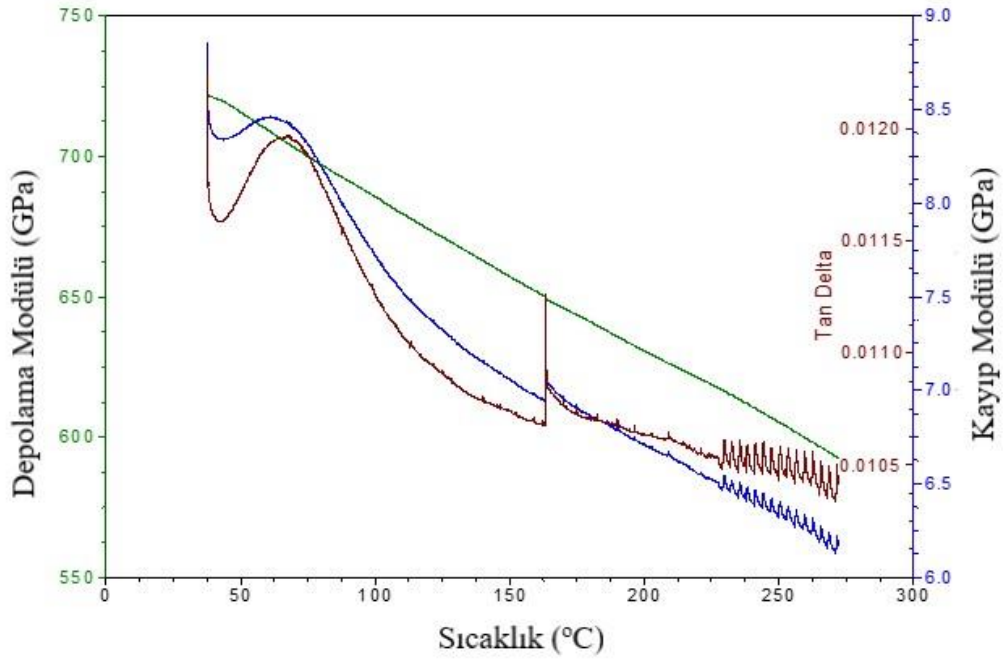
Şekil 4.36 KK kaplanmış BTA@HNT'ye ait Sıcaklık-Depolama Modülü (SM) Eğrisi, Sıcaklık-Kayıp Modülü (LM) Eğrisi ve Sıcaklık-Tan δ Eğrisi

Benzotriazol yüklü halloysit nanodepoların Poli(maleik anhidrit-*ard*-akrilik asit) kopolimeri sentezine ait depolama modülü eğrisine göre önemli ısıl geçişlere baktığımızda KK kaplanmış BTA@HNT için Tg sıcaklığı 116°C civarında, KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT için Tg sıcaklığı 120°C civarında ve KK kaplanmış BTA@Kalsine 2 HNT için Tg sıcaklığı 117°C olarak izlenmiştir.



Şekil 4.37 KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT'ye ait Sıcaklık-Depolama Modülü (SM) Eğrisi, Sıcaklık-Kayıp Modülü (LM) Eğrisi ve Sıcaklık-Tan δ Eğrisi

Numunelere ait sıcaklık- kayıp modül (LM) eğrisi değerlendirildiğinde ısıl geçişleri pikler aracılığıyla takip edilmiştir. Kayıp modülde; KK kaplanmış BTA@HNT için 70°C civarında, KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT ve KK kaplanmış BTA@Kalsine 2 HNT örnekleri için ise yaklaşık 68°C' de ilk zayıf geçişler görülmüştür.



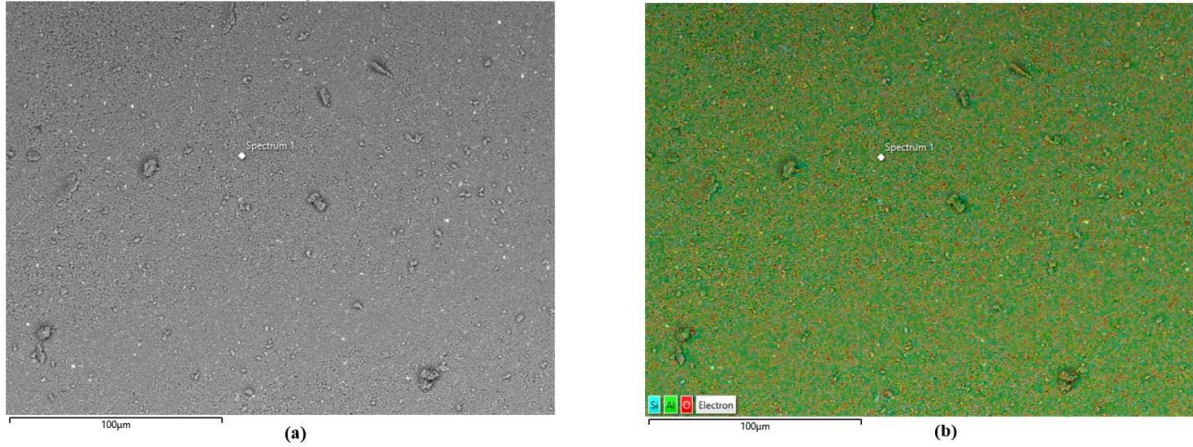
Şekil 4.38 KK kaplanmış BTA@Kalsine 2 HNT'ye ait Sıcaklık-Depolama Modülü (SM) Eğrisi, Sıcaklık-Kayıp Modülü (LM) Eğrisi ve Sıcaklık-Tan δ Eğrisi

Poli(maleik anhidrit-*ard*-akrilik asit) kopolimerinin varlığı ile KK kaplanmış BTA@HNT'ye ait; camsı geçiş sıcaklığı 116°C de, KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT ve KK kaplanmış BTA@Kalsine 2 HNT için ise camsı geçiş sıcaklıkları 120°C ve 117°C de geniş pik göz önüne alınarak belirlenmiştir. Ayrıca sıcaklığın artması ile Kayıp Modülü değerinin azaldığı gözlenmiştir.

Benzotriazol yüklü Halloysit nanodepolarmın Poli(maleik anhidrit-*ard*-akrilik asit) kopolimeri ile kaplanmasına ait Sıcaklık-Tan δ eğrisi incelendiğinde kayıp faktörü yani tan δ -Sıcaklık eğrileri değişim trendi kayıp modülüs ile yaklaşık olarak aynı eğilim göstermektedir. Kayıp faktör değeri arayüz uyumluluğu ile önemli bir ilişkiye sahiptir. Yapısal değişimlerden fazlaca etkilenmesinden kaynaklı genellikle camsı geçiş sıcaklığının bulunmasında kullanılmaktadır. Camsı geçişler ve dinamik mekanik analizler incelendiğinde kopolimer ile kaplamanın başarılı bir şekilde yapıldığı görülmüştür.

4.4.4. Benzotriazol Yüklü Halloysit Nanodepoların Poli(maleik anhidrit-*ard*-akrilik asit) [Poli(MA-*ard*-AA)] Kopolimeri ile Hazırlanmasına Ait Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX) Analizi

Benzotriazol yüklü Halloysit nanodepoların Poli(maleik anhidrit-*ard*-akrilik asit) kopolimeri sentezinin morfolojik yapısını belirlemek için SEM-EDX analizi yapılmıştır. Şekil 4.39’ da SEM-EDX görüntüleri verilmiştir.

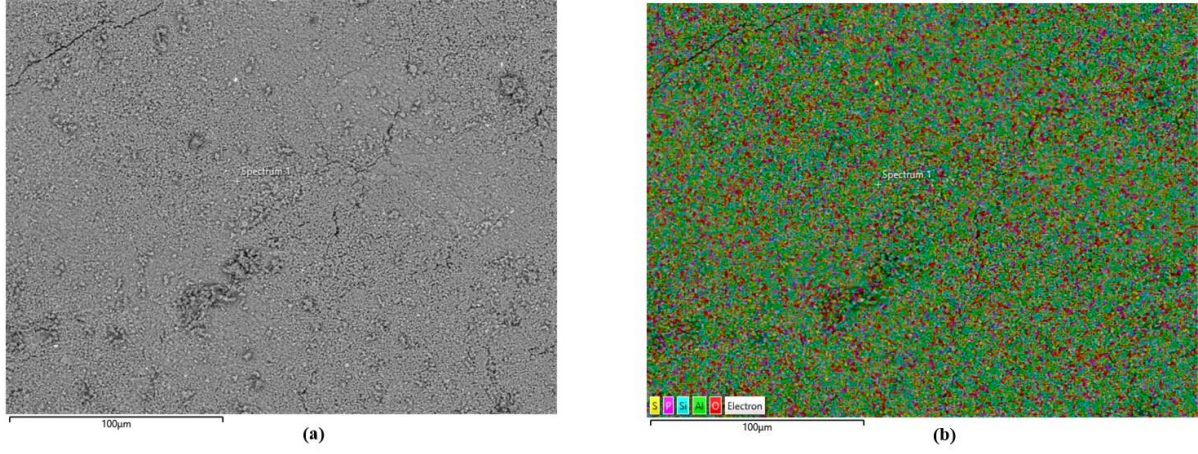


Şekil 4.39 (a) KK kaplanmış BTA@HNT’ye ait Elektron Görüntüsü (b) KK kaplanmış BTA@HNT’ye ait EDX Katmanlı Görüntüsü

KK kaplanmış BTA@HNT’ye ait SEM-EDX spektrumu incelendiğinde ağırlıkça %43.44 Oksijen, %26.79 Alüminyum, % 28.16 Silisyum ve az miktarda diğer elementler görülmüştür. Tablo 4.13’de SEM-EDX verileri verilmiştir.

Tablo 4.14 KK kaplanmış BTA@HNT’ye ait SEM-EDX Verileri

Element	% Ağırlık	% Atomik
O	43.44	57.05
Al	26.79	20.86
Si	28.16	21.07
S	0.850	0.560
P	0.450	0.310
K	0.300	0.160

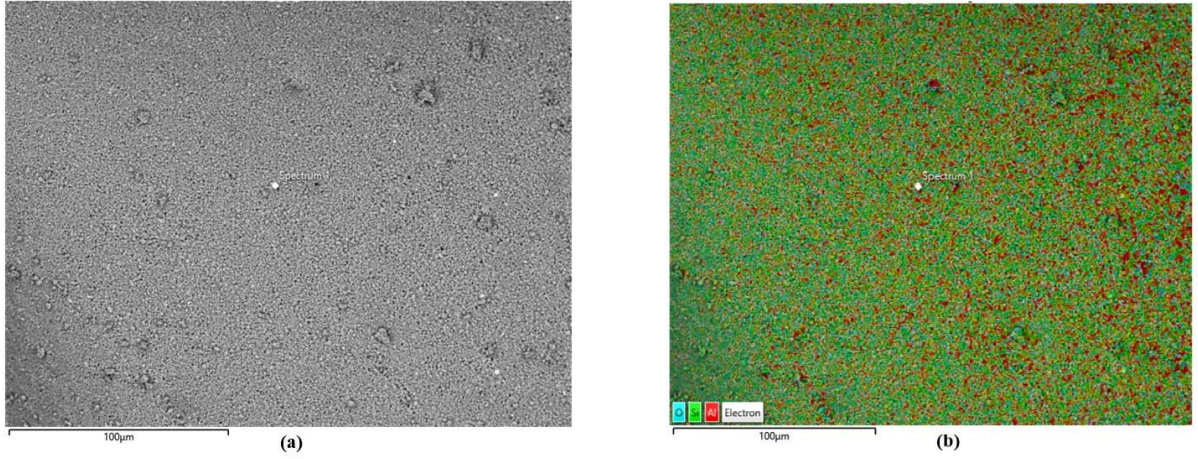


Şekil 4.40 (a) KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT'ye ait Elektron Görüntüsü (b) KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT'ye ait EDX Katmanlı Görüntüsü

KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT'ye SEM-EDX spektrumu incelendiğinde ağırlıkça %48.66 Oksijen, %24.21 Alüminyum, %25.24 Silisyum ve az miktarda diğer elementler görülmüştür. Tablo 4.14'de SEM-EDX verileri verilmiştir.

Tablo 4.15 KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT'ye ait SEM-EDX Verileri

Element	% Ağırlık	% Atomik
O	48.66	62.10
Al	24.21	18.32
Si	25.24	18.35
P	0.870	0.570
S	1.030	0.650



Şekil 4.41 (a) KK kaplanmış BTA@Kalsine 2 HNT'ye ait Elektron Görüntüsü (b) KK kaplanmış BTA@Kalsine 2 HNT'ye ait EDX Katmanlı Görüntüsü

KK kaplanmış BTA@Kalsine 2 HNT'ye ait SEM-EDX spektrumu incelendiğinde ağırlıkça %43.53 Oksijen, %26.66 Alüminyum, % 28.50 Silisyum ve az miktarda diğer elementler görülmüştür. Tablo 4.15'de SEM-EDX verileri verilmiştir.

Tablo 4.16 KK kaplanmış BTA@Kalsine 2 HNT'ye ait SEM-EDX Verileri

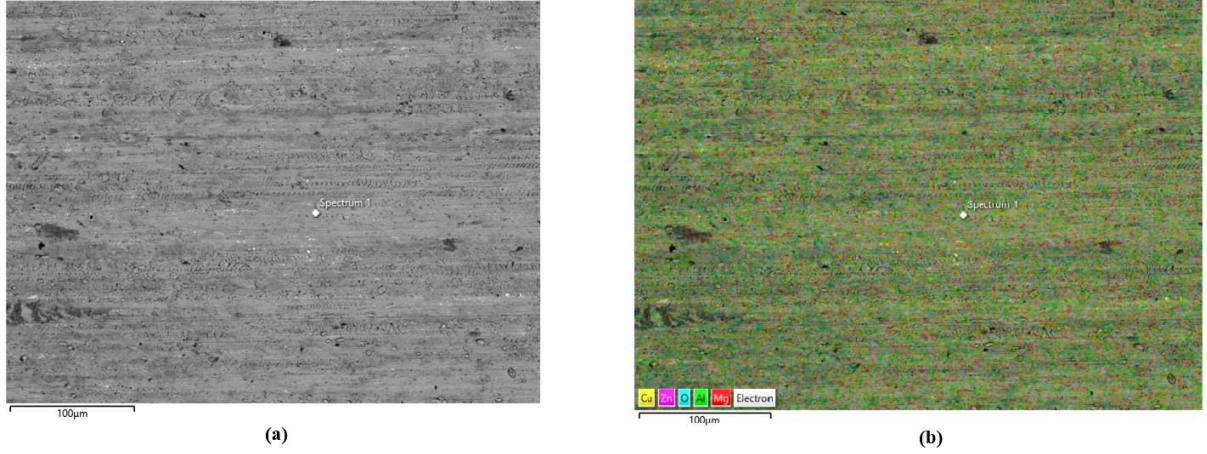
Element	% Ağırlık	% Atomik
O	43.53	57.10
Al	26.66	20.74
Si	28.50	21.29
P	0.700	0.480
S	0.610	0.400

4.5. Alüminyum 7075 Malzemesinin Korozyonu Öncesi ve Sonrası Analizleri

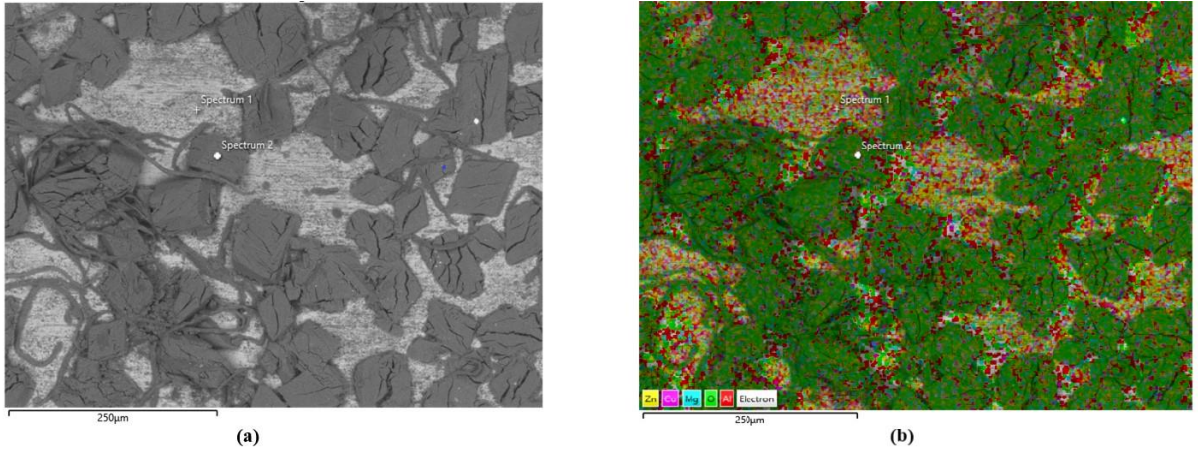
Alüminyum 7075 alaşımı, genellikle yüksek mukavemet ve hafif ağırlığı nedeniyle havacılık, uzay endüstrisi, otomotiv ve savunma gibi uygulamalarda kullanılan bir alaşımdır. Alüminyum 7075 alaşımı, doğal olarak korozyona karşı direnç gösterse de, belirli koşullar altında korozyona uğrayabilir. Özellikle tuzlu suya, asitlere ve diğer agresif ortamlara maruz kaldığında, bu alaşımın korozyon direnci azalabilir. Bu durumda, koruyucu önlemler almak ve uygun işlemler uygulamak önemlidir. Bu tez kapsamında Al 7075 alaşımı nitrik asit ile muamele edilerek korozyona uğratılması sağlanmıştır.

4.5.1. Alüminyum 7075 Malzemesinin Korozyonu Öncesi ve Sonrasına ait Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX) Analizi

Al 7075 alaşımının korozyon öncesi ve sonrasında yüzey karakterizasyonu ve malzeme analizi için SEM-EDX analizi yapılmıştır. SEM, Taramalı Elektron Mikroskobu'nu, EDX ise Enerji Dağılımı X-ışını Spektroskopisi'ni ifade eder. Bu analiz, bir malzemenin yüzey özelliklerini ve bileşenlerini belirlemek amacıyla gerçekleştirilir.



Şekil 4.42 (a) Referans Al 7075 Elektron Görüntüsü (b) Referans Al 7075 EDX Katmanlı Görüntüsü



Şekil 4.43 (a) Korozyona uğramış Al 7075 Elektron Görüntüsü (b) Korozyona uğramış Al 7075 EDX Katmanlı Görüntüsü

Referans Alüminyum 7075 alaşımının spektrumu incelendiğinde ağırlıkça % 74.83 Alüminyum, % 9.50 Oksijen, % 7.49 Magnezyum, % 5.74 Çinko ve az miktarda diğer elementlerden oluştuğu görülmüştür. Alüminyum 7075 alaşımı nitrik asitle muamele edildikten sonra korozyona uğratılmıştır ve korozif Al 7075 alaşımının spektrumu incelendiğinde ağırlıkça % 50.43 Oksijen, % 43.83 Alüminyum, % 3.20 Çinko, % 1.24

Magnezyum ve az miktarda diğer elementler görülmüştür. Oksijen miktarının artması ve Alüminyum miktarının azalması ise korozif yapıya ulaştığını göstermektedir. Tablo 4.16’ da elementlerin % Ağırlık değerleri verilmiştir.

Tablo 4.17 Referans Al 7075 ve Korozif Al 7075 SEM EDX % Ağırlık Verileri

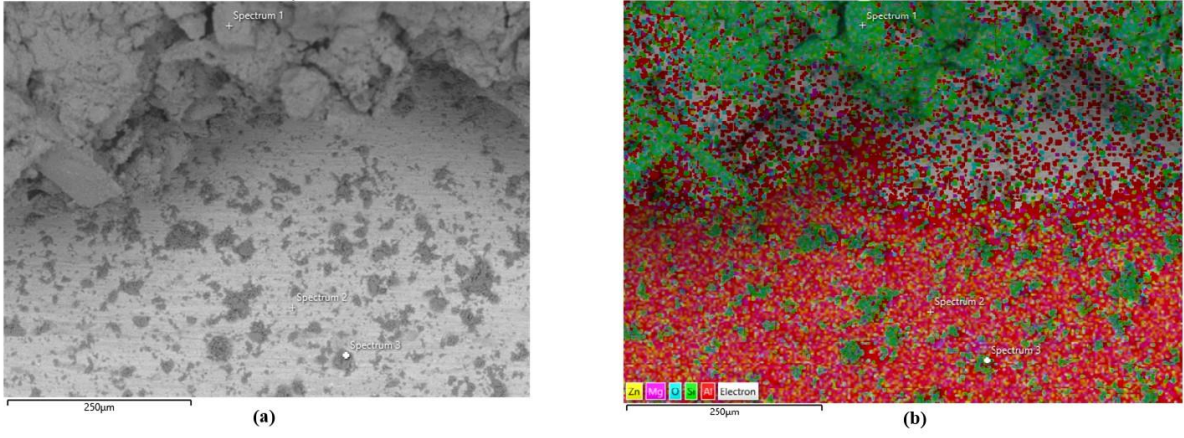
Alaşım Çeşidi	Element	% Ağırlık
Referans Al 7075	O	9.50
	Mg	7.49
	Al	74.8
	Zn	5.74
	Cu	1.89
	Cl	0.11
	Ca	0.09
	Cr	0.20
	Fe	0.15
Korozif Al 7075	O	50.4
	Al	43.8
	Mg	1.24
	Zn	3.20
	Cu	1.05
	Si	0.26

4.6. Alüminyum 7075 Malzemesinin Kaplanması Analizleri

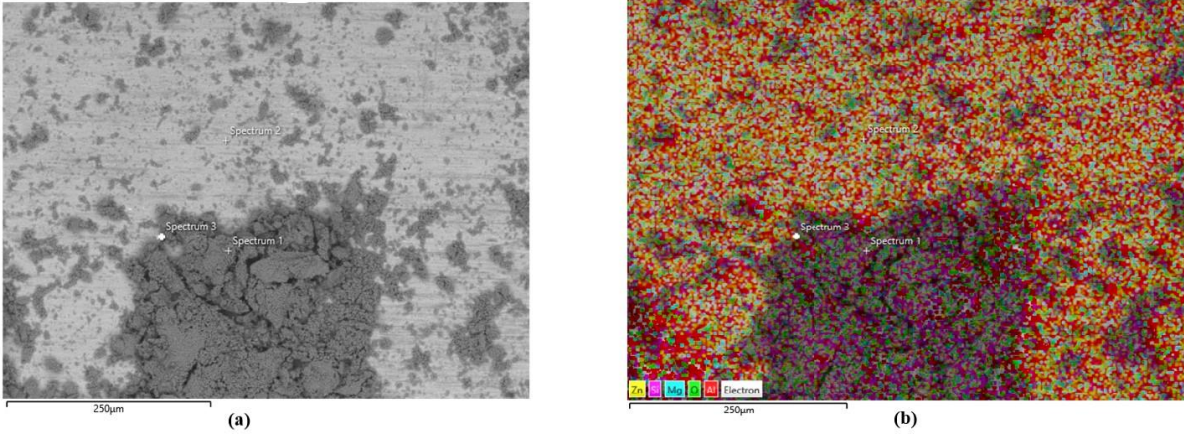
Daldırma yöntemi kullanılarak Al 7075 malzemesi KK kaplanmış BTA@HNT, KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT, KK kaplanmış BTA@Kalsine 2 HNT ve Poli(MA-ard-AA) numuneleri kullanılarak kaplanmıştır.

4.6.1. Alüminyum 7075 Malzemesinin Kaplanmasına ait Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX) Analizi

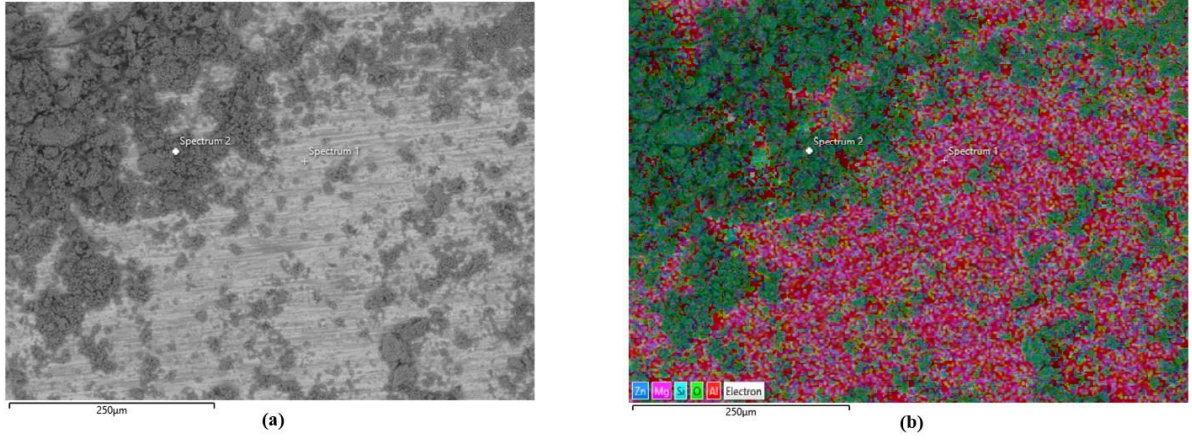
Alüminyum 7075 alaşımının kaplanması sonucunda yüzey karakterizasyonu ve malzeme analizi için SEM-EDX analizi yapılmıştır.



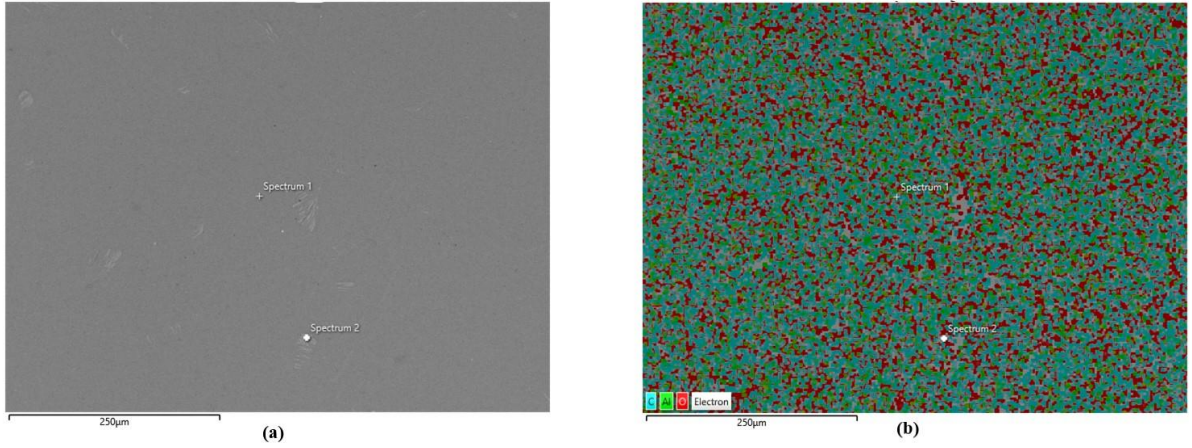
Şekil 4.44 (a) KK kaplanmış BTA@HNT ile kaplanan Referans Alüminyum 7075 alaşımının elektron görüntüsü (b) KK kaplanmış BTA@HNT ile kaplanan Referans Alüminyum 7075 alaşımının EDX katmanlı görüntüsü



Şekil 4.45 (a) KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT ile kaplanan Referans Alüminyum 7075 alaşımının elektron görüntüsü (b) KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT ile kaplanan Referans Alüminyum 7075 alaşımının EDX katmanlı görüntüsü



Şekil 4.46 (a) KK kaplanmış BTA@Kalsine 2 HNT ile kaplanan Referans Alüminyum 7075 alaşımının elektron görüntüsü (b) KK kaplanmış BTA@Kalsine HNT ile kaplanan Referans Alüminyum 7075 alaşımının EDX katmanlı görüntüsü



Şekil 4.47 (a) Poli(MA-ard-AA) ile kaplanan Referans Alüminyum 7075 alaşımının elektron görüntüsü (b) Poli(MA-ard-AA) ile kaplanan Referans Alüminyum 7075 alaşımının EDX katmanlı görüntüsü

Referans Alüminyum 7075 alaşımına KK kaplanmış BTA@HNT nanotübü kaplanmasının spektrumu incelendiğinde ağırlıkça % 25.43 Alüminyum, %48.68 Oksijen, % 23.76 Silisyum ve eser miktarda diğer elementler görülmüştür. Referans Alüminyum 7075 alaşımına KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT nanotübü kaplanmasının spektrumu incelendiğinde ağırlıkça % 23.09 Alüminyum, % 53.36 Oksijen, % 22.00 Silisyum ve eser miktarda diğer elementler görülmüştür. Referans Alüminyum 7075 alaşımına KK kaplanmış BTA@Kalsine 2 HNT nanotübü kaplanmasının spektrumu incelendiğinde ağırlıkça % 24.27 Alüminyum, %53.65 Oksijen, % 19.59 Silisyum ve eser miktarda diğer elementler görülmüştür. Referans Alüminyum 7075 alaşımına Poli(MA-ard-AA) kopolimeri kaplanmasının spektrumu

incelediğinde ise ağırlıkça %1.750 Alüminyum, % 54.81 Oksijen ve %43.44 Karbon görülmüştür.

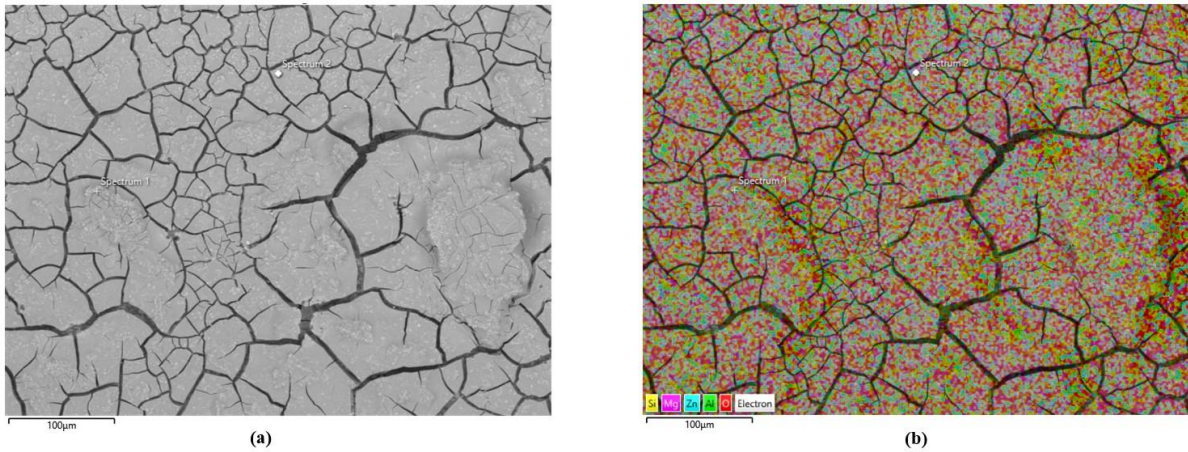
Kaplama sonuçları değerlendirildiğinde alüminyum oranının azalması ve oksijen ve silisyum miktarının artması ise halloysit nanotüp yapısıyla ilişkili olduğu görülmüştür [15]. Ayrıca ağırlıkça alüminyum oranlarına bakıldığında en iyi kaplanma verimi sadece Poli(MA-ard-AA) kopolimerinin kaplamasından elde edilmiştir. Halloysit nanotüpler ile yapılan kaplamalar kıyaslandığı ise KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT kaplamasının diğerlerine göre daha iyi olduğu gözlenmiştir.

4.7. Korozif Alüminyum 7075 Malzemesinin Akıllı Nanodepolar ile İyileştirilmesi Sentezi Analizleri

Korozif Alüminyum 7075 malzemesinin Akıllı nanodepolar ile iyileştirilmesi kapsamında KK kaplanmış BTA@HNT, KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT, KK kaplanmış BTA@Kalsine 2 HNT ve Poli(MA-ard-AA) ile kaplanmıştır.

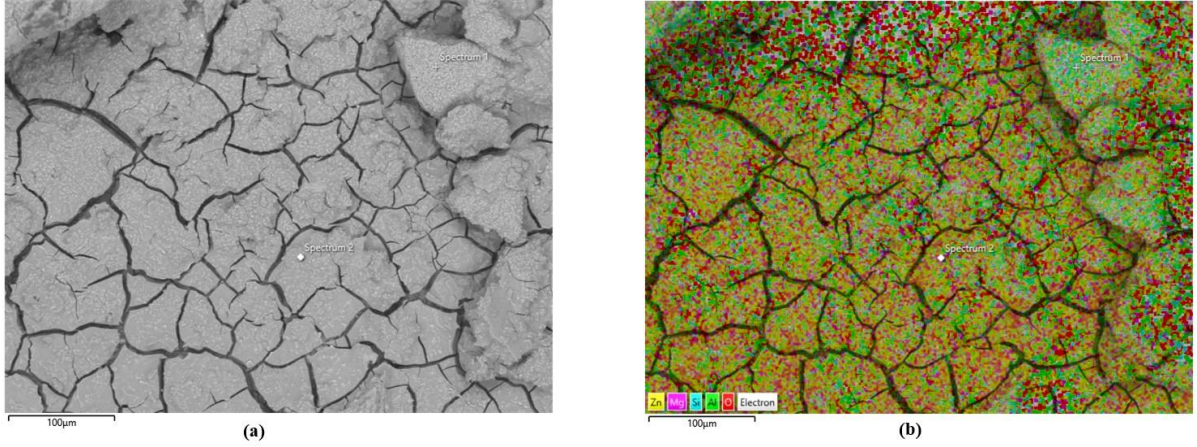
4.7.1. Korozif Alüminyum 7075 Malzemesinin Akıllı Nanodepolar ile İyileştirilmesi Sentezine ait Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX) Analizi

➤ Korozif Alüminyum 7075 malzemesinin Akıllı nanodepolar ile iyileştirilmesi kapsamında akıllı nanodepolar ve katman katman birleştirme metodunda kullanılmak üzere sentezlenmiş olan Poli(MA-ard-AA) kopolimeri ile kaplanması sonucunda yüzey karakterizasyonu ve malzeme analizi için SEM-EDX analizi yapılarak aydınlatılmıştır.



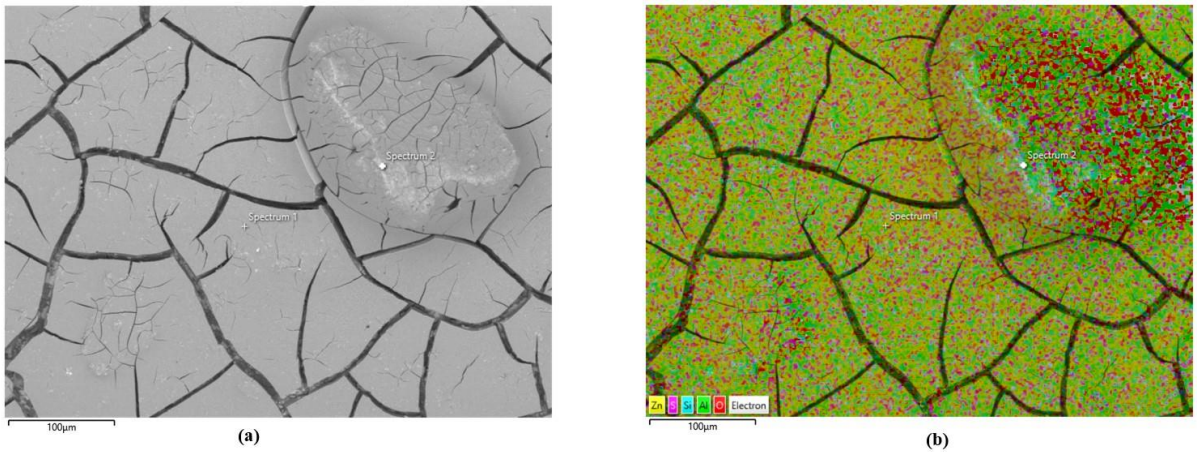
Şekil 4.48 (a) KK kaplanmış BTA@HNT ile kaplanan Korozif Alüminyum 7075 alaşımının elektron görüntüsü (b) KK kaplanmış BTA@HNT ile kaplanan Korozif Alüminyum 7075 alaşımının EDX katmanlı görüntüsü

Korozif Alüminyum 7075 alaşımına KK kaplanmış BTA@HNT nanodeposu kaplanmasının spektrumu incelendiğinde ağırlıkça % 29.59 Alüminyum, %63.76 Oksijen, %3.30 Çinko, %1.03 Magnezyum, %1.48 Silisyum ve az miktarda diğer elementler görülmüştür.



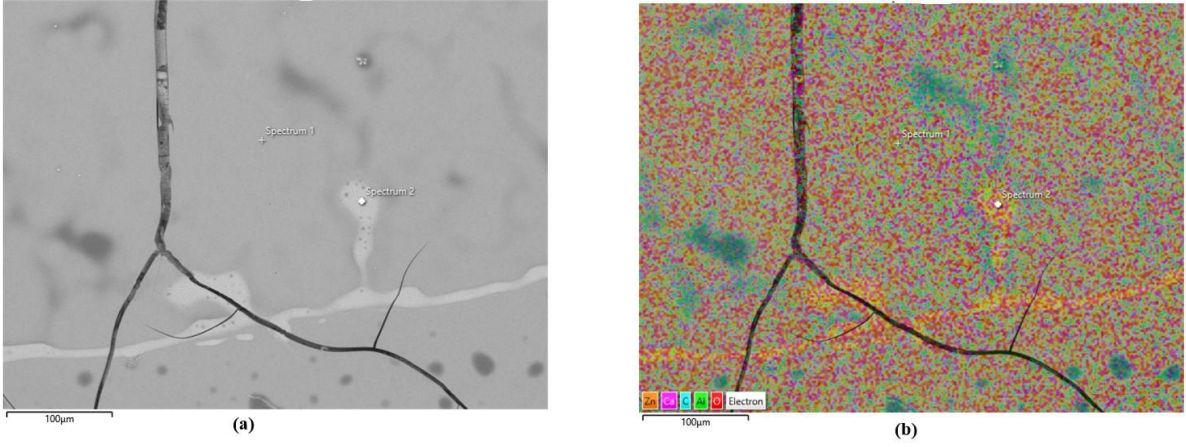
Şekil 4.49 (a) KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT ile kaplanan Korozif Alüminyum 7075 alaşımının elektron görüntüsü (b) KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT ile kaplanan Korozif Alüminyum 7075 alaşımının EDX katmanlı görüntüsü

Korozif Alüminyum 7075 alaşımına KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT nanodeposu kaplanmasının spektrumu incelendiğinde ağırlıkça %31.62 Alüminyum, %49.57 Oksijen, %16.18 Silisyum, %1.47 Çinko ve az miktarda diğer elementlerden görülmüştür.



Şekil 4.50 (a) KK kaplanmış BTA@Kalsine 2 HNT ile kaplanan Korozif Alüminyum 7075 alaşımının elektron görüntüsü (b) KK kaplanmış BTA@Kalsine 2 HNT ile kaplanan Korozif Alüminyum 7075 alaşımının EDX katmanlı görüntüsü

Korozif Alüminyum 7075 alaşımına KK kaplanmış BTA@Kalsine 2 HNT nanodeposu kaplanmasının spektrumu incelendiğinde ağırlıkça % 36.26 Alüminyum, % 49.03 Oksijen, %11.46 Silisyum, %0.50 Çinko ve az miktarda diğer elementlerden görülmüştür.

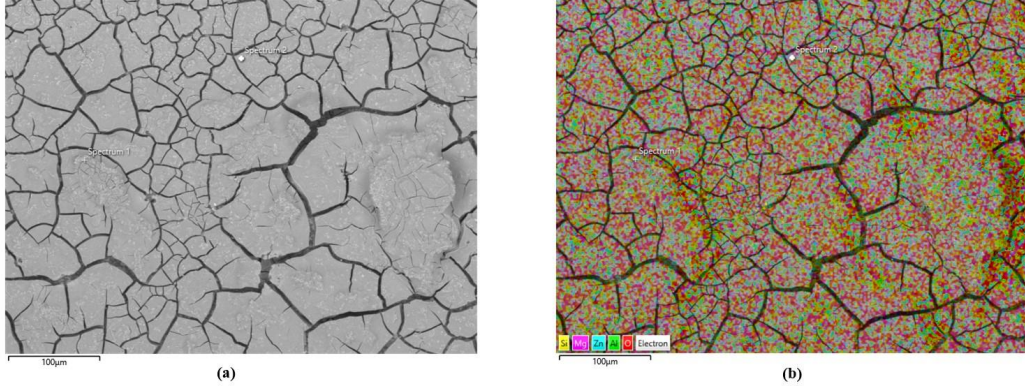


Şekil 4.51 (a) Poli(MA-ard-AA) ile kaplanan Korozif Alüminyum 7075 alaşımının elektron görüntüsü (b) Poli(MA-ard-AA) ile kaplanan Korozif Alüminyum 7075 alaşımının EDX katmanlı görüntüsü

Korozif Alüminyum 7075 alaşımına Poli(MA-ard-AA) kopolimeri kaplanmasının spektrumu incelendiğinde ağırlıkça %6.47 Alüminyum, % 53.78 Oksijen, %39.15 Karbon ve az miktarda Kalsiyum, Bakır ve Çinko elementleri görülmüştür.

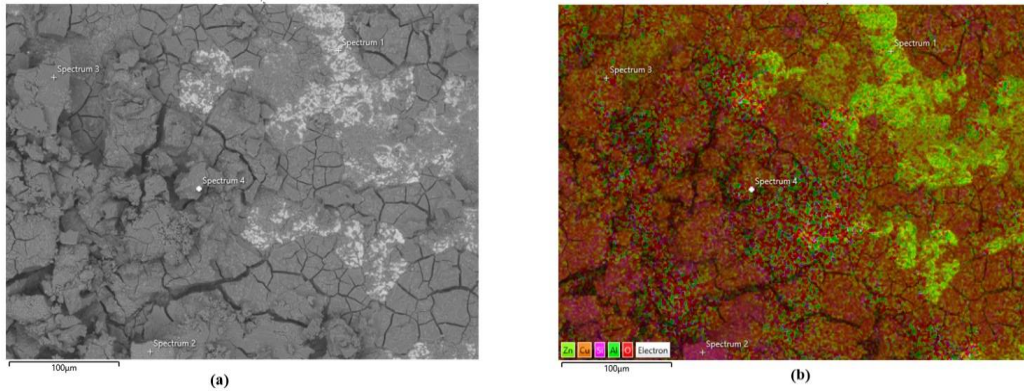
Kaplama sonuçları değerlendirildiğinde genel olarak hepsinde Alüminyum ve Çinko miktarları azalırken Oksijen ve Silisyum miktarının arttığı gözlenmiştir. Bu da Halloysit nanotübün yapısı ile ilişkilendirilmiştir [15, 47, 50]. Sonuçlar karşılaştırıldığında ise en iyi kaplama verimi Poli(MA-ard-AA) kopolimeri ile kaplanan korozif Al 7075'ten alınmıştır. Halloysit nanotüplerin kaplanması karşılaştırıldığında ise hemen hemen sonuçlar birbirine yakın olsa da en iyi iyileşme veriminin KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT nanotübü ile kaplanan Al 7075 alaşımı olduğu görülmüştür.

- Korozif Alüminyum 7075 malzemesinin Akıllı nanodepolar ile iyileştirilmesi kapsamında akıllı nanodepolar ve katman katman birleştirme metodunda kullanılmak üzere sentezlenmiş olan Poli(maleik anhidrit-ard-akrilik asit) kopolimeri ile kaplanmış olan numuneler 3 gün bekletildikten sonra kaplama sıyrılmış ve yüzeyden uzaklaştırılmıştır. Alt tabakanın yüzey karakterizasyonu ve malzeme analizi için SEM-EDX analizi yapılarak aydınlatılmıştır.



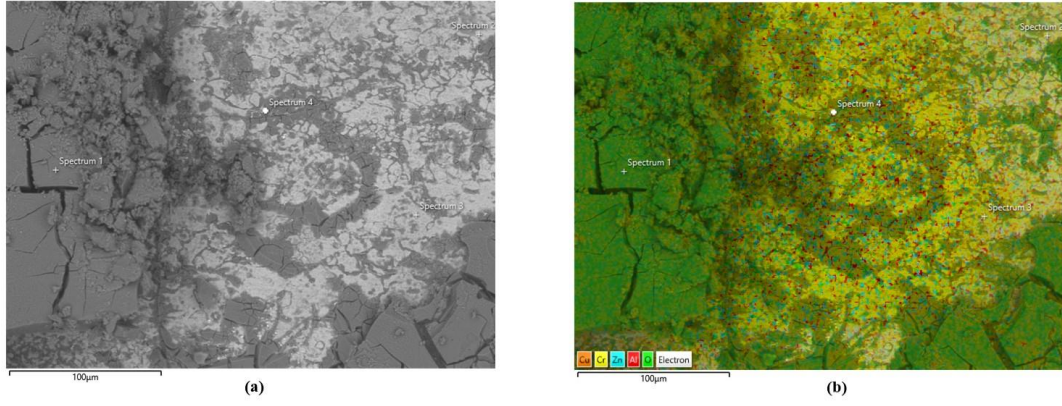
Şekil 4.52 (a) KK kaplanmış BTA@HNT'nin Korozif Alüminyum 7075 yüzeyinden uzaklaştırılmasına ait elektron görüntüsü (b) KK kaplanmış BTA@HNT'nin Korozif Alüminyum 7075 yüzeyinden uzaklaştırılmasına ait EDX katmanlı görüntüsü

Korozif Alüminyum 7075 alaşımına KK kaplanmış BTA@HNT nanodeposu kaplanması sonrasında kaplamanın yüzeyden uzaklaştırılması sonucu oluşan spektrum incelendiğinde ağırlıkça % 33.62 Oksijen, % 56.13 Alüminyum, % 2.35 Çinko ve az miktarda Silisyum, Magnezyum ve Bakır görülmüştür.



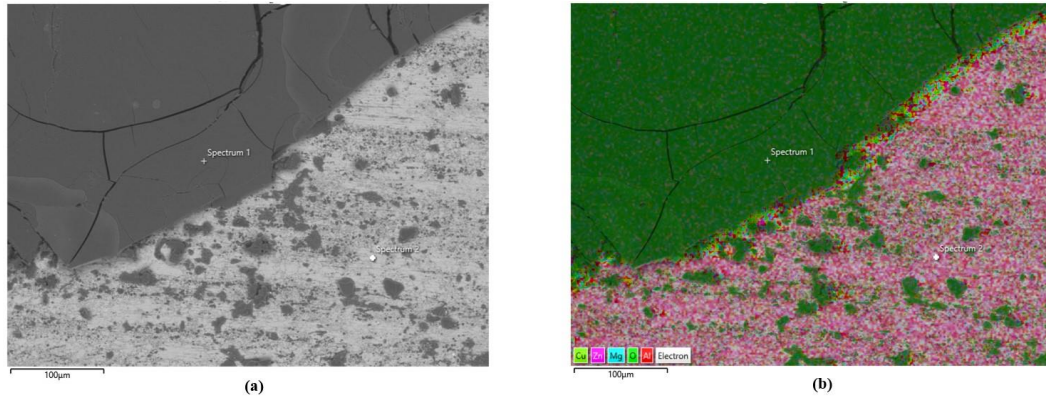
Şekil 4.53 (a) KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT'nin Korozif Alüminyum 7075 yüzeyinden uzaklaştırılmasına ait elektron görüntüsü (b) KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT'nin Korozif Alüminyum 7075 yüzeyinden uzaklaştırılmasına ait EDX katmanlı görüntüsü

Korozif Alüminyum 7075 alaşımına KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT nanodeposu kaplanması sonrasında kaplamanın yüzeyden uzaklaştırılması sonucu oluşan spektrum incelendiğinde ağırlıkça %27.02 Oksijen, %66.48 Alüminyum, %1.88 Çinko ve az miktarda Silisyum, Magnezyum ve Bakır elementleri görülmüştür.



Şekil 4.54 (a) KK kaplanmış BTA@Kalsine 2 HNT'nin Korozif Alüminyum 7075 yüzeyinden uzaklaştırılmasına ait elektron görüntüsü (b) KK kaplanmış BTA@Kalsine 2 HNT'nin Korozif Alüminyum 7075 yüzeyinden uzaklaştırılmasına ait EDX katmanlı görüntüsü

Korozif Alüminyum 7075 alaşımına KK kaplanmış BTA@Kalsine 2 HNT nanodeposu kaplanması sonrasında kaplamanın yüzeyden uzaklaştırılması sonucu oluşan spektrum incelendiğinde ağırlıkça %34.18 Oksijen, % 62.08 Alüminyum, % 2.01 Çinko ve az miktarda Silisyum, Magnezyum ve Bakır elementleri görülmüştür.



Şekil 4.55 (a) Poli(MA-ard-AA)'nın Korozif Alüminyum 7075 yüzeyinden uzaklaştırılmasına ait elektron görüntüsü (b) Poli(MA-ard-AA)'nın Korozif Alüminyum 7075 yüzeyinden uzaklaştırılmasına ait EDX katmanlı görüntüsü

Korozif Alüminyum 7075 alaşımına Poli(maleik anhidrit-ard-akrilik asit) kopolimeri kaplanması sonrasında kaplamanın yüzeyden uzaklaştırılması sonucu oluşan spektrum incelendiğinde ağırlıkça % 55.13 Oksijen, % 37.56 Alüminyum, %4.30 Silisyum ve az miktarda Bakır ve Çinko elementleri görülmüştür.

Tablo 4.18 Korozif alüminyum 7075 malzemesinin akıllı nanodepolar ile iyileştirilmesi sentezine ait taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDX) verileri

Alaşım Çeşidi	Element	% Ağırlık
KK kaplanmış BTA@HNT ile kaplanan Korozif Alüminyum 7075 alaşımı	Al	29.59
	O	68.76
	Si	1.480
	Zn	3.300
KK kaplanmış BTA@HNT'nin Korozif Alüminyum 7075 yüzeyinden uzaklaştırılması	Al	56.13
	O	33.62
	Zn	2.350
KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT ile kaplanan Korozif Alüminyum 7075 alaşımı	Al	31.62
	O	49.57
	Si	16.18
	Zn	1.470
KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT'nin Korozif Alüminyum 7075 yüzeyinden uzaklaştırılması	Al	66.48
	O	27.02
	Zn	1.88
KK kaplanmış BTA@Kalsine 2 HNT ile kaplanan Korozif Alüminyum 7075 alaşımı	Al	36.26
	O	49.03
	Si	11.46
	Zn	0.50
KK kaplanmış BTA@Kalsine 2 HNT'nin Korozif Alüminyum 7075 yüzeyinden uzaklaştırılması	Al	62.08
	O	34.18
	Zn	2.01
Poli(MA-ard-AA) ile kaplanan Korozif Alüminyum 7075 alaşımı	Al	6.47
	O	53.78
	C	39.15
Poli(MA-ard-AA)'nın Korozif Alüminyum 7075 yüzeyinden uzaklaştırılması	Al	37.56
	O	55.13
	Si	4.300

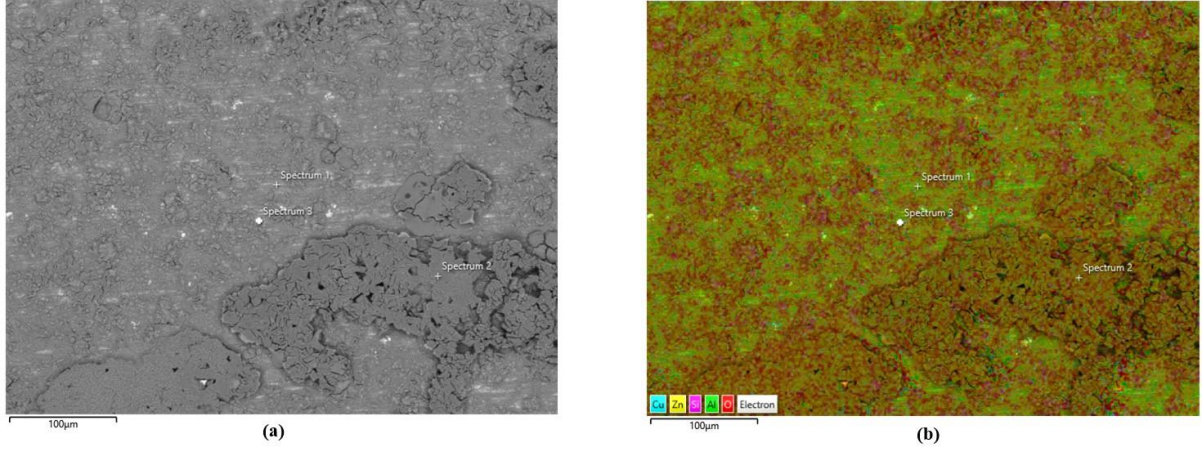
Kaplama sonrası kaplamanın yüzeyden uzaklaştırılmasına ait sonuçları değerlendirildiğinde referans alüminyum 7075 alaşımının değerlerini de referans olarak Oksijen miktarının azalması ve Alüminyum oranının artması ile nanotüp kullanılan numunelerde iyileşme olduğu görülmüştür [5,47]. En iyi iyileşme verimi ise KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT nanotübünde gözlenmiştir. Sadece Poli(maleik anhidrit-*ard*-akrilik asit) kopolimerinin kaplanmasında ise kaplama verimi yüksek olmasına rağmen kaplama yüzeyden uzaklaştırıldıktan sonra tek başına iyileştirme oranının nanotüp kullanılanlara göre daha düşük olduğu gözlenmiştir.

4.8. Akıllı Nanotüp ile Kaplanmış Olan Alüminyum 7075 Malzemesinin Korozyona Uğratılması Prosesi Analizleri

Akıllı nanotüpler ve uç durdurucu olarak sentezlediğimiz Poli(maleik anhidrit-*ard*-akrilik asit) kopolimeri ile kaplanmış olan Al 7075 alaşımı nitrik asit ile muamele edilerek yüzey üzerinde korozyon meydana gelip gelmediği gözlenmiştir.

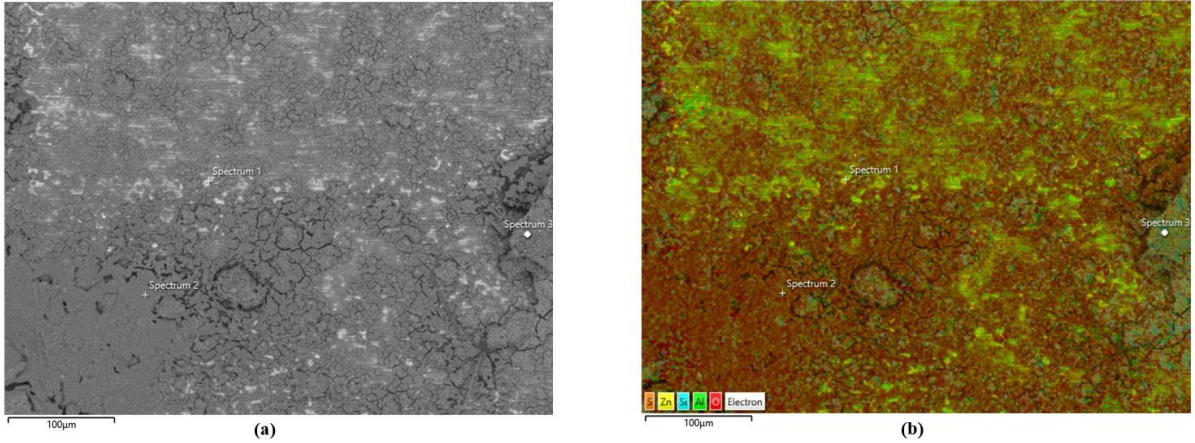
4.8.1. Akıllı Nanotüp ile Kaplanmış Olan Alüminyum 7075 Malzemesinin Korozyona Uğratılması Prosesine ait Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX) Analizi

Akıllı nanotüpler ve uç durdurucu olarak sentezlediğimiz Poli(maleik anhidrit-*ard*-akrilik asit) kopolimeri ile kaplanmış olan Al 7075 alaşımı nitrik asit ile muamele edilmesi sonucunda yüzey karakterizasyonu ve malzeme analizi için SEM-EDX analizi yapılarak aydınlatılmıştır.



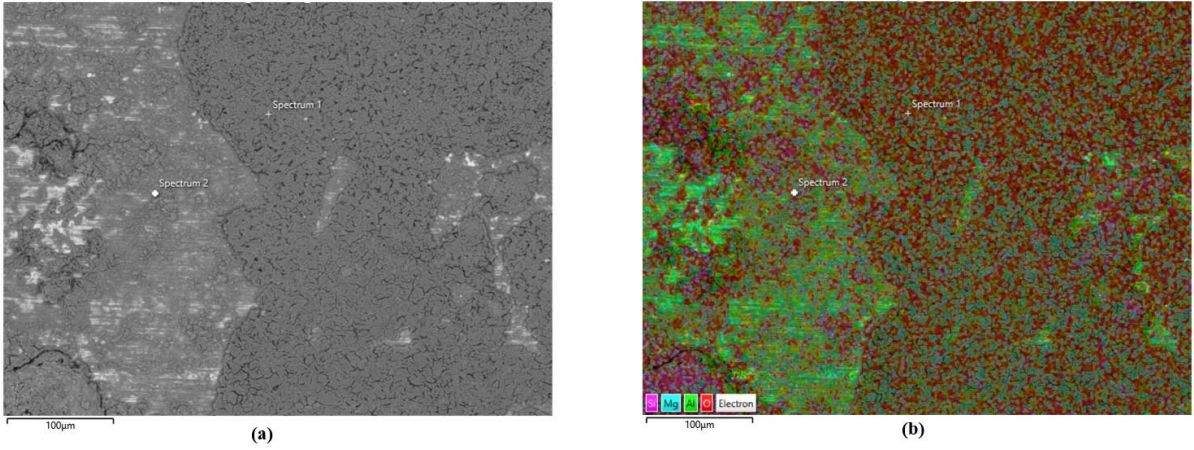
Şekil 4.56 (a) KK kaplanmış BTA@HNT ile kaplanan Al 7075 alaşımının asitle muamalesinin elektron görüntüsü (b) KK kaplanmış BTA@HNT ile kaplanan Al 7075 alaşımının asitle muamalesinin EDX katmanlı görüntüsü

KK kaplanmış BTA@HNT nanodeposu kaplı Alüminyum 7075 alaşımının asitle muamelesi sonucunda oluşan spektrum incelendiğinde ağırlıkça % 38.69 Alüminyum, %56.25 Oksijen, % 2.22 Silisyum, % 1.44 Çinko ve %1.40 Magnezyum elementleri görülmüştür.



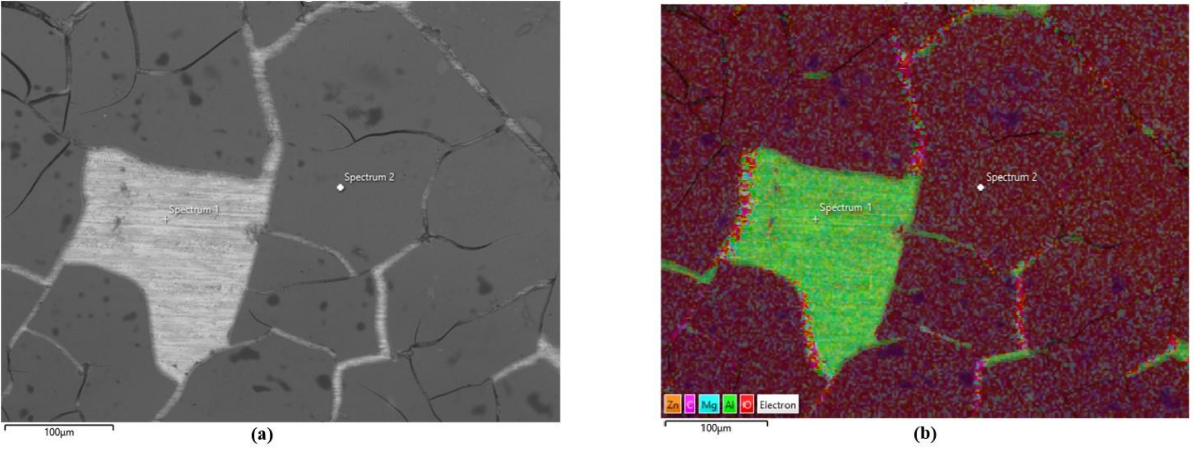
Şekil 4.57 (a) KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT ile kaplanan Al 7075 alaşımının asitle muamalesinin elektron görüntüsü (b) KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT ile kaplanan Al 7075 alaşımının asitle muamalesinin EDX katmanlı görüntüsü

KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT nanodeposu kaplı Alüminyum 7075 alaşımının asitle muamelesi sonucunda oluşan spektrum incelendiğinde ağırlıkça % 30.74 Alüminyum, %41.02 Oksijen, % 22.06 Silisyum, %2.18 Bakır , % 1.72 Çinko ve az miktarda diğer elementler görülmüştür.



Şekil 4.58 (a) KK kaplanmış BTA@Kalsine 2 HNT ile kaplanan Al 7075 alaşımının asitle muamalesinin elektron görüntüsü (b) KK kaplanmış BTA@Kalsine 2 HNT ile kaplanan Al 7075 alaşımının asitle muamalesinin EDX katmanlı görüntüsü

KK kaplanmış BTA@Kalsine 2 HNT nanodeposu kaplı Alüminyum 7075 alaşımının asitle muamelesi sonucunda oluşan spektrum incelendiğinde ağırlıkça % 39.19 Alüminyum, % 56.62 Oksijen, %1.77 Silisyum, % 1.04 Magnezyum, % 1.15 Çinko ve %0.23 Bakır elementleri görülmüştür.



Şekil 4.59 (a) Poli(MA-ard-AA) ile kaplanan Al 7075 alaşımının asitle muamalesinin elektron görüntüsü (b) Poli(MA-ard-AA) ile kaplanan Al 7075 alaşımının asitle muamalesinin EDX katmanlı görüntüsü

Poli(maleik anhidrit-ard-akrilik asit) kopolimeri kaplı Alüminyum 7075 alaşımının asitle muamelesi sonucunda oluşan spektrum incelendiğinde ağırlıkça % 23.76 Alüminyum, % 39.96 Oksijen, % 30.42 Karbon, %2.75 Magnezyum, %2.01 Çinko ve az miktarda diğer elementlerden görülmüştür.

Tablo 4.19 Akıllı nanotüp ile kaplanmış olan alüminyum 7075 malzemesinin korozyona uğratılması prosesine ait taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDX) verileri

Alaşım Çeşidi	Element	% Ağırlık
KK kaplanmış BTA@HNT ile kaplanan Referans Alüminyum 7075 alaşımı	Al	25.43
	O	48.68
	Si	23.76
KK kaplanmış BTA@HNT ile kaplanan Al 7075 alaşımının asitle muamalesi	Al	38.69
	O	56.25
	Si	2.220
	Zn	1.440
KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT ile kaplanan Referans Alüminyum 7075 alaşımı	Al	23.09
	O	53.36
	Si	22.00
KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT ile kaplanan Al 7075 alaşımının asitle muamalesi	Al	30,74
	O	41.02
	Si	22.06
	Zn	1.72
KK kaplanmış BTA@Kalsine 2 HNT ile kaplanan Referans Alüminyum 7075 alaşımı	Al	24.27
	O	53.65
	Si	19.59
KK kaplanmış BTA@Kalsine 2 HNT ile kaplanan Al 7075 alaşımının asitle muamalesi	Al	39.19
	O	56.62
	Si	1.77
	Zn	1.15
Poli(MA- <i>ard</i> -AA) ile kaplanan Referans Alüminyum 7075 alaşımı	Al	1.750
	O	54.81
	C	43.44
Poli(MA- <i>ard</i> -AA) ile kaplanan Al 7075 alaşımının asitle muamalesi	Al	23.76
	O	39.96
	C	30.42
	Zn	2.01

Kaplama sonrası, Alüminyum 7075 alaşımının asit ile muamelesi sonrasında alınan sonuçlar değerlendirildiğinde referans alüminyum 7075 alaşımının ve korozif alüminyum 7075 değerlerini de referans olarak oksijen değerinin azalması ile KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT kullanılan nanotüp ile ve Poli(maleik anhidrit-*ard*-akrilik asit) kopolimerinin kaplı olduğu alaşımlarda iyileşme olduğu görülmüştür [5].

5. TOPLU SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışması kapsamında korozyon önleyici olarak kullanılmak üzere akıllı halloysit nanodepoların sentezlenmesi ve karakterize edilmesi sağlanmıştır. Literatürde mevcut olan kendi kendini iyileştiren nanokompozit çalışmalarından farklı olarak bu tez çalışmasında özgün olarak seçilen kopolimer ve kullanımını öne çıkarmıştır.

Uç durdurucu olarak kullanılmak üzere kopolimer olarak poli(maleik anhidrit-*ard*-akrilik asit) sentezlenmiştir ve kopolimerin molekül yapısının aydınlatılmasında FTIR spektroskopisi kullanılmıştır. Poli(MA-*ard*-AA) kopolimerine ait FTIR spektroskopisi incelenirken literatürde yer alan frekans aralığına karşılık absorpsiyon değerlerini içeren Infrared tabloları ile karşılaştırma yapılarak kopolimerizasyon doğrulanmıştır. Kopolimerizasyon verimi ise %73 olarak bulunmuştur. Ayrıca maleik anhidrit (MA) ve akrilik asit (AA) monomerlerinin kopolimerizasyonu fonksiyonel ardışık kopolimer yapısı ile literatür için özgün değer taşımaktadır [72].

Akıllı nano-konteyner olarak kullanılmış olan Halloysit (HNT) nanotüpler ise Karbon nanotüplere alternatif olarak düşünülür ve düşük maliyetlidirler. Biyouyumlu ve çevre dostu olan içi boş boru şeklindeki nano yapı, Halloysit'i yeşil nanoteknolojide trend belirleyici yapmıştır. İyileştirici ajan olarak ise Benzotriazol seçilmiştir.

Halloysitlerin iç çapını ve gözenek hacmini arttırabilmek için kalsinasyon işlemi yapılmıştır. Kalsinasyon 2 farklı şekilde gerçekleştirilmiştir. Bir miktar halloysit etüv kapatılınca direk oda koşullarında hızlı soğumaya (Kalsine 1) bırakılmıştır. Geri kalanı ise etüv kapatılmıştır ve etüv içinde yavaş soğumaya (Kalsine 2) bırakılmıştır. Kalsinasyon işleminin verimi ise Yüzey ve Gözenek (BET) Analizi ile gözlenmiştir. BET Analizi sonuçları incelendiğinde hızlı olarak soğumaya bırakılan halloysitin (Kalsine 1 HNT) gözenek hacmi ve çapının referans halloysite göre sırası ile 0.0244 cc/g ve 0.02 nm arttığı görülmüştür.

BTA inhibitörünün halloysit nanotüp gözeneklerine yüklenmesi sonucunda ise yükleme verimleri BTA@HNT için % 43.3, BTA@Kalsine 1 HNT için % 64.0, BTA@Kalsine 2 HNT için % 61.03 olarak bulunmuştur. BTA inhibitörü yüklü Halloysit nanodepoların molekül yapısının aydınlatılmasında FTIR spektroskopisi kullanılmıştır. BTA yüklü Referans halloysit, BTA yüklü Kalsine 1 (Hızlı Soğuma) halloysit ve BTA yüklü Kalsine 2 (Yavaş Soğuma) halloysit numunelerine ait FTIR spekturumunda gözlenmemiştir. Bu durum ise BTA'nın esas olarak HNT lümeninin içinde kapsüllendiğini ve nadiren dış yüzeyde

bulduğunu göstermektedir [80]. BTA yüklenmiş olan Referans Halloysit Nanotüp ile Kalsine edilmiş olan Halloysit Nanotüplerin kütle kaybının belirlenmesi için Termal Gravimetrik Analiz (TGA) gerçekleştirilmiştir. Bu analizde ölçülen bozunma sıcaklıkları maddenin yapısına ve molekül ağırlığına bağlı olarak değişmektedir. TGA eğrileri incelendiği zaman; BTA yüklü Referans HNT numunesinin kalan ağırlığının kütlece %81.98 , BTA yüklü Kalsine 1 HNT numunesinin % 83.39 ve BTA yüklü Kalsine 2 HNT numunesinin ise kalan ağırlığının kütlece %84.16 olduğu görülmüştür. Ayrıca Yüzey ve gözenek (BET) analiz sonuçları değerlendirildiğinde ise yüklü halloysit nanotüplerin gözenek hacimlerinin yüksüz olanlara göre daha düşük olduğu gözlenmiştir. Bu durum da BTA inhibitörünün Halloysit nanotüp içine yüklenmesi ile ilişkilendirilmiştir [82, 80]. Ayrıca Kalsine 1 (Hızlı Soğuma) gösteren halloysit nanotübe BTA inhibitörünün yükleme işleminin verimi diğerlerine göre daha iyi olduğu gözlenmiştir.

BTA yüklü Halloysit nanodepolarmın Poli(maleik anhidrit-*ard*-akrilik asit) kopolimeri ile sentezi sonucunda ise molekül yapısının aydınlatılmasında FTIR spektroskopisi kullanılmıştır. Titreşim bulguları benzotriazol yüklü halloysit nanodepolarmın Poli(maleik anhidrit-*ard*-akrilik asit) kopolimeri sentezini doğrulamıştır. BTA yüklü halloysit nanotüp ile kalsine edilmiş olan halloysit nanotüplerin Poli(maleik anhidrit-*ard*-akrilik asit) ile sentezlenmesi sonucunda meydana gelen kütle kaybının belirlenmesi için Termal Gravimetrik Analiz (TGA) gerçekleştirilmiştir. TGA termogramları incelendiği zaman; KK kaplanmış BTA@HNT nanodeponun kalan ağırlığının kütlece %69.93, KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT nanodeponun % 69.72 ve KK kaplanmış BTA@Kalsine 2 HNT nanodeponun ise kalan ağırlığının kütlece %70.36 olduğu görülmüştür.

Yüzey olarak Alüminyum 7075 alaşımı tercih edilmiştir. Üretim ve bakım çalışmalarında alınan önlemlerle uçakların içinde buldukları ağır koşullardan kaynaklanan korozyon hasarlarının önüne geçilmeye çalışılmıştır. Tasarım sürecinde malzeme seçimi ve son işlemler, uçak gövdesinde kullanılan alüminyum alaşımlarının korozyon direncine etki eden önemli faktörlerdendir.

Alüminyum 7075 alaşımı ilk olarak nitrik asit ile korozif hale getirilmiştir ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile mikrograf edilmiştir. Analiz sonuçları incelendiğinde korozif Al 7075 alaşımının Oksijen miktarının arttığı ve Alüminyum miktarının azaldığı görülmüştür. Bu durum da meydana gelen korozyonu doğrulamıştır [5].

Korozif hale getirilen Al 7075 alaşımı KK kaplanmış BTA@HNT, KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT, KK kaplanmış BTA@Kalsine 2 HNT nanotüpleri ve Poli(maleik anhidrit-*ard*-akrilik asit) kopolimeri ile kaplanmıştır. Kaplama sonrasında yüzeyde meydana gelen değişikliği gözlemek için SEM-EDX ile analiz edilmiştir. SEM sonuçları incelendiğinde ise en iyi kaplamanın Poli(MA-*ard*-AA) kopolimeri ve KK kaplanmış BTA@Klasine 1 HNT nanotübünün kullanıldığı alaşımlar olduğu görölmüştür. Ayrıca yüzeyde meydana gelen iyileşmeyi gözlemek için kaplamalar yüzeyden uzaklaştırılmıştır ve tekrar SEM ile analiz edilmiştir. SEM sonuçları incelendiğinde iyileştirmede tek başına Poli(MA-*ard*-AA) kopolimerinin yetersiz olduğu fakat inhibitör yüklü nanotüp kullanılanlarda ise yüzeyde iyileşme meydana geldiği gözlenmiştir [47]. En iyi iyileşme ise Oksijen oranının azalması ve Alüminyum oranının artmasıyla KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT nanotüpu kullanılan alaşımda meydana geldiği gözlenmiştir.

Çalışmanın son bölümünde korozif olmayan Al 7075 alaşımı KK kaplanmış BTA@HNT, KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT, KK kaplanmış BTA@Kalsine 2 HNT nanotüpleri ve Poli(MA-*ard*-AA) kopolimeri ile kaplanmıştır ve daha sonrasında asit ile muamele edilerek korozyon olup olmadığı gözlenmiştir. Kaplı olan bölgede korozif yapının oluşmadığı fakat kaplı olmayan kısımlarında korozif yapının oluştuğu gözlenmiştir. Yüzeyde meydana gelen değişikliği gözlemek için SEM-EDX ile analiz edilmiştir. SEM analizi sonuçları karşılaştırıldığında ise en iyi iyileşmenin KK kaplanmış BTA@Kalsine 1 HNT ile kaplanmış olan alaşımda meydana geldiği görölmüştür.

Tez kapsamında sentezlenmiş olan korozyon önleyici olarak kullanılmak üzere akıllı halloysit nanotüpler ile çevre dostu nanoteknoloji' çalışmalarına katkı sağlanmıştır. Nano-konteyner kullanımı ile gerçekteşirilen korozyona karşı kendi kendini iyileştiren yapıların hem ulusal hem de uluslararası katkı yapması, özellikle savunma sanayi ve diğer endüstrilerde maddi kayıpların azaltılması, çevre dostu polimerlerin kullanılmasıyla birlikte toksisite içermemesi ile hem ölkemiz hem de dünya pazarında rekabet edebilmesi tezin özgül değeri olarak düşünölmektedir. Ayrıca katman katman birleştirme tekniği ile inhibitör sızıntısının engellenmesi sistemin başarısını arttırmaktadır. Bu doğrultuda grubumuzda yapılmakta olan çalışmalarda ana prensip doğaya duyarlı yöntemlerin kullanılarak teknolojilerin geliştirilmesidir. Bu tez çalışması üniversitemizin de adının geçeceği ulusal ve uluslararası bilimsel literatüre katkılar sağlayabilecektir. Kendi kendini iyileştiren kaplamalar konusunda yapılacak bu tür çalışmalarla havacılık başta olmak üzere diğer sanayilerde de maddi kayıpların azalacağı ve kalitesi daha yüksek ürünlerin sunulacağı düşünölmektedir. Ayrıca

Ülkemizin dışarıya bağımlı olmadan i gücünün artması sağlanarak bilim ve teknolojiye ülkemizin bilim insanları sayesinde geliştirilerek bu rekabet ortamında iyi yerlere geleceğinin inancını taşıtmaktayız. Bu nano yapının tasarımı ve özelliklerinin karakterize edilmesi ile özellikle havacılık, otomotiv, kimya ve diğer alanlara potansiyel bir yöntem olma yolunda büyük kazanç sağlayacaktır. Sayılan bu çalışma dalları ile bilim dünyasına katkıda bulunacak disiplinler arası yeni çalışmaların ve projelerin kapısını açacaktır. Ayrıca tezin çalışma konusu, TÜBİTAK'ın belirlemiş olduğu öncelikli alanlardan biri olan malzeme teknolojisi alanına girmektedir. Bu belirtilen çerçevede düşünüldüğünde bu tezin yaygın etkisi olduğu ifade edilebilir.

6. KAYNAKLAR

- [1] Nazari M. H., Shi X., “Polymer-based nanocomposite coatings for anticorrosion applications”, *Industrial Applications for Intelligent Polymers and Coatings*, sayfa 373-399, 2016, New York. doi: 10.1007/978-3-319-26893-4_18
- [2] Stankiewicz A., Szczygiel I., Szczygiel B., “Self-healing coatings in anti-corrosion applications”, *J Mater Sci*, vol.48, sayfa 8041-8051, 2013. Doi: 10.1007/s10853-013-7616-y
- [3] Artsonakis I., Balaskas A. C., Koumoulos E. P., Charitidis C. A., Kordas G., “Evaluation of corrosion resistance of magnesium alloy ZK10 coated with hybrid organic – inorganic film including containers”, *Corrosion Science*, vol.65 , 2012. doi:10.1016/j.corsci.2012.08.052
- [4] Esser Kahn A. P., Odom S. A., Sottos N. R., White S. R., Moore J. S., “ Triggered Release from Polymer Capsules”, *Macromolecules*, sayfa 5539-5553, 2011. Doi:<https://doi.org/10.1021/ma201014n>
- [5]Korkmaz, Ö. E., “Corrosion Investigation, Prevention and Non-Destructive Testing of Aluminum Materials Used in Aircraft”, *Yildiz Technical University, Institute of Science and Technology*, 2010, İstanbul.
- [6] Ceylan Ç., Duran B., Koçyiğit O. F., Koçer C., Doğan B., Hacaloğlu T., Şengönül C. M., Kaftanoğlu B., “Havacılık Sanayiinde Kullanılan Alüminyum Alaşımlarının Korozyona Karşı Direncini Artırmak Üzere Yüzey Kaplamalarının Araştırılması”, *Mühendis ve Makina*, 2020.
- [7] Abdullayev E., Shchukin D. G., Lvov Y. M., “Halloysite Tubes as Nanocontainers for Anticorrosion Coating with Benzotriazole”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 1(7), sayfa 1437-1443, 2009. doi: 10.1021/am9002028
- [8] Shchukin D. G., Lamaka S.V., Yasakau K.A., Zheludkevich M. L., Ferreirara M. G. S., Möhwald H., “Active Anticorrosion Coatings with Halloysite Nanocontainers”, *J. Phys. Chem.*, vol. 112, sayfa 958-964, 2008.
- [9] Massaro M., Lazzara G., Noto R., Riela S., “Halloysite nanotubes: a green resource for materials and life sciences”, *Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche e Naturali*, 2020. Doi: <https://doi.org/10.1007/s12210-020-00886-x>

- [10] Sagare R. D., Dasankoppa F. S., Sholapur H. N., Burga K., “Halloysite Nanotubes: Design, Characterization And Applications. A Review”, *Farmacia*, vol.69-2, 2021. <https://doi.org/10.31925/farmacia.2021.2.3>
- [11] Grigoriev D., Shchukina E., Shchukin D. G., “Nanocontainers for Self-Healing Coatings”, *Adv. Mater. Interfaces*, vol.4, 2017
- [12] H. Wei, Y. Wang, G. Jiang, N.Z. Shen, D. Jiang, X. Zhang, X. Yan, J. Zhu, Q. Wang, L. Shao, H. Lin, S. Wei, Z. Guo “Advanced micro/nanocapsules for self-healing smart anticorrosion coatings” *J. Mater. Chem. A*, 3 (2015), sayfa 469-480.
- [13] E. Abdullayev, V. Abbasov, A. Tursunbayeva, V. Portnov, H. Ibrahimov, G. Mukhtarova, Y. Lvov “Self-healing coatings based on halloysite clay polymer composites for protection of copper alloys”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5 (2013), sayfa 4464-4471.
- [14] Zaki Ahmad Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control Elsevier Science & Technology Books (2006)
- [15] Zahidah K.A., Kakooei S., Ismail M. C., Raja P.B., “Halloysite Nanotubes as nanocontainer for smart coating application : A review, *Progress in Organic Coatings*”, volume 111, Ekim 2017, sayfa 175-185
- [16] Y.M. Lvov, D.G. Shchukin, H. Mohwald, R.R., “Price Halloysite clay nanotubes for controlled release of protective agents”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2 (2008), sayfa 814-820.
- [17] M. Samadzadeh, S.H. Boura, M.P. Peikari, S.M. Kasiriha, A. Ashrafi, M. Samadzadeh, S.H. Boura, M.P. Peikari, S.M. Kasiriha, A. Ashrafi, “A review on self-healing coatings based on micro/nanocapsules” *Prog. Org. Coatings*, 68 (2010), sayfa 159-164.
- [18] D. Shchukin, H. Möhwald, A coat of many functions *Mater. Sci.*, 341 (2013), sayfa 1458-1459.
- [19] A. Popoola, O.E. Olorunniwo, O.O. Ige “Corrosion resistance through the application of anti-corrosion coatings”, *Dev. Corros. Prot.*, 2 (2014), sayfa 241-270.
- [20] K. Chung, S. Lee, M. Park, P. Yoo, Y. Hong “Preparation and characterization of microcapsule-containing self-healing asphalt”, *J. Ind. Eng. Chem.*, 29 (2015), sayfa 330-337.

- [21] R. Meirowitz, “Microencapsulation technology for coating and lamination of textiles Smart Text. Coatings Laminates”, 3 (2010), sayfa 125-154.
- [22] A.S.H. Makhoulouf, “Smart Composite Coatings and Membranes Woodhead”, (2016).
- [23] I.A. Kartsonakis, A.C. Balaskas, E.P. Koumoulos, C.A. Charitidis, G. Kordas, “Evaluation of corrosion resistance of magnesium alloy ZK10 coated with hybrid organic - inorganic film including containers”, Corros. Sci., 65 (2012), sayfa 481-493.
- [24] D.V. Andreeva, D.G. Shchukin, “Smart self-repairing protective coating”, Mater. Today, 11 (2008), sayfa 24-30, doi: 10.1016/S1369-7021(08)70204-9
- [25] E. Joussein, S. Petit, J. Churchman, B. Theng, D. Righi, B. Delvaux, “Halloysite clay minerals—a review Clay Miner.”, 40 (2005), sayfa 383-426, doi: 10.1180/0009855054040180
- [26] L. Yu, H. Wang, Y. Zhang, B. Zhang, J. Liu, E. Sci, “Recent advances in halloysite nanotube derived composites for water treatment”, Environ. Sci. Nano, 3 (2016), sayfa 28-44, doi: 10.1039/C5EN00149H
- [27] A. Stankiewicz, M.B. Barker, “Development of self-healing coatings for corrosion protection on metallic structures” Smart Mater. Struct. (2016), doi:10.1088/0964-1726/25/8/084013
- [28] V. Vergaro, E. Abdullayev, Y.M. Lvov, A. Zeitoun, R. Cingolani, R. Rinaldi, S. Loporatti, “Cytocompatibility and uptake of halloysite clay nanotubes Biomacromolecules”, 11 (2010), sayfa 820-826, doi:10.1021/bm9014446
- [29] H.A. Duarte, M.P. Lourenço, T. Heine, L. Guimarães, “Clay mineral nanotubes: stability, structure and properties” Stoichiometry and Materials Science – When Numbers Matter. (2009), sayfa 3-25, doi:10.5772/34459
- [30] M. Liu, Z. Jia, D. Jia, C. Zhou, “Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite”, Prog. Polym. Sci., 39 (2014), sayfa 1498-1525, doi:10.1016/j.progpolymsci.2014.04.004
- [31] R. Kamble, M. Ghag, S. Gaikawad, B.K. Panda, “Halloysite nanotubes and applications: a review”, J. Adv. Sci. Res., 3 (2012), sayfa 25-29.

- [32] P. Yuan, D. Tan, F. Annabi-Bergaya, “Properties and applications of halloysite nanotubes: recent research advances and future prospects”, *Appl. Clay Sci.*, 112–113 (2015), sayfa 75-93, doi: 10.1016/j.clay.2015.05.001
- [33] Shchukin D.G., Shchukina E., “Nanocontainer-based active systems: from self-healing coatings to thermal energy storage”, *Langmuir*, 35 (2019), sayfa 8603-8611.
- [34] Shchukin D.G., Zheludkevich M., Möhwald H.J., “Feedback active coatings based on incorporated nanocontainers”, *J. Mater. Chem.*, 16 (2006), sayfa 4561-4566.
- [35] Zehra S., Mobin M., Aslam R., Bhat S.U.I., “Nanocontainers: A comprehensive review on their application in the stimuli-responsive smart functional coatings, *Progress In Organic Coating*”, Volume 176, Mart 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.107389>
- [36] Bazylińska U., Wawrzyńczyk D., Kulbacka J., Frąckowiak R., Cichy B., Bednarkiewicz A., Samoć M., Wilk K.A., “Polymeric nanocapsules with up-converting nanocrystals cargo make ideal fluorescent bioprobes”, *Sci. Rep.*, 6 (2016), sayfa 1-14.
- [37] Chenan A., Ramya S., George R., Mudali U.K., “Hollow mesoporous zirconia nanocontainers for storing and controlled releasing of corrosion inhibitors”, *Ceram. Int.*, 40 (2014), sayfa 10457-10463
- [38] Graff A., Sauer M., Van Gelder P., Meier W., “Virus-assisted loading of polymer nanocontainer”, *PNAS*, 99 (2002), sayfa 5064-5068.
- [39] Shchukin D.G., Möhwald H., “Surface-engineered nanocontainers for entrapment of corrosion inhibitors”, *Adv. Funct. Mater.*, 17 (2007), sayfa 1451-1458.
- [40] Hong C.Y., Li X., Pan C.Y., “Fabrication of smart nanocontainers with a mesoporous core and a pH-responsive shell for controlled uptake and release”, *J. Mater. Chem.*, 19 (2009), sayfa 5155-5160.
- [41] Wei E., Minullina R., Abdullayev E., Fakhrullin R., Mills D., Lvov Y., “Enhanced efficiency of antiseptics with sustained release from clay nanotubes”, *RSC Adv.*, 4 (2014), sayfa 488-494.
- [42] Nguyen T.A., Assadi A.A., “Smart nanocontainers: preparation, loading/release processes and applications”, *Kenkyu J. Nanotechnol. Nanosci.*, 4 (2018), sayfa 01.

- [43] Zhang F., Ju P., Pan M., Zhang D., Huang Y., Li G., Li X., “Self-healing mechanisms in smart protective coatings: a review”, *Corros. Sci.*, 144 (2018), sayfa 74-88.
- [44] Lvov Y., Decher G., Moehwald H., “Assembly, structural characterization, and thermal behavior of layer-by-layer deposited ultrathin films of poly(vinyl sulfate) and poly(allylamine)”, *Langmuir*, 9 (1993), sayfa 481-486.
- [45] Caruso F., “Nanoengineering of particle surfaces”, *Adv. Mater.*, 13 (2001), sayfa 11-22.
- [46] Caruso F., Caruso R.A., Möhwald, “Nanoengineering of inorganic and hybrid hollow spheres by colloidal templating”, *Science*, 282 (1998), sayfa 1111-1114.
- [47] Andreeva D.V., Skorb E.V., “Multi- Layer smart coatings for corrosion protection of aluminium alloys and steel”, *Handbook of Smart Coatings for Materials Protection* 13, sayfa 307-312 doi : 10.1533/9780857096883.2.307
- [48] Lamaka , S.V. , Shchukin , D.G. , Andreeva , D.V. , Zheludkevich , M.L. , Möhwald , H. and Ferreira, “Sol-gel/polyelectrolyte active corrosion protection system”, *Adv Funct Mater*, 18 , sayfa 3137 – 3147 .
- [49] Farhat , T.R. and Schlenoff, “Corrosion control using polyelectrolyte multilayers”, *Electrochem Sol-State Lett* , 5 , sayfa 13 – 17.
- [50] Tomcsanyi , L. , Varga , K. , Bartik , I. , Horanyi , G. and Maleczki, “Electrochemical study of the pitting corrosion of aluminium and its alloys – II. Study of the interaction of chloride ions with a passive film on aluminium and initiation of pitting corrosion”, *Electrochem Acta* , 34 , sayfa 855 – 859 .
- [51] Farhat , T.R. and Schlenoff , J.B., “Ion transport and equilibria in polyelectrolyte multilayers”, *Langmuir* , 17 , sayfa 1184 – 1192 .
- [52] DeLongchamp , D.M. and Hammond , P.T. “Fast ion conduction in layer-by-layer polymer films”, *Chem Mater* , 15 , sayfa 1165 – 1173 .
- [53] Andreeva , D.V. , Fix , D. , Shchukin , D.G. and Möhwald , H., “Self-healing anticorrosion coatings based on pH-sensitive polyelectrolyte/inhibitor sandwichlike nanostructures ’, *Adv Mater* , 20 , 2789 – 2794 .
- [54] Schlenoff , J.B. , Dubas , S.T. and Farhat , “Sprayed polyelectrolyte multilayers”, *Langmuir* , 16 , sayfa 9968 – 9969.

- [55] Porcel, C.H. , Izquierdo, A. , Ball , V. , Decher , G. , Voegel , J.-C. and Schaaf , “Ultrathin coatings and (poly(glutamic acid)/polyallylamine) films deposited by continuous and simultaneous spraying”, *Langmuir* , 21 , sayfa 800 – 802 .
- [56] Wang Y., Liu D., Zheng Q., Zhao Q., Zhang H., Ma Y., Fallon J.K., Fu Q., Haynes M.T., Lin G.J.N.L., “Disulfide bond bridge insertion turns hydrophobic anticancer prodrugs into self-assembled nanomedicines, *Nanoletter*,” 14 (2014), sayfa 5577-5583.
- [57] Thanh N.T.K., Maclean N., Mahiddine S., “Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution”, *Chem. Rev.*, 114 (2014), sayfa 7610-7630.
- [58] Shutava T.G., Lvov Y.M., “Nano-engineered microcapsules of tannic acid and chitosan for protein encapsulation” , *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 6 (2006), sayfa 1655-1661.
- [59] Angelatos A.S., Radt B., Caruso F., “Light-responsive polyelectrolyte/gold nanoparticle microcapsules”, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005), sayfa 3071-3076.
- [60] Förster S., Plantenberg T., “From self-organizing polymers to nanohybrid and biomaterials”, *Angew. Chem.*, 41 (2002), sayfa 688-714.
- [61] Shchukina E., Wang H., Shchukin D. G., “ Nanocontainer- based self- healing coatings: current progress and future perspectives”, *The Royal Society of Chemistry*, vol.55, sayfa 3859-3867, 2019.
- [62] Can H.K., Üner G., “Water-soluble anhydride containing alternating copolymers as scale inhibitors Desalination”, *Volume 355*, 1 January 2015, sayfa 225-232
- [63] Can H.K., Karakus, G. & Tuzcu, N. “Synthesis, characterization and in vitro antibacterial assessments of a novel modified poly[maleic anhydride-*alt*-acrylic acid]/acriflavine conjugate”, *Polym. Bull.* 71, sayfa 2903–2921 (2014). Doi: <https://doi.org/10.1007/s00289-014-1230-2>
- [64] Erol K., Bülter M. B., Köse D.A. and Can H.K., "Water-soluble polymeric particle embedded cryogels: Synthesis, characterisation and adsorption of haemoglobin" *Journal of Polymer Engineering*, vol. 41, no. 8, 2021, sayfa 671-680. Doi: <https://doi.org/10.1515/polyeng-2020-0285>
- [65] S.M. Casseiro, I.R. Grova, et al. “Interplay Among Electronic Characteristics, Morphology and Device efficiency in Three Fluorene Alternated Copolymers, *Synthetic Metals*”, 219 (2016) sayfa 60–66.

- [66] Rzayev Z.M.O., Şenol B., Söylemez A.E., “Functional Copolymer/Organo-MMT Nanoarchitectures. VIII. Synthesis, Morphology and Thermal Behavior of Poly(maleic anhydride-altacrylamide) -Organo-MMT Clays Nanohybrids”, *Engineering*, 3 (2011) sayfa 73-82.
- [67] H. Kaplan Can, “Charge transfer complex formation in in-situ maleic anhydride and N-vinyl caprolactam copolymer and copolymer/organo-montmorillonite nanoarchitectures”, *Journal of Macromolecular Science, Part A Pure and Applied Chemistry*, 53 (2016) sayfa 26-33.
- [68] A.E. Akgül, “Akrilamid-Maleik Anhidrit Kopolimer Sentezi ve Monomer Bileşim Oranlarının Belirlenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, 2019
- [69] Bayrak S., “Maleik Anhidrit- Akrilik Asit Kopolimeri ile Seramik Kompozitinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ocak, 2012
- [70] Kaplan Can, H., A. L. Doğan, Z. M.O. Rzaev, A. Hasegeli Uner, and A. Güner, “Synthesis, Characterization and Antitumor Activity of Poly(maleic anhydride-co-vinyl acetate-co-acrylic acid)”, *Journal Applied of Polymer Science*, 100 (2006) sayfa 3425-3432.
- [71] B.K. Main, T. Medwick, C.L. Bailey, J.H. Shinkani, “Quantitative analysis of hydroxyurea and urea by proton nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy” *Pharma Res.*, 4 (1987), sayfa 412-415.
- [72] H. Kaplan-Can, G. Karakus, N. Tuzcu, “Synthesis, characterization and in vitro antibacterial assessments of a novel modified poly [maleic anhydride-alt-acrylic acid]/acriflavine conjugate” , *Polym. Bull.*, 71 (2014) sayfa 2903–2920.
- [73] Karakuş G., Can H.K., Yağlıoğlu A.Ş., “Synthesis, structural characterization, thermal behavior and cytotoxic/antiproliferative activity assessments of poly(maleic anhydride-alt-acrylic acid)/hydroxyurea polymer/drug conjugate”, *Journal of Molecular Structure*, Volume 1210, 15 Haziran 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.127989>
- [74] R. Akkaya, U. Ulusoy, “Preparation and Characterization of Poly(acrylamide/maleic acid)-based hydrogels Composites”, *Hacettepe J. Biol. & Chem.*, 39 (2011) sayfa 359–370.

- [75] Can H.K, Kavlak S., Güner A., ‘‘Experimental Approaches to Investigation of the Interaction in Between Anhydride Containing Copolymer and Poly(N-vinylPyrrolidone) Blends’’, *Polymers & Polymer Composites*, 24 (2016)
- [76] B. Wunderlich, ‘‘Thermal Analysis of Polimeric Materials’’, Springer, Berlin, 2005.
- [77] B. Willocq, J. Odent, ‘‘Advances in intrinsic self-healing polyurethanes and related composites’’, *RSC Advances*, 10 (2020) sayfa 13766-13782.
- [78] Hong G., Cheng H., Meng Y., Lin J., Chen Z., Zhang S., Song W., ‘‘Mussel-Inspired Polydopamine as a Green, Efficient, and Stable Platform to Functionalize Bamboo Fiber with Amino-Terminated Alkyl for High Performance Poly(butylene succinate) Composites’’, *Polymers*, 4 (2018) sayfa 10.
- [79] D.A. Skoog, F.J. Holler, ‘‘Enstrümental Analiz Yöntemleri’’, Bilim Yayınevi, 2007.
- [80] Ismail N.A., Moussa A.M., Kahraman R., Shakoor R.A., ‘‘Study on the corrosion behavior of polymeric nanocomposite coatings containing halloysite nanotubes loaded with multicomponent inhibitör’’, *Arabian Journal of Chemistry*, 8 Haziran 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.104107>
- [81] Khan, A., Hassanein, A., Habib, S., Nawaz, M., Shakoor, R.A., Kahraman, R., ‘‘Hybrid halloysite nanotubes as smart carriers for corrosion protection’’. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12, sayfa 37571– 37584, doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.0c08953>.
- [82] Xu D., Lou C., Huang J., Lu X., Xin Z., Zhou C., ‘‘Effect oh inhibitör-loaded halloysite nanotubes on active corrosion protection of polybenzoxazine coatings on mild steel’’, *Progress in Organic Coatings* 134, 2019, sayfa 126-133, doi: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.04.021>
- [83] Santagata M., Johnston C.T., ‘‘A study of nanoconfined water in halloysite’’, *Applied Clay Science*, Mayıs 2022, doi : <https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106467>
- [84] Liu C., Hou P., Qian B., Hu X., ‘‘Smart healable and reportable anticorrosion based on halloysite nanotubes carrying 8- hydroxyquinoline on steel’’, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Şubat 2023, Sayfa 109-118, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.10.050>

[85] Gao X., Chen F., Han G., Li Q., “High temperature and pressurized steaming/silane coupling comodification for wood fibers and its effect on the properties of wood fiber/HDPE composites”, *Macromolecular Research*, 25 (2017) sayfa 141-150.

[86] Cavallaro G., Lazzara G., Milioto S., “Nanocomposites based on halloysite nanotubes and sulphated galactan from red seaweed *Gloiopeltis*: Properties and delivery capacity of sodium diclofenac”, *International Journal of Biological Macromolecules*, Nisan 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123645>

TEZDEN ÜRETİLMİŞ BİLDİRİLER

[1] Akbıyık Demirel M., Kaplan Can H., “ Synthesis route of smart halloysite nanocontainers and their use in anti-corrosion coatings”, Sözlü Sunum, 6th International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences (EurasianBioChem 2023) October 11-13, 2023.www.EurasianBioChem.org