

Demir Yüzeyinin Kendiliğinden Oluşan
Silan ve Fosfonik Asit Yüzey Filmleriyle Modifikasyonu

Kezban AYKUT

DOKTORA TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Eylül 2019

Modification of Iron Surface by
Silane and Phosphonic Acid Self Assembled Monolayers

Kezban Aykut

DOCTORAL DISSERTATION

Department of Chemistry

September 2019

Demir Yüzeyinin Kendiliğinden Oluşan
Silan ve Fosfonik Asit Yüzey Filmleriyle Modifikasyonu

Kezban Aykut

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Anabilim Dalı
Fizikokimya Bilim Dalında
DOKTORA TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Aysel YURT

Bu Tez Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonunca
2015-616 kodlu bilimsel araştırma projesi kapsamında desteklenmiştir.

Eylül 2019

ONAY

Kimya Anabilim Dalı Doktora öğrencisi Kezban Aykut'un DOKTORA tezi olarak hazırladığı “Demir Yüzeyinin Kendiliğinden Oluşan Silan ve Fosfonik Asit Yüzey Filmleriyle Modifikasyonu” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Aysel YURT

İkinci Danışman : -

Doktora Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof. Dr. Aysel YURT

Üye : Prof. Dr. Gökhan SAVAROĞLU

Üye : Prof. Dr. Evrim HÜR

Üye : Prof. Dr. Necmettin CANER

Üye : Prof. Dr. Murat ERDEM

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Aysel YURT danışmanlığında hazırlamış olduğum “Demir Yüzeyinin Kendiliğinden Oluşan Silan ve Fosfonik Asit Yüzey Filmleriyle Modifikasyonu” başlıklı DOKTORA tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 09/09/2019

Kezban Aykut
İmza

ÖZET

Bu tez çalışmasında, üç silan (hekzil triklorosilan, undesil triklorosilan ve hekzil silan) ve üç fosfonik asit türevlerinin (1-amino hekzil fosfonik asit, undesil fosfonik asit ve hekzil fosfonik asit) demir yüzeyinde kendiliğinden oluşan tek tabakalarının (SAM) hazırlanması, karakterizasyonu ve özellikleri elektrokimyasal kuartz kristal mikroterazi (EQCM), potansiyondinamik polarizasyon (PP), temas açısı (CA), taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS), atomik kuvvet mikroskobu (AFM) yöntemleri ile araştırılmıştır. Elde edilen deneysel veriler silan ve fosfonik asit moleküllerinin pasifleştirilmiş demir yüzeyine kimyasal adsorpsiyonu ile hidrofobik ve koruyucu tabakalar oluşturduğunu göstermiştir. Modifiye edilmiş ve edilmemiş demir yüzeylerinin 0,1 M H₂SO₄ çözeltisindeki davranışları incelenmiş ve çalışılan tüm moleküllerin demir yüzeyinde koruyucu bir bariyer tabaka olarak davrandığı bulunmuştur. Daldırma süresinin artışı ile silan SAM'lerinin koruma etkinliği ve hidrofobik karakteri yükselirken; fosfonik asit SAM'lerinin korozyon direnci ve hidrofobik özelliği azalmıştır. Sonuç olarak, SAM'lerinin oluşumunda adsorplanan silan ve fosfonik asit miktarının ve özelliklerinin moleküler yapıya ve daldırma süresine bağlı olduğu bulunmuştur.

Moleküllerin metal yüzeyinde adsorpsiyonu ile oluşan SAM'lerin özellikleri ve moleküler yapı arasındaki ilişkiyi açıklamak için Gaussian 09 programı ile kuantum kimyasal hesaplamalar yapılmıştır. Deneysel veriler ile korele edilen teorik hesaplama sonuçları, adsorpsiyonun kimyasal mekanizma üzerinden yürüdüğünü ve SAM oluşumunda Cl, N gibi heteroatomların varlığının ve alkil zinciri uzunluğunun etkili olduğunu ortaya koymuştur.

Ayrıca, SAM'lerin kalitesinin arttırabilmesi amacıyla hekzil amin (HA) molekülleri ilavesi ile karma SAM'ler hazırlanmıştır. Elde edilen veriler demir yüzeyinde HA moleküllerinin sadece hekzil fosfonik asit SAM yapısının hidrofobik karakterini ve asidik ortamda yüzeyi koruma derecesini yükselttiğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Demir, kendiliğinden oluşan tek tabaka, silan, fosfonik asit, EQCM, korozyon.

SUMMARY

In this study, preparation, characterization and properties of self assembled monolayers (SAMs) of three silan derivatives (hexyl trichlorosilane, undecyl trichlorosilane, and hexyl silane) and three phosphonic acid (1-amino hexyl phosphonic acid, undecyl phosphonic acid, and hexyl phosphonic acid) on iron surface have been investigated by electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM), potentiodynamic polarization (PP), contact angle (CA), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersed X-ray spectroscopy (EDS), atomic force microscopy (AFM). Obtained experimental data demonstrated that modification of metal by investigated molecules resulted in the formation of hydrophobic and protective layers by chemisorption of silane and phosphonic acid molecules on the surface of passivated iron. The corrosion properties of bare and modified iron surfaces were tested in 0.1 M H_2SO_4 solution. It was found that SAMs of all investigated compounds act as protective barriers. Corrosion protection efficiencies and hydrophobic properties of Si/SAMs increase proportionally with the time immersion increments, whereas, corrosion rates and hydrophilic character of PA/SAMs increase with increasing immersion time. Consequently, adsorbed amounts of phosphonic acids and silanes, and also the properties of prepared SAMs, were strongly influenced by immersion time and molecular structure.

In order to explain the relationship between the properties of SAMs, which are formed by the adsorption of molecules on metal surface, and molecular structure, quantum chemical calculations were performed by Gaussian 09 software. Correlation of quantum chemical calculations with experimental data revealed that the presence of heteroatoms such as Cl, N and alkyl chain length enhanced adsorption in SAM formation and molecules are adsorbed on the iron surface with chemical mechanism.

In addition, mixed SAM's were prepared with the addition of hexyl amine (HA) molecules in order to improve the quality of SAM's. Obtained data showed that HA molecules on the iron surface increased the hydrophobic character of the only HPA/SAM structure and the degree of surface protection in the acidic environment.

Keywords: Iron, self assembled monolayer, silane, phosphonic acid, EQCM, corrosion.

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim boyunca danışmanlığımı üstlenmiş olan, tez çalışmamın planlanmasından sonuçlandırılmasına kadar geçen süreçte kıymetli zamanını ayırarak engin bilgi ve tecrübeleriyle her konudaki desteğini ve yardımını esirgemedi bana yol gösteren değerli hocam Sayın Prof. Dr. Aysel YURT'a

Tez çalışmamı 2015-616 kodlu bilimsel araştırma projesi olarak destekleyen Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na

Tez Süreci İzleme sunumlarında yapmış oldukları değerlendirmeler ile tezimin şekillenmesine katkı sağlayan Tez İzleme Komitesinde yer alan değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Gökhan SAVAROĞLU'na ve Sayın Prof. Dr. Evrim HÜR'e

AFM analizlerinin gerçekleştirilmesini sağlayan değerli hocam Sayın Prof. Dr. İdris AKYÜZ'e

Deneysel çalışmalar sırasında kullandığım silindirik demir çalışma elektrotların hazırlanmasında yardımlarını esirgemeyen Bilgisayar İşletmeni Sayın Ferhat ÖZALP (Eskişehir Valiliği-Yatırım İzleme ve Koordinasyon Başkanlığı)'e

Ve hayatımın her döneminde olduğu gibi doktora eğitimim boyunca göstermiş oldukları maddi manevi her türlü desteklerinden dolayı sevgili AİLEM'e

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Kezban AYKUT

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xxi
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3
3. TEORİK BİLGİ	13
3.1. Demir metali ve özellikleri	13
3.2. Elektrolitik olarak demir kaplama süreci	14
3.3. Demir metalinin yüzey özelliklerinin değiştirilmesi	18
3.4. Kendiliğinden oluşan tek tabaka (Self assembled monolayer – SAM) yöntemi	19
3.4.1. Metal yüzeyinde SAM oluşumu	21
3.4.1.1. <u>Metal elektrot yüzeyinin ön hazırlığı</u>	21
3.4.1.2. <u>Çözücü seçimi</u>	21
3.4.1.3. <u>Çözelti derişimi ve daldırma süresi</u>	22
3.4.1.4. <u>Sıcaklık</u>	22
3.4.2. Metal elektrot yüzeyinde organosilan SAM oluşumu	22
3.4.3. Metal elektrot yüzeyinde fosfonik asit SAM oluşumu	25
3.4.4. SAM Uygulamaları	28
3.5. Korozyon	28
3.5.1. Korozyonun termodinamiği	30
3.5.2. Korozyonun kinetiği	32
3.5.3. Pasiflik	36
3.5.4. Korozyonun çeşitleri	37
3.5.5. Korozyona karşı alınabilecek önlemler	38

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

3.6. Metal elektrot yüzeyindeki SAM' lerin karakterizasyonu	39
3.6.1. Elektrokimyasal kuvars kristal mikroterazi (EQCM)	39
3.6.2. Temas açısı (CA) ölçümleri	41
3.6.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) - enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS)	44
3.6.4. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)	46
3.6.5. Potansiyodinamik polarizasyon (PP) yöntemi	47
4. MATERYAL VE YÖNTEM	49
4.1. Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan elektrotlar	49
4.2. Kullanılan kimyasal maddeler ve çözeltiler	49
4.3. Deneylerin yapılışı	50
4.3.1. Çalışma elektrotlarının hazırlanması	50
4.3.2. Demir elektrot yüzeyinin pasifleştirilmesi	51
4.3.3. Demir elektrot yüzeyine SAM'lerin oluşturulması	51
4.3.3.1. <u>Silan yüzey filmlerinin hazırlanması</u>	51
4.3.3.2. <u>Fosfonik asit yüzey filmlerinin hazırlanması</u>	53
4.3.4. EQCM ölçümleri	54
4.3.5. PP ölçümleri	54
4.3.6. CA ölçümleri	54
4.3.7. SEM-EDS ölçümleri	54
4.3.8. AFM ölçümleri	55
4.4. Kuantum kimyasal hesaplamalar	55
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	56
5.1. Fe/QCM Elektrodun Hazırlanması	56
5.2. Demir Elektrot Yüzeyinin Silan Türevleriyle Modifikasyonu	58
5.2.1. Demir yüzeyinde silan/SAM oluşumu	58
5.2.1.1. <u>Si/SAM oluşumunun CA deneyleriyle izlenmesi</u>	58
5.2.1.2. <u>Si/SAM oluşumunun SEM-EDS deneyleriyle izlenmesi</u>	60

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

5.2.1.3. <u>Si/SAM oluşumunun AFM deneyleriyle izlenmesi</u>	62
5.2.1.4. <u>Si/SAM oluşumunun EQCM deneyleriyle izlenmesi</u>	64
5.2.2. Demir elektrot yüzeyinde oluşturulan Si/SAM'lerinin asidik ortamdaki davranışlarının incelenmesi	69
5.2.2.1. <u>Si/SAM'lerinin asidik ortamdaki davranışlarının PP ile izlenmesi</u>	69
5.2.2.2. <u>Si/SAM'lerinin asidik ortamdaki davranışlarının SEM ile izlenmesi</u>	73
5.2.3. Si/SAM oluşumuna ve kararlılığı üzerine molekül yapısının etkisinin kuantum kimyasal hesaplamalar ile incelenmesi	74
5.3. Demir elektrot yüzeyinin (silan+hekzil amin) türevleriyle modifikasyonu.....	81
5.3.1. Demir yüzeyinde (silan+hekzil amin)/SAM oluşumu	81
5.3.1.1. <u>(Si+HA)/SAM oluşumunun CA deneyleriyle izlenmesi</u>	82
5.3.1.2. <u>(Si+HA)/SAM oluşumunun SEM-EDS deneyleriyle izlenmesi</u>	83
5.3.2. Demir elektrot yüzeyinde oluşturulan (Si+HA)/SAM'lerinin asidik ortamdaki davranışlarının incelenmesi	85
5.3.2.1. <u>(Si+HA)/SAM'lerinin asidik ortamdaki davranışlarının PP ile izlenmesi</u>	86
5.3.2.2. <u>(Si+HA)/SAM'lerinin asidik ortamdaki davranışlarının SEM ile izlenmesi</u>	90
5.4. Demir elektrot yüzeyinin fosfonik asit türevleriyle modifikasyonu	90
5.4.1 Demir yüzeyinde fosfonik asit/SAM oluşumu	90
5.4.1.1. <u>PA/SAM oluşumunun EQCM deneyleriyle izlenmesi</u>	90
5.4.1.2. <u>PA/SAM oluşumunun CA deneyleriyle izlenmesi</u>	94
5.4.1.3. <u>PA/SAM oluşumunun SEM-EDS deneyleriyle izlenmesi</u>	95
5.4.1.4. <u>PA/SAM oluşumunun AFM deneyleriyle izlenmesi</u>	97
5.4.2. Demir elektrot yüzeyinde oluşturulan PA/SAM'lerinin asidik ortamdaki davranışlarının incelenmesi	98
5.4.2.1. <u>PA/SAM'lerinin asidik ortamdaki davranışlarının EQCM ile izlenmesi</u>	99

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

5.4.2.2. <u>PA/SAM'lerinin asidik ortamdaki davranışlarının PP ile izlenmesi</u> ...	103
5.4.2.3. <u>PA/SAM'lerinin asidik ortamdaki davranışlarının SEM ile</u> <u>İzlenmesi</u>	106
5.4.3. PA/SAM oluşumu ve kararlılığı üzerine molekül yapısının etkisinin kuantum kimyasal hesaplamalar ile incelenmesi	107
5.5. Demir elektrot yüzeyinin (fosfonik asit+hekzil amin) türevleriyle modifikasyonu	111
5.5.1. Demir yüzeyinde (fosfonik asit+hekzil amin)/SAM oluşumu	111
5.5.1.1. <u>(PA+HA)/SAM oluşumunun EQCM deneyleriyle izlenmesi</u>	111
5.5.1.2. <u>(PA+HA)/SAM oluşumunun CA deneyleriyle izlenmesi</u>	116
5.5.1.3. <u>(PA+HA)/SAM oluşumunun SEM-EDS deneyleriyle izlenmesi</u>	117
5.5.2. Demir elektrot yüzeyinde oluşturulan (PA+HA)/SAM'lerinin asidik ortamdaki davranışlarının incelenmesi	119
5.2.2.1. <u>(PA+HA)/SAM'lerinin asidik ortamdaki davranışlarının EQCM</u> <u>ile izlenmesi</u>	119
5.2.2.2. <u>(PA+HA)/SAM'lerinin asidik ortamdaki davranışlarının PP</u> <u>ile izlenmesi</u>	122
5.2.2.3. <u>(PA+HA)/SAM'lerinin asidik ortamdaki davranışlarının SEM</u> <u>ile izlenmesi</u>	125
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	128
KAYNAKLAR DİZİNİ	130
ÖZGEÇMİŞ	144

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sekil

Sayfa

2.1. AISI30SS substrat yüzeyine GPTMS/PFDS çift tabakaların oluşumunun şematik gösterimi	9
3.1. Elektrolitik kaplama hücresinin şematik gösterimi	14
3.2. Adsorplanan organik moleküllerinin metal yüzeyine tutunmasının şematik gösterimi	20
3.3. Metal yüzeyine organosilan SAM oluşum mekanizmasının şematik gösterimi	24
3.4. Fosfonik asit moleküllerinin metal yüzeyine adsorpsiyonu için önerilen mekanizma, yol 1: Lewis asidik metal oksit yüzeyleri, yol 2: zayıf Lewis asidik metal oksit yüzeyleri	26
3.5. Metal oksit yüzeylerine bağlanma biçimi; a, b: 1 dişli; c, d: 2 dişli; e: 3 dişli; f, g: 2 dişli şelat; h: 3 dişli şelat; i, j, k, l: hidrojen bağı ilaveli	27
3.6. Demir-su sistemi için Pourbaix diyagramı	31
3.7. Pourbaix diyagramında bölgeler	32
3.8. Polarizasyon eğrileri	34
3.9. Pasifleşebilen demir metali için E-Logj eğrileri	37
3.10. EQCM cihazının şematik gösterimi	40
3.11. a) Temas açısı ölçümü, b) Hidrofilik, c) Hidrofobik, d) Süperhidrofobik yüzeylerin üzerinde sıvı damlası	42
3.12. Temas açısı ölçüm cihazının şematik gösterimi	43
3.13. Sessile damla ve pendant damla şekli	43
3.14. SEM cihazının şematik gösterimi	45
3.15. AFM cihazını şematik gösterimi	47
4.1. Deneysel işlemler sırasında kullanılan çalışma elektrotları	49
4.2. Demir yüzeyinde silan SAM'lerinin hazırlanmasın şematik olarak gösterimi	52
4.3. Demir yüzeyinde fosfonik asit SAM'lerinin hazırlanmasın şematik olarak gösterimi.....	53

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.1. Elektrolitik olarak demir biriktirme sürecinde QCM elektrot yüzeyindeki zamana bağlı frekans ve kütle değişimi	57
5.2. Elektrolitik olarak demir biriktirme sürecinde QCM elektrot yüzeyindeki zamana bağlı frekans ve potansiyel değişimi	57
5.3. Farklı daldırma sürelerinde silan türevleriyle modifiye edilen demir elektrotların yüzeyindeki su damlası görüntüleri ve katı-sıvı arasındaki temas açısı değerleri	59
5.4. 10^{-3} M silan çözeltilerine 6 saat daldırılarak modifiye edilmiş ve edilmemiş demir elektrot için SEM görüntüleri	62
5.5. 10^{-3} M silan çözeltilerine 1 saat daldırılarak modifiye edilmiş ve edilmemiş demir elektrot için AFM görüntüleri ve ortalama pürüzlülük değerleri	63
5.6. 10^{-3} M HKS çözeltisi içerisindeki Fe/QCM elektrot yüzeyindeki zamana bağlı frekans ve potansiyel değişimi	65
5.7. 10^{-3} M UKS çözeltisi içerisindeki Fe/QCM elektrot yüzeyindeki zamana bağlı frekans ve potansiyel değişimi.....	65
5.8. 10^{-3} M HS çözeltisi içerisindeki Fe/QCM elektrot yüzeyindeki zamana bağlı frekans ve potansiyel değişimi	66
5.9. 0,1 M H_2SO_4 çözeltisi içerisindeki modifiye edilmemiş, 1, 6 ve 24 saat süreyle 10^{-3} M HKS molekülleri ile modifiye edilmiş demir elektrot için PP eğrileri	70
5.10. 0,1 M H_2SO_4 çözeltisi içerisindeki modifiye edilmemiş, 1, 6 ve 24 saat süreyle 10^{-3} M UKS molekülleri ile modifiye edilmiş demir elektrot PP eğrileri	71
5.11. 0,1 M H_2SO_4 çözeltisi içerisindeki modifiye edilmemiş, 1, 6 ve 24 saat süreyle 10^{-3} M HS molekülleri ile modifiye edilmiş demir elektrot PP eğrileri	71
5.12. 10^{-3} M Si çözeltilerine 6 saat daldırılarak modifiye edilmiş ve edilmemiş demir elektrotların 0,1 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde 1 saat bekletilerek alınan SEM görüntüleri	74
5.13. Silan molekülleri için olası hidroliz ürünlerinin şematik gösterimi	75

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.14. Silan molekülleri ve olası hidroliz ürünleri için yüzde koruma etkinliğine karşı E_H , E_L ve E_L-E_H grafikleri	77
5.15. Silan molekülleri için sınır moleküler orbital yoğunluk dağılımı	78
5.16. Silan moleküllerinin adsorpsiyonunun şematik gösterimi	80
5.17. 10^{-3} M HA ve/veya silan çözeltilerine 1 saat daldırılarak modifiye edilmiş ve edilmemiş demir elektrotların yüzeyindeki su damlası görüntüleri ve katı-sıvı arasındaki temas açısı değerleri	83
5.18. 10^{-3} M HA ve/veya silan çözeltilerine 1 saat daldırılarak modifiye edilmiş ve edilmemiş demir elektrot için SEM görüntüleri	84
5.19. 0,1 M H_2SO_4 çözeltisi içerisindeki modifiye edilmemiş, 1 saat süreyle 10^{-3} M HA ve/veya HKS molekülleri ile modifiye edilmiş demir elektrot için PP eğrileri	87
5.20. 0,1 M H_2SO_4 çözeltisi içerisindeki modifiye edilmemiş, 1 saat süreyle 10^{-3} M HA ve/veya UKS molekülleri ile modifiye edilmiş demir elektrot için PP eğrileri	87
5.21. 0,1 M H_2SO_4 çözeltisi içerisindeki modifiye edilmemiş, 1 saat süreyle 10^{-3} M HA ve/veya HS molekülleri ile modifiye edilmiş demir elektrot için PP eğrileri	88
5.22. 10^{-3} M HA ve/veya silan çözeltilerine 1 saat daldırılarak modifiye edilmiş ve edilmemiş demir elektrotların 0,1 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde 1 saat bekletilerek alınan SEM görüntüleri	89
5.23. 10^{-3} M APA çözeltisi içerisindeki Fe/QCM elektrot yüzeyindeki zamana bağlı frekans ve potansiyel değişimi	92
5.24. 10^{-3} M UPA çözeltisi içerisindeki Fe/QCM elektrot yüzeyindeki zamana bağlı frekans ve potansiyel değişimi	92
5.25. 10^{-3} M HPA çözeltisi içerisindeki Fe/QCM elektrot yüzeyindeki zamana bağlı frekans ve potansiyel değişimi	93

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.26. Farklı daldırma sürelerinde PA türevleriyle modifiye edilen demir elektrotların yüzeyindeki su damlası görüntüleri ve katı-sıvı arasındaki temas açısı değerleri	94
5.27. 10^{-3} M PA çözeltilerine 1 saat daldırılarak modifiye edilmiş ve edilmemiş demir elektrot için SEM görüntüleri	96
5.28. 10^{-3} M PA çözeltilerine 1 saat daldırılarak modifiye edilmiş ve edilmemiş demir elektrot için AFM görüntüleri ve ortalama pürüzlülük değerleri	98
5.29. 0,1 M H_2SO_4 içerisinde Fe/QCM elektrot yüzeyindeki zamana bağlı frekans değişimi	100
5.30. 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı daldırma süreleri ile APA molekülleriyle modifiye edilen Fe/QCM elektrot yüzeylerindeki zamana bağlı frekans değişimleri	100
5.31. 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı daldırma süreleri ile UPA molekülleriyle modifiye edilen Fe/QCM elektrot yüzeylerindeki zamana bağlı frekans değişimleri	101
5.32. 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı daldırma süreleri ile HPA molekülleriyle modifiye edilen Fe/QCM elektrot yüzeylerindeki zamana bağlı frekans değişimleri	101
5.33. 0,1 M H_2SO_4 çözeltisi içerisindeki modifiye edilmemiş 1 ve 6 saat süreyle 10^{-3} M APA molekülleri ile modifiye edilmiş demir elektrotla elde edilen PP eğrileri	103
5.34. 0,1 M H_2SO_4 çözeltisi içerisindeki modifiye edilmemiş 1 ve 6 saat süreyle 10^{-3} M UPA molekülleri ile modifiye edilmiş demir elektrotla elde edilen PP eğrileri	104
5.35. 0,1 M H_2SO_4 çözeltisi içerisindeki modifiye edilmemiş 1 ve 6 saat süreyle 10^{-3} M HPA molekülleri ile modifiye edilmiş demir elektrotla elde edilen PP eğrileri	104

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.36. 10^{-3} M PA çözeltilerine 1 saat daldırılarak modifiye edilmiş ve edilmemiş demir elektrotların 0,1 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde 1 saat bekletilerek alınan SEM görüntüleri	106
5.37. PA molekülleri ve olası hidroliz ürünleri için yüzde koruma etkinliğine karşı E_H , E_L ve E_L-E_H grafikleri	108
5.38. PA molekülleri için sınır moleküler orbital yoğunluk dağılımı	109
5.39. PA moleküllerinin adsorpsiyonunun şematik gösterimi.....	110
5.40. 10^{-3} M HA ve/veya APA çözeltisi içerisindeki Fe/QCM elektrot yüzeyindeki zamana bağlı frekans değişimi	113
5.41. 10^{-3} M HA ve/veya APA çözeltisi içerisindeki Fe/QCM elektrot yüzeyindeki zamana bağlı potansiyel değişimi	113
5.42. 10^{-3} M HA ve/veya UPA çözeltisi içerisindeki Fe/QCM elektrot yüzeyindeki zamana bağlı frekans değişimi	114
5.43. 10^{-3} M HA ve/veya UPA çözeltisi içerisindeki Fe/QCM elektrot yüzeyindeki zamana bağlı potansiyel değişimi	114
5.44. 10^{-3} M HA ve/veya HPA çözeltisi içerisindeki Fe/QCM elektrot yüzeyindeki zamana bağlı frekans değişimi	115
5.45. 10^{-3} M HA ve/veya HPA çözeltisi içerisindeki Fe/QCM elektrot yüzeyindeki zamana bağlı potansiyel değişimi	115
5.46. 10^{-3} M HA ve/veya PA çözeltilerine 1 saat daldırılarak modifiye edilmiş ve edilmemiş demir elektrotların yüzeyindeki su damlası görüntüleri ve katı-sıvı arasındaki temas açısı değerleri	117
5.47. 10^{-3} M HA ve/veya PA çözeltilerine 1 saat daldırılarak modifiye edilmiş ve edilmemiş demir elektrot için SEM görüntüleri	118
5.48. 0,1 M H_2SO_4 çözeltisi içerisindeki 1 saat süreyle 10^{-3} M HA ve/veya APA çözeltisinde bekletilerek modifiye edilmiş Fe/QCM elektrot yüzeylerindeki zamana bağlı frekans değişimleri	121

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.49. 0,1 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içerisindeki 1, saat süreyle 10 ⁻³ M HA ve/veya APA çözeltisinde bekletilerek modifiye edilmiş Fe/QCM elektrot yüzeylerindeki zamana bağlı frekans değişimleri	121
5.50. 0,1 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içerisindeki 1 saat süreyle 10 ⁻³ M HA ve/veya HPA çözeltisinde bekletilerek modifiye edilmiş Fe/QCM elektrot yüzeylerindeki zamana bağlı frekans değişimleri	122
5.51. 0,1 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içerisindeki modifiye edilmemiş, 1 saat süreyle 10 ⁻³ M HA ve/veya APA molekülleri ile modifiye edilmiş demir elektrot için PP eğrileri	123
5.52. 0,1 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içerisindeki modifiye edilmemiş, 1 saat süreyle 10 ⁻³ M HA ve/veya UPA molekülleri ile modifiye edilmiş demir elektrot için PP eğrileri	123
5.53. 0,1 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içerisindeki modifiye edilmemiş, 1 saat süreyle 10 ⁻³ M HA ve/veya HPA molekülleri ile modifiye edilmiş demir elektrot için PP eğrileri	124
5.54. 10 ⁻³ M HA ve/veya PA çözeltilerine 1 saat daldırılarak modifiye edilmiş ve edilmemiş demir elektrotların 0,1 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içerisinde 1 saat bekletilerek alınan SEM görüntüleri	127

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.1. SAM oluşum sürecinde kullanılan kimyasal maddeler	50
5.1. 10^{-3} M silan çözeltilerine 1 saat daldırılarak modifiye edilmiş ve edilmemiş demir elektrot için EDS analiz sonuçları	62
5.2. Si/SAM oluşum sürecinde Fe/QCM elektrot yüzeyindeki zamana bağlı frekans ve kütle değişim değerleri	67
5.3. 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde silan molekülleriyle farklı daldırma sürelerinde modifiye edilmiş ve edilmemiş demir elektrotlar ile elde edilen PP parametreleri	72
5.4. Silan moleküllerinin DFT/B3LYP/LANL2DZ yöntemi kullanılarak elde edilen teorik kuantum kimyasal parametreleri	76
5.5. Silan moleküllerinin DFT/B3LYP/LANL2DZ yöntemi kullanılarak elde edilen Mullikan yük dağılımları	79
5.6. Silan moleküllerinin DFT/B3LYP/LANL2DZ yöntemi kullanılarak elde edilen dipol moment değerleri	79
5.7. 10^{-3} M HA ve/veya silan çözeltilerine 1 saat daldırılarak modifiye edilmiş ve edilmemiş demir elektrot için EDS analiz sonuçları	85
5.8. 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde yüzeyi 10^{-3} M HA ve/veya silan çözeltilerine 1 saat daldırılarak modifiye edilmiş ve edilmemiş demir elektrot için elde edilen PP parametreleri	88
5.9. PA/SAM oluşum sürecinde Fe/QCM elektrot yüzeyindeki zamana bağlı frekans ve kütle değişim değerleri	93
5.10. 10^{-3} M PA çözeltilerine 1 saat daldırılarak modifiye edilmiş ve edilmemiş demir elektrot için EDS analiz sonuçları	96
5.11. 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde PA molekülleriyle farklı daldırma sürelerinde modifiye edilmiş ve edilmemiş demir elektrotlar ile elde edilen EQCM parametreleri	102

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
5.12. 0,1 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde PA molekülleriyle farklı daldırma sürelerinde modifiye edilmiş ve edilmemiş demir elektrotlar ile elde edilen PP parametreleri	105
5.13. PA moleküllerinin MP2/LAZL2DZ yöntemi kullanılarak elde edilen teorik kuantum kimyasal parametreleri	108
5.14. PA moleküllerinin MP2/LAZL2DZ yöntemi kullanılarak elde edilen dipol moment değerleri	109
5.15. PA moleküllerinin MP2/LAZL2DZ yöntemi kullanılarak elde edilen Mullikan yük dağılımları	109
5.16. HA ve/veya UPA SAM' lerinin oluşum sürecinde Fe/QCM elektrot yüzeyindeki zamana bağlı frekans ve kütle değişim değerleri	116
5.17. 10 ⁻³ M HA ve/veya PA çözeltilerine 1 saat daldırılarak modifiye edilmiş ve edilmemiş demir elektrot için EDS analiz sonuçları	119
5.18. 0,1 M H ₂ SO ₄ HA ve/veya PA çözeltilerine 1 saat daldırılarak modifiye edilmiş ve edilmemiş Fe/QCM elektrot ile elde edilen EQCM parametreleri	122
5.19. 0,1 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde yüzeyi 10 ⁻³ M HA ve/veya PA çözeltilerine 1 saat daldırılarak modifiye edilmiş ve edilmemiş demir elektrot için elde edilen PP parametreleri	124

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

μ	Dipol moment
M	Derişim (Molarite)
$^{\circ}\text{C}$	Santigrad derece
R	Evrensel gaz sabiti
t	Zaman

Açıklamalar

Kısaltmalar

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Alüminyum sülfat
D	Debye
FeSO_4	Demir (II) sülfat
H_2SO_4	Sülfürik asit
H_3BO_3	Borik asit
IE	Koruma etkinliği
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Sodyum Tetraborat Dekahidrat

Açıklamalar

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Demir, yumuşak özellikte olması, kolayca şekillendirilebilmesi, yüksek düzeyde ısı ve elektrik iletkenliği sergilemesinden dolayı endüstrinin birçok alanında yaygın bir şekilde kullanılan önemli metallere birisidir. Oldukça aktif bir metal olan demirin yüzeyi içinde bulunduğu çevre koşullarına bağlı olarak kolayca oksitlenebilmektedir. Bunun sonucu olarak demir metalinin mekanik, manyetik, termal ve yapısal özelliklerinin değişmesi ile demirli malzemelerin kullanım ömrü azalmaktadır. Gerek yüzey özelliklerinin korunması gerekse yeni fonksiyonel yüzeyler elde edilmesini sağlamak amacıyla metal yüzeyleri modifiye edilmektedir (Idczak vd., 2016; Kaya vd., 2016; Feng vd., 2006).

Metal yüzeylerinin modifikasyonu için farklı yöntemler bulunmakla birlikte hazırlama aşamasının basit, yüzeyi kaplama oranının yüksek ve maliyetinin düşük olması gibi avantajları nedeniyle kendiliğinden oluşan tek tabaka (Self Assembled Monolayer – SAM) metodu son yıllarda sıklıkla kullanılmaktadır. Fonksiyonel yüzeylerin elde edilmesini sağlayan SAM yöntemi, bu amacının yanında korozyon önleme (Rajendran vd., 2012; Ma vd., 2003; Alagta vd., 2008; Feng vd., 2007; Li vd., 2007), elektrokimyasal veya biyo sensör üretimi (Kruszewski vd., 2013; Chow vd., 2010; Amalric vd., 2009; Mahapatro vd., 2006; Yoshioka vd., 2003), elektrokataliz (Akinbulu vd., 2011) gibi birçok farklı alanda da kullanılmaktadır. Metalin uygun bir çözeltiye daldırılmasıyla metal yüzeyine adsorplanan amfifilik organik moleküllerin yüzey üzerinde tekrar düzenlenmesi ile SAM yapısının oluşumu gerçekleşmektedir (Qiang vd., 2018; Banu vd., 2016; Abohalkuma ve Telegdi, 2015). Metal yüzeyinde SAM oluşturmak için kullanılan organik moleküllerin yapısında; metal yüzeyi ile reaksiyona giren fonksiyonel baş kısmı, tekli tabakanın oluşumunu destekleyen alkil zinciri kısmı ve filmin yüzey özelliklerinin belirleyen fonksiyonel uç kısmı olmak üzere üç farklı kimyasal grup bulunmaktadır (Kim vd., 2018; Khaldi ve Lyon, 2012).

Literatürde farklı amaçlar için çeşitli metal ve alaşımları üzerinde silan, tiyol, amin, Schiff bazı ve fosfonik asit türevleriyle oluşturulan SAM'lerin oluşum mekanizmaları ve fonksiyonel özelliklerinin incelenmesi için elektrokimyasal empedans spektroskopisi

(EIS), fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FT-IR), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), temas açısı (CA), taramalı elektron mikroskopisi (SEM), atomik kuvvet mikroskopisi (AFM), potansiyondinamik polarizasyon (PP), enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) gibi farklı tekniklerin kullandığı pek çok çalışma bulunmaktadır (Rončević vd., 2018; Gheonea vd., 2017; Jun-e vd., 2017; Wang vd., 2014; Kanoza vd., 2012; Fan vd., 2011; Lim vd., 2010; Paszternak vd., 2010; Mani vd., 2009; Hintze ve Calle, 2006). Ancak, elektrot yüzeyindeki kütle değişimine duyarlı bir teknik olan elektrokimyasal kuartz kristal mikroterazi (EQCM) yöntemi ile metal yüzeylerinde SAM oluşumuna dair sınırlı sayıda araştırmanın bulunduğu dikkat çekmektedir (Etteyeb vd., 2015; Appa Rao vd., 2010; Appa Rao vd., 2009). Silan ve fosfonik asit türevlerinin bakır (Sinapi vd., 2002; Wan vd., 2012; Shouqing ve Xiaohui, 2017), alüminyum (Qu vd., 2013; Jun-e vd., 2017; Wang vd., 2005; Hintze ve Calle 2006; Neves vd., 2013, Liakos vd., 2004), magnezyum (Grubač vd., 2013) ve nikel (Quiñones vd., 2008) üzerinde SAM oluşumunun incelendiğini pek çok araştırma bulunmakla birlikte bu moleküllerin demir yüzeyinin fonksiyonelleştirilmesinde kullanımını içeren çalışmaların çok az sayıda (Kanoza vd., 2012; Paszternák vd., 2007) olduğu bilinmektedir. Ayrıca, iki farklı molekülün kullanılmasıyla metal yüzeylerinde karma SAM'lerin oluşturulduğu çalışmaların yer almasına rağmen demir metali yüzeyinde silan – amin ve fosfonik asit – amin karma SAM'lerin oluşumunun incelendiği araştırmaların bulunmadığı göze çarpmaktadır (Wang vd., 2014; Vuori vd., 2014; Guo vd., 2006).

Bu tez çalışması kapsamında, farklı moleküler yapıdaki silan ve fosfonik asit molekülleri kullanılarak demir elektrot yüzeyinin SAM tekniği ile modifikasyonu amaçlanmıştır. Bu hedef doğrultusunda literatürde daha önce demirin modifikasyonunda kullanımına dair bir çalışma bulunmayan hekzil silan, hekzil triklorosilan, undesil triklorosilan, hekzil fosfonik asit, 1-amino hekzil fosfonik asit ve undesil fosfonik asit molekülleri ile demir elektrot yüzeyinde SAM'ler hazırlanmıştır. Silan ve fosfonik asit SAM'lerinin oluşum sürecinin ve mekanizmasının aydınlatılmasının yanında sülfürik asit çözeltisindeki davranışlarının incelenmesi amacıyla EQCM, PP, CA, SEM, EDS ve AFM deneysel yöntemleri ile SAM oluşumu üzerine moleküler yapının etkisinin belirlenmesi için kuantum kimyasal hesaplamalar yapılmıştır. Ayrıca, demir elektrot yüzeyine oluşturulan silan ve fosfonik asit SAM'lerinin iyileştirilmesi amacıyla hekzil amin ve silan ile hekzil amin ve fosfonik asit molekülleri ile karma SAM'ler hazırlanmıştır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Literatürde metal ve alaşım yüzeylerine hazırlanmış SAM yapılarının oluşum süreci ile özelliklerinin incelendiği ve elde edilen yeni yüzeylerin çeşitli uygulamalarda kullanılabileceğini gösteren pek çok bilimsel çalışma yer almaktadır. Ancak, SAM'lerinin oluşumu ve özellikleri üzerine molekül yapısının etkisini araştırmak veya SAM'lerin kullanım alanlarını çeşitlendirmek gibi amaçlar için bu konudaki çalışmalar devam etmektedir. Bu yüzden çalışmamıza yön vermesi için literatürde bulunan bazı araştırmalar incelenmiş ve aşağıdaki gibi özetlenmiştir:

Stearik asit (SA) ve dietilentriamin (DETA) bileşiklerini kullanarak stearik imidazolin (IM) sentezleyen Liu vd. (2006) IM ve SA moleküllerinin demir yüzeyine kendiliğinden oluşan tek tabakaların 0,1 M HClO₄ ortamında demirin aşınması üzerindeki etkilerini EIS ve PP yöntemleri ile incelemişlerdir. Yapılan çalışmalar sonucunda IM moleküllerinin oluşturduğu SAM'in koruma etkinliğinin SA/SAM'inden daha fazla olduğunu belirlemişler ve böylece IM moleküllerinin asidik çözeltide demir için iyi bir inhibitör olduğunu savunmuşlardır. Elektrokimyasal ölçümlerin yanında XPS analizi ile IM moleküllerinin demir yüzeyine adsorplandığını göstermişlerdir. Aynı zamanda adsorpsiyon sırasında moleküllerin yüzeye eğik açıyla tutunduğunu moleküler simülasyon hesaplamaları ile ortaya koymuşlardır.

Feng vd. (2007) demir yüzeyinde kendiliğinden oluşan bütül amin, oktil amin, desil amin ve tetradesil amin tek tabakalarının 0,5 M H₂SO₄ çözeltisi içerisindeki demirin korozyonu üzerindeki etkisini incelemek amacıyla yaptıkları çalışmalarında EIS, SEM, FT-IR ve moleküler simülasyon yöntemlerini kullanmışlardır. Araştırmacılar, bütül amin moleküllerini asidik çözeltiye ilave ettiklerinde demirin aşınma hızının yavaşladığını ve demir yüzeyini koruma etkinliğinin ilk 6 saatte artmasına rağmen zaman ilerledikçe koruma etkinliğinde düşme olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Bu sonucu inhibitör içeren çözeltide başlangıçta bütül amin moleküllerin adsorpsiyonu baskınken zamanla agresif iyonların neden olduğu korozyon sürecinin daha baskın hale gelmesinin koruma etkinliğini düşürdüğü şeklinde açıklamışlardır. Alkil amin türevleri ile demir yüzeyine hazırlanan SAM'lerin asidik ortamda demir yüzeyini koruma etkinliğinin ise daldırma süresinin

artması ile yükselmesine rağmen belirli bir süreden sonra çok fazla artış göstermediği sonucunu elde etmişlerdir. Amin SAM'lerinin asidik ortamdaki koruma yüzdesinin bütül amin < oktil amin < desil amin şeklinde bir sıra izlemesini alkil zincir uzunluğuna bağlamışlardır. Ancak, tetradesil amin moleküllerinin alkil zincirinin desil amin moleküllerinden daha uzun olmasına karşın koruma etkinliğinin daha düşük olduğu belirlemişlerdir. Bunun sebebinin tetradesil amin moleküllerinin demir yüzeyine adsorplanması sırasında alkil zincirinin bükülerek yönlenmesi sonucunda kusurlu bir film elde edilmesi ile su ve agresif iyonların film içine ulaşmasını kolaylaştırdığı şeklinde yorumlamışlardır. Dodesil tiyol ve tetradesil amin moleküllerinin oluşturduğu karma filmin tetra desil amin tekli filmine göre daha yüksek koruma etkinliği gösterdiğini bulmuşlardır. Dodesil moleküllerlerinin tetradesil amin filminin kusurlu bölgelerine adsorplanması ile daha yoğun bir film oluşturduğunu savunmuşlardır. SEM ve FT-IR analiz sonuçları da demir elektrot yüzeyine SAM'lerin oluştuğunu göstermişlerdir. Ayrıca, alkil amin moleküllerinin metal yüzeyine adsorpsiyonunu moleküler simülasyon ile araştırmışlar ve alkil amin moleküllerindeki daha negatif olan azot atomunun adsorpsiyon merkezi olarak davranırken alkil zincirlerinin belli bir açı ile yüzeye eğildiği sonucuna ulaşmışlardır.

Li vd. (2007) n- ve t- dodesil merkaptan bileşikler ile bakır üzerine kendiliğinden oluşan tekli tabakaların oluşumunu ve 0,5 M NaCl çözeltisindeki etkilerini kuartz kristal mikroterazi (QCM), EIS ve SEM teknikleri ile araştırmışlardır. EIS ölçüm sonuçları ile merkaptan türevlerinin bakır üzerinde SAM oluşturduğunu kanıtlamışlardır. QCM analizleri ile Cu/QCM elektrot yüzeyindeki frekans değişiminin n-dodesil merkaptan SAM'i oluşurken azaldığını; t-dodesil merkaptan SAM'i oluşurken ise arttığını bulmuşlardır. Araştırmacılar bu durumun sebebinin n-dodesil moleküllerinin bakır yüzeyine adsorplanması ile QCM elektrot üzerindeki kütleyi arttırması sonucunda frekans değerinin düştüğü şeklinde rapor etmişlerdir. Bununla birlikte, araştırmacılar sterik etkisinin fazla olması nedeniyle t-dodesil moleküllerinin ise bakır yüzeyinin bir kısmının çözünmesini sağlayarak kütle azalması yüzünden frekans değerinin artışına neden olduğu şeklinde bir yorum getirmişlerdir. Aynı zamanda, SEM fotoğrafları ile n-dodesil merkaptan/SAM yüzeyinde çok fazla değişiklik görülmemesine rağmen t-dodesil merkaptan/SAM yüzeyinde farklı şekil ve büyüklükte gözeneklerin görülmesi ile SAM oluşumu sırasında t-dodesil moleküllerinin bakır yüzeyini korozyona uğrattığını ortaya koymuşlardır.

Alagta vd. (2008) hidrosamik asit (HA) bileşikleri ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CONHOH}$; $n= 8, 16$) ile karbon çeliği yüzeyine oluşturdukları SAM'lerin özelliklerini ve nötral Na_2SO_4 çözeltisindeki çeliğin korozyonuna karşı etkilerini incelemişlerdir. Çalışmalarında XPS, CA, EIS ve PP tekniklerinden yararlanmışlardır. XPS analizi ile karbon çeliğini yüzeyine hidrosamik asit moleküllerinin adsorplandığını gösterirken CA ölçüm değerleri ile çelik yüzeyinde hidrofobik özellikte SAM'lerin oluştuğunu belirlemişlerdir. Elektrokimyasal yöntemler yardımıyla HA/SAM'lerinin korozif ortamda karbon çeliğinin korozyon hızını azalttığı, HA moleküllerinin anodik inhibitör olarak davrandığı sonucuna ulaşmışlardır. Ayrıca, alkil zinciri uzunluğunun ve daldırma süresinin artışı ile HA/SAM'lerin korozif ortamda çelik yüzeyini koruma etkinliğini yükselttiği bulmuşlardır.

İmidazol (IMZ), 1-benzil-1H-imidazol (BZIM), (E)-3-(4((1H-imidazol-1-yl-) metil) fenil) akrilik asit (IMMP), 1- bütıl- 1H- imidazol (BTIM), 1-tosil-1H-imidazol (TSIM) ve (E)-metil-3(4((1H-imidazol)-1-yl-)) metil) fenil) akrilat (MIMMP) molekülleri ile demir elektrot yüzeyine oluşturulan SAM'lerin 0,5 M H_2SO_4 ortamında demirin korozyonu üzerine etkisi Zang vd. (2009) tarafından EIS ve PP metotları ile incelenmiştir. Etanolik imidazol çözeltisinin derişimi ve daldırma süresinin artması ile koruma etkinliğinin yükseldiği ve modifikasyon sıcaklığının 20 °C'den büyük olması halinde koruma etkinliğinin fazla değişmediğini EIS ölçümleri ile belirlemişlerdir. PP ölçüm sonuçları ile IMZ moleküllerinin asit çözeltisinde hem anodik hem de katodik reaksiyonu etkilediği ve bu yüzden karma inhibitör olarak davrandığı sonucuna ulaşılmıştır. İmidazol türevleri ile yapılan çalışmalar sonucunda SAM'lerin demir yüzeyinin asidik ortamda demirin korozyon hızını azalttığı ve koruma etkinliğinin $\text{IMZ} < \text{BTIM} < \text{TSIM} < \text{IMMP} < \text{MIMMP}$ şeklinde bir sıra izlediğini bulmuşlardır. Bu etkiye, SAM oluşumu sırasında adsorpsiyon merkezi olarak davranan oksijen atomlarının sayısının adsorpsiyonu kuvvetlendirmesi ve alkil zinciri uzunluğunun da film kalınlığını arttırmasının neden olduğu şeklinde bir yorum getirmişlerdir. SEM ve XPS yüzey analizleri ile TSIM filmlerinin varlığını ve bu filmlerin korozyona karşı yüzeyi koruduğunu görmeleri ile elektrokimyasal çalışmalarını desteklemişlerdir.

Püskürtme metoduyla hazırlanan ince Co-Cr-W-Ni alaşım filmi (sp-Co-Cr) ve dökme Co-Cr-W-Ni alaşımı (bulk-Co-Cr) şeklindeki iki farklı substrat yüzeyine Mani vd. (2009) tarafından oktadesiltriklorosilan (OTS) kendiliğinden düzenlenen tek tabakaları

(SAM) oluşturulmuştur. Elde edilen SAM'lerin karakterizasyonu CA, FT-IR, XPS ve AFM analizleri ile yapılmıştır. CA ve FT-IR sonuçları ile her iki substrat yüzeyinde de OTS/SAM'lerinin oluştuğunu göstermişlerdir. XPS analizi ile OTS ve alaşım arasındaki bağların temel olarak Si-O-Cr ve Si-O-W kovalent bağları olduğu ve bununla birlikte az miktarda da olsa Si-O-Co bağlarının da bulunduğunu önermişlerdir. AFM görüntüleri ile yüzeydeki adaların yüksekliğine bağlı olarak OTS moleküllerinin alaşım yüzeyine dik bir şekilde yöneldiğini ifade etmişlerdir. Fizyolojik ortamda 7 gün sonra OTS/SAM'lerinin yüzeylerinde belirgin bir değişikliğin olmadığını belirleyen araştırmacılar Co-Cr alaşım yüzeyleri için OTS/SAM'lerinin biyomedikal uygulamalarda kullanılabileceğini önermişlerdir.

Nitrik asit çözeltisi ile aşındırılmış bakır elektrot yüzeyine kendi kendine biriken 2-(oktadesiltiyo) benzotiazol (2-OTBT) tek tabakaların NaCl çözeltisindeki korozyon davranışlarını inceleyen Appa vd. (2009) çalışmaları esnasında EIS, PP, elektrokimyasal kuantum kristal nano terazi (EQCN), CA, FT-IR, AFM, XPS ve kütle azalması yöntemlerinden faydalanmışlardır. Bakır yüzeyine 2-OTBT filmlerinin oluşumu için optimum koşullar olarak çözücü etil asetat, derişim 20 mM ve daldırma süresini ise 24 saat şeklinde belirlemişlerdir. Elde ettikleri modifiye yüzeyin hidrofobik karakter taşıdığını ve korozyon direncinin oldukça yüksek olduğunu ortaya koymuşlardır. Kuantum kimyasal hesaplama sonuçları ile azot atomunun daha negatif yük içermesine bağlı olarak N atomu ile Cu^+ iyonları arasında bir kompleks oluşumun varlığından bahsetmişler ve bu kompleks bileşiğinin SAM kararlılığını önemli ölçüde etkilediğini belirterek deneysel sonuçlarını desteklemişlerdir.

Ishizaki vd. (2011) tarafından gerçekleştirilen bir araştırmada oktil fosfonik asit (OP), dodesil fosfonik asit (DP), oktadesil fosfonik asit (ODP) ve 2-(perflorohekzil) etil fosfonik asit (PFEP) molekülleri ile magnezyum alaşım yüzeyinde hazırlanan SAM'lerin kimyasal ve antikorozyon özellikleri CA, XPS, AFM ve PP ölçümleri ile incelemişlerdir. Araştırmacılar, alkil zincir uzunluğunun artışına paralel olarak su damlası yüzey temas açısı değerlerinin ve açılı çözünürlüklü XPS analizi ile SAM kalınlıklarının yükselmesine rağmen AFM görüntüleri ile RMS değerlerinin düştüğü sonucuna ulaşmışlardır. Ayrıca, alkil fosfonik asit SAM'lerinin hazırlama süresi ile temas açısı değerlerinin yükseldiğini bulmuşlardır. XPS verilerine dayanarak fosfonik asit türevlerinin magnezyum alaşım

yüzeyinin oksit veya hidroksit kısımlarına kovalent bağlarla bir ya da iki dişli olarak bağlandığını savunmuşlardır. Fosfonik asit türevlerinin magnezyum alaşım yüzeyinde oluşturduğu SAM'lerin pH'ı 4, 7, 10 olan sulu çözeltilere 5 dakika daldırıldıktan sonra ölçülen temas açısı değerlerinin düşmesini fosfonik asit SAM'lerinin kusurlu yapıda olduğu ve dolayısıyla sulu çözeltinin yüzey içine nüfuz etmesini kolaylaştırdığı şeklinde yorumlamışlardır. Magnezyum alaşım yüzeyindeki ODP moleküllerinin daha yoğun olması nedeniyle diğer fosfonik asit türevlerine kıyasla daha kararlı ODP SAM'inin elde edildiğini belirtmişlerdir. PP ölçümleri ile fosfonik asit SAM'lerinin %5'lik NaCl (pH=6,4) çözeltisinde magnezyum alaşım korozyona karşı koruduğunu ortaya koymuşlardır.

2011 yılında Zhang vd. yapmış oldukları bir çalışmada 1-(2-karboksimetil)-2-undesil imidazol (A), 1-(2-hidroksietil)-2-undesil imidazol (B), 1-(2-aminoetil)-2-undesil imidazol (C) ve 2-undesil imidazol (D) moleküllerinin oluşturduğu SAM'lerin karbon çeliğinin korozyonu üzerindeki etkisini kuantum kimyasal hesaplamalar ve moleküler mekanik modeller ile değerlendirmişlerdir. Teorik hesaplamalar sonucunda imidazol moleküllerinin hidrofilik grupları ile demir yüzeyine adsorplandığını, $A > B > C > D$ şeklindeki bir sıra ile kararlı ve yoğun bir SAM oluşturduğunu ve CO₂ ile doyurulmuş % 3'lük NaCl ortamında yapılan deneysel çalışmalar ile elde ettikleri verilerle uyumlu olduğunu ortaya koymuşlardır. Araştırmacılar, benzer inhibitörler için teorik hesaplamalar ile koruma mekanizmasının ayrıntılı bir şekilde aydınlatılabilmesinin yanında hem malzeme hem de zaman tasarrufunun yapılabileceğini önermişlerdir.

Al-Khaldi ve Lyon (2012) tarafından gerçekleştirilen bir araştırmada çelik yüzeyine 4-aminobütil fosfonik asit (4-ABPA) SAM'lerinin ara yüzey kimyasındaki değişikliklerinin açıklanabilmesi için CA, XPS ölçümlerini ve % 3,5'lik NaCl çözeltisindeki antikorozyon performansları için ise EIS analizlerini yapmışlardır. Doğal pH değeri 5,3 olan fosfonik asit çözeltisinin; pH değeri 8'e ayarlanarak çelik substrat yüzeyinde SAM oluşturulmuş ve pH değeri 8 olan çözelti ile hazırlanan SAM'lerin daha yoğun olduğunu belirlemişlerdir. Düşük pH değerlerinde 4-ABPA molekülündeki amino gruplarının da metal yüzeyi ile hidrojen bağları oluşturmak için bükülerek adsorplanması metal yüzeyine daha fazla molekül adsorplanmasını engellediğini öne sürmüşlerdir. Bundan dolayı yüzeydeki metil gruplarının fazlalığının hidrofobik özelliği arttırdığını

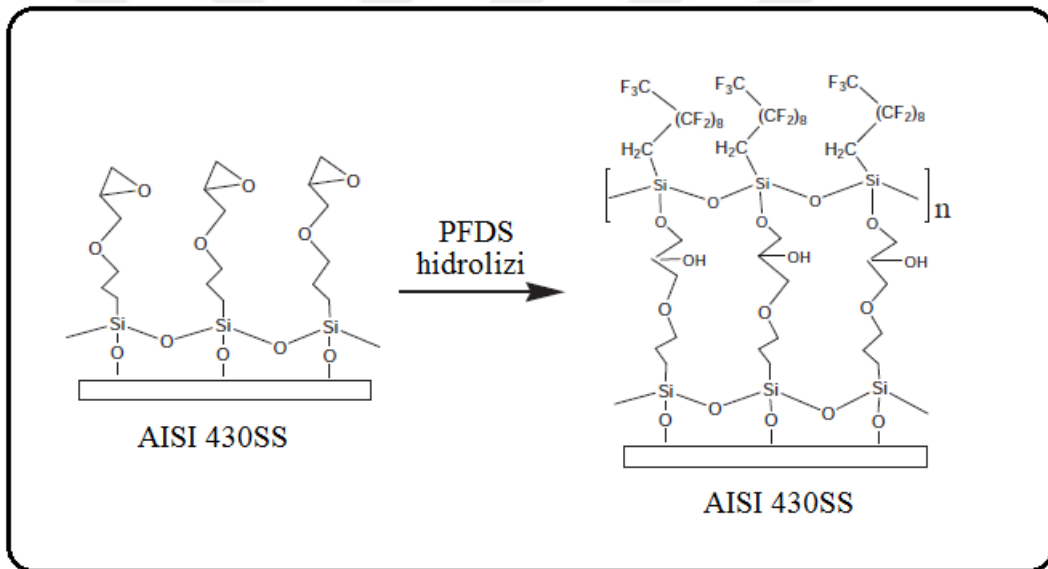
ancak sıkı istiflenmiş bir SAM yapısının oluşumuna engel olarak korozif iyonlara karşı substrat yüzeyini koruma etkinliğini zayıflattığı şeklinde bir yorum getirmişlerdir. Daha yüksek pH değerlerinde ise amino grubunun deprotonlanması sonucu bu grubun substrat yüzeyinin dışına doğru yönelmesi ile daha düzenli ve kararlı bir film oluşturmaya sebep olduğunu rapor etmişlerdir.

Hai-ren vd. (2013) paslanmaz çelik yüzeyine tetradecil fosfonik asit molekülleri (TDPA) SAM'lerinin oluşum sürecini ve korozyondan koruma performanslarını değerlendirmişlerdir. TDPA/SAM'lerinin karakterizasyonunu CA, FT-IR ve AFM teknikleri ile gerçekleştirmişlerdir. % 3,5'lik NaCl ortamında SAM'lerin çeliğin korozyonuna etkisini ise EIS ve PP teknikleri ile incelemişlerdir. Yüzey analizleri ve elektrokimyasal testler sonucu TDPA moleküllerinin yüzeyde kendiliğinden hidrofobik özellik taşıyan bir tabaka oluşturduğu ve aşındırıcı iyonlar içeren çözelti içerisinde çelik yüzeyine korozif iyonların ulaşmasını engelleyen bir bariyer görevi gördüğü sonucuna ulaşmışlardır. Ayrıca, çelik yüzeyine ısı ön işlem yapıldığı takdirde yüzeyde oluşan oksit tabakasının fosfonik asit moleküllerinin adsorpsiyonu hızlandırmasına rağmen korozif ortamda çelik yüzeyini koruma etkinliğinde belirgin bir artışın olmadığını göstermişlerdir.

Flamini ve Saidman eşit miktarda Ni ve Ti atomları içeren Nitinol alaşım substrat yüzeyinde kendiliğinden oluşan propiltriklorosilan ($C_3H_7SiCl_3$ -C3), oktadesiltriklorosilan ($C_{18}H_{37}SiCl_3$ -C18) ve sodyum bis (2-etil hekzil) sülfosüksinat ile katkılanmış polipirol SAM'leri ile modifiye etmişlerdir. SAM'lerin karakterizasyonunu ve 0,15 M NaCl çözeltisindeki korozyon önleme etkilerini incelemek amacıyla CA, SEM, EDS ve PP metotlarını tercih etmişlerdir. Yaptıkları çalışmalar sonucunda daha uzun alkil zincirine sahip olan C18 moleküllerinin NiTi alaşım yüzeyinde daha homojen ve kararlı bir film oluşturduğunu, bununla birlikte korozif ortamda en yüksek koruma etkinliğinin C18 molekülleriyle modifiye edilen alaşım yüzeyinin üzerine elektrokimyasal olarak sentezlenen polipirol filmleri ile sağlandığı bulmuşlardır. Bundan dolayı araştırmacılar bu tür organik kaplamaların NiTi alaşımlarının antikorozyif uygulamalarında umut verici bir alternatif oluşturduğunu öne sürmüşlerdir (Flamini ve Saidman, 2014).

Yapmış oldukları çalışmada geliştirdikleri teknik ile yüzeyi modifiye edilen paslanmaz çeliğin damar stentleri, yapay eklemler ve diğer ortopedik implantların

üretiminde geniş bir uygulama alanı bulabileceğini öneren Zhu vd. (2014) substrat yüzeyinde kendiliğinden oluşan oktaadesiltri-kloro silan tek tabakalarının (OTS/SAM) karakterizasyonunu CA, AFM, SEM ve zayıflatılmış toplam yansıma-fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi (ATR-FTIR) yöntemleri yardımıyla gerçekleştirmişlerdir. Silan moleküllerinin hidrolizi sonucu oluşan HCl derişimi azaltmak için, OTS içeren tolüen çözeltisinin üzerine etanolik sodyum hidroksit çözeltisi ilavesi ile hazırladıkları karışıma paslanmaz çelik yüzeyini daldırarak OTS/SAM'lerini oluşturmuşlardır. Modifikasyon süresinin uzatılmasına ve modifikasyon çözeltisine alkali ilavesi ile SAM'lerin daha düzenli olarak birleştiğini bulmuşlardır. Bununla birlikte fizyolojik tuz çözeltisinde ya da fosfat tampon tuz çözeltisinde 37 °C'de 60 güne kadar OTS/SAM'lerinin hidrofobikliğini koruduğu sonucuna varmışlardır.



Şekil 2.1. AISI30SS substrat yüzeyine GPTMS/PFDS çift tabakaların oluşumunun şematik gösterimi

3-glisidoksipropiltrimetoksi silan (GPTMS) ve 1H,1H,2H,2H-perflorododesiltri-tetoksi silan (PFDS) molekülleri ile paslanmaz çelik (AISI430SS) yüzeyine kendiliğinden oluşan ikili tabakaların hazırlanması ve bu tabakaların % 5'lik NaCl çözeltisindeki korozyon önleme yeteneklerinin incelenmesi için Wang vd. (2014) yapmış oldukları bir çalışmada PP, FT-IR, CA ve SEM tekniklerini kullanmışlardır. PP çalışmaları sonucunda substrat yüzeyine GPTMS tekli tabakaların oluşumu için optimum daldırma süresinin 6 saat olduğunu, GPTMS/PFDS ikili tabakaların oluşumu için ise PFDS

çözeltilisinin optimum koşullarını pH'ı 2 ve sıcaklığı 25°C olarak belirlemişlerdir. Elektrokimyasal deneyler ile hem tekli hem de ikili tabakaların klorürlü ortamda paslanmaz çelik yüzeyindeki aşınmayı azalttığı ve ikili tabakanın daha yüksek koruma etkinliği gösterdiğini bulmuşlardır. Bu sonucu yüzey analiz yöntemleri ile desteklemişlerdir. Paslanmaz çelik yüzeyinde kendiliğinden düzenlenen ikili organosilan tabakalarının oluşumunun iki aşamalı bir mekanizma ile gerçekleştiğini öne sürmüşlerdir (Şekil 2.1). İlk adımda, GPTMS moleküllerinin substrat yüzeyine kimyasal adsorplanarak birinci katman oluşturduğunu; ikinci adımda ise GPTMS moleküllerinin uç kısmındaki epoksi grubu ile PFDS moleküllerinin hidrolize uğrayan baş kısmındaki hidroksil grupları arasındaki etkileşim sonucunda ikinci bir katman oluşması ile $-CF_3$ ile sonlanan daha yoğun ve koruyucu bir hidrofilik SAM yapısının oluştuğunu rapor etmişlerdir.

Yang vd. 2016 yılında oktadekantiyol ($C_{18}H_{37}-SH$) ve benzotriazole (BTA) molekülleri ile bakır yüzeyine kendiliğinden oluşan tekli ve karma tek tabakaların (SAM) karakterizasyonunu yüzeyce güçlendirilmiş raman spektroskopisi (SERS), FT-IR ve XPS yüzey analiz teknikleri ile gerçekleştirmişlerdir. SERS yöntemi ile $C_{18}H_{37}-SH$ moleküllerinin S atomundan BTA moleküllerinin ise N atomlarından bakır yüzeyine adsorplandığını ve yüzeyde tekli ve karma SAM'lerin varlığını belirlemişlerdir. Bu sonucu FT-IR ve XPS ile desteklemişlerdir. Bununla birlikte SAM'lerin % 3,5'lik NaCl çözeltisinde bakırın antikorozyon performansları EIS ve PP yöntemleri araştırılmıştır. EIS ve PP ile bakır üzerindeki tekli ve karma SAM'lerin aşındırıcı ortamda yüksek bir korozyon koruması sergilediği sonucuna varılmıştır. Bakır yüzeyinin önce $C_{18}H_{37}-SH$ çözeltisine sonra BTA çözeltisine ya da önce BTA ardından $C_{18}H_{37}-SH$ çözeltisine daldırılarak oluşturulan SAM'lerinin korozyon direnci iki molekülün bulunduğu çözeltiliye daldırılarak elde edilen SAM'lerinin korozyon direncinden düşük olduğunu bulmuşlardır. Buradan hareketle karma filmlerin kararlılığı üzerine moleküllerin adsorpsiyon sırasının önemli olduğu gerçeğini ortaya koymuşlardır. Araştırmacılar, SAM oluşumu için hazırlanan çözeltide iki molekülün bulunması halinde bakır yüzeyine dik adsorplanan $C_{18}H_{37}-SH$ moleküllerinin boşluklarına yüzeye yatay adsorplanan BTA molekülleri tutunduğundan ya da tersi bir durum gerçekleştiğinden daha kararlı bir film oluşarak koruma etkinliğinin yüksek bulunmasına neden olduğunu savunmuşlardır.

Shouqing ve Xiaohui (2017) tarafından yapılan bir çalışmada bakır yüzeyine kendiliğinden oluşan oktadesil triklorosilan (OTS) tek tabakalarının 0,1 M HCl ortamında bakır yüzeyinin korozyonu üzerine etkileri incelenmiştir. Benzen içerisinde çözdükleri OTS molekülleri ile hazırladıkları farklı derişimlerdeki çözeltilerde daldırma yöntemini kullanarak bakır yüzeyinde oluşturdukları SAM'lerin antikorozi özelliiklerini belirlemek amacıyla EIS, PP ve SEM tekniklerinden faydalanmışlardır. Elektrokimyasal deney sonuçlarına dayanarak OTS/SAM yapısının asidik çözeltide bakır yüzeyinin korozyon akım yoğunluğunu düşürdüğünü bununla birlikte korozyon potansiyelini de daha pozitif yöne kaydırıldığı ve OTS çözeltilsinin derişim değerin yükselmesi ile korozyon hızının azaldığını rapor etmişlerdir. SEM görüntüleri ile de PP ve EIS sonuçlarını desteklemişlerdir.

Etanolik oktadesil fosfonik asit (ODPA) çözeltilsinden bakır nikel alaşımı yüzeyine kendiliğinden oluşan ODPA tek tabakaların % 3'lük NaCl çözeltilsinde dayanıklılığı ve koruyuculuğu üzerine çeşitli parametrelerin etkileri Mioč vd. (2018) tarafından yüzey analizleri (CA ve FT-IR) ve elektrokimyasal ölçümler (EIS ve PP) ile araştırılmıştır. 25 °C'de 20 ve 72 saat daldırma sürelerinde NiCu alaşım yüzeyine hazırlanan ODPA/SAM'leri için yapılan PP analizleriyle anodik akım yoğunluğunun çok fazla etkilenmezken katodik akım yoğunluğunun artan adsorpsiyon süresi ile azaldığı görülmüştür. Bu sonuç, daha uzun modifi kasyon süresinde daha kalın SAM oluştuğu şeklinde rapor edilmiştir. 20 saatlik daldırma süresinde 25 °C ve 40 °C'de NiCu alaşım yüzeyine hazırlanan ODPA/SAM'lerinden daha yüksek sıcaklıkta hazırlanan SAM'lerin hem anodik hem de katodik akım yoğunluğunu düşürmesi ile yüzeyi korozi ortamda daha iyi koruduğu belirlenmiştir. 40°C'de 20 saatlik daldırma süresiyle hazırlanan SAM'lerin kararlılığına kurutma sıcaklığının etkisini saptayabilmek için SAM'ler 25 °C, 50 °C ve 80 °C'de 5 saat tutulmuş ve en iyi koruma etkinliğinin en yüksek sıcaklıkta olduğu bulunmuştur. Araştırmacılar, EIS çalışmaları ile ODPA/SAM'inin bakır nikel alaşım yüzeyini korozi ortamda uzun süre koruyabildiği sonucuna ulaşmışlardır. CA ve FT-IR yüzey analizleri ile ODPA SAM'lerinin hidrofobik özellik gösterdiği ve yüzeyde moleküllerin sıkı bir biçimde istiflendiği sonucuna ulaşmışlardır.

Al-Saadi ve Raman (2019), iki farklı şekilde yumuşak çelik üzerine oluşturdukları oktadesiltrimetoksi silan (ODTMS) SAM'lerinin aerobik (% 3,5 NaCl) ve anaerobik

(sülfat indirgeyen bakteriler ile modifiye edilmiş Postgate C – SRB) ortamlarda farklı daldırma sürelerinde korozyon dirençlerini belirlemek için EIS, PP, ATR-FTIR, SEM ve EDS analizleri yapmışlardır. Alkali ön işlem ile yüzeyini hazırladıkları yumuşak çeliği hidroliz edilmiş ODTMS çözeltisine daldırarak SAM oluşturmuşlar ve ardından 120 °C’de 1 saat ısıtma işlemi uygulamışlardır. İki adımdan oluşan diğer yöntemde ise ODTMS/SAM kaplı yüzeyler oda sıcaklığında soğutulduktan sonra yeni hidrolize olmuş silan çözeltisine daldırılarak tekrar ısıtma işlemi uygulanmıştır. Silan moleküllerinin hidroliz süresinin korozyon direnci üzerinde çok fazla etkili olmadığını bu nedenle de optimum hidroliz süresinin pH 4’te 3 saat olduğunu belirlemişlerdir. İki aşamalı olarak yapılan kaplama işleminin korozyon direncini artırdığını ve her iki korozif ortamda da SAM’lerin dayanıklı olduğunu rapor etmişlerdir.

3. TEORİK BİLGİ

3.1. Demir metali ve özellikleri

İnsanlığın kullandığı ilk metallerden birisi olan demir, yer kabuğunun yaklaşık % 5'ini oluşturmakta ve doğada metalik haline çok az rastlanmaktadır. Demir tabiatta daha çok bileşikleri halinde bulunmaktadır. Demirin bilinen ve kullanılan bazı önemli bileşiklerine hematit (Fe_2O_3), limonit ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), manyetit (Fe_3O_4), siderit (FeCO_3), pirit (FeS_2) mineralleri örnek olarak verilebilir (Birinci, 2014).

Atom numarası 26 olan demir $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$ elektron dizilimi ile periyodik sistemin IIIVB grubunda bulunmaktadır. Erime noktası 1809°C , kaynama noktası ise 3273°C olan demirin yoğunluğu $7,86 \text{ g/cm}^3$ tür. Demir, gri-siyah renkli görünüme sahip olup yumuşak bir metal olduğu için kolayca işlenebilen, dövülebilen, tel ve levha haline getirilebilen, ısı ve elektrik iletkenliği yüksek olan bir metal çeşididir. Demir bileşiklerinde +2 (ferro bileşikleri) ve +3 (ferri bileşikleri) değerliklerini alarak hem basit hem de kompleks bileşikler oluşturabilir.

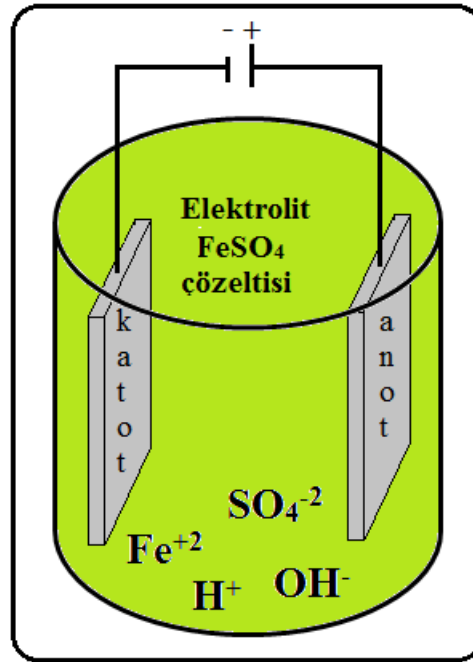
Demirin kütle numaraları 54, 56, 57 ve 58 olan dört tane kararlı izotopu vardır ve atom kütlesi $55,85 \text{ g/mol}$ 'dür. Demirin alfa, beta ve gama olmak üzere üç tane allotropu bulunur ki bu allotropik özellikler sayesinde çeşitli sayıda demir alaşımları oluşmaktadır. Demir manyetik alanın ya da elektrik akımının etkisi altında manyetik olabilir ve eğer karbon, nikel, kobalt gibi elementler içeriyorsa demirin manyetik özelliğinde artış görülmektedir.

Doğada cevherleri halinde bolca bulunan demir kolay ve ucuz bir şekilde üretilmektedir. Demir saf halde iken elektrik iletkenliği düşük, manyetikliği yüksek ve aynı zamanda korozyif ortamlara karşı direnci oldukça zayıftır. Dolayısıyla, demir saf halde iken sert ve kırılgan bir yapıya sahiptir ki bu özelliği de demirin kullanım alanı kısıtlanmaktadır. Saf halde bulunan demir içine çeşitli elementlerin (nikel, kobalt, karbon vb.) katılması ile demir alaşımları oluşturulmaktadır. Böylece, demirin fiziksel, kimyasal ve mekaniksel özellikleri değiştirilerek en çok aranan ve kullanılan metallerden olmasını sağlanmaktadır.

Demir ve alaşımları demir – çelik sektörü, inşaat endüstrisi, otomotiv sanayi, demiryolu malzemeleri üretimi, gemi yapımı gibi geniş bir çerçevede tercih edilmektedir. Ayrıca, birbirinden farklı uygulama alanı bulan çeşitli demir bileşikler üretilmektedir. Demir oksit (FeO) bileşikler boy a endüstrisinde; Berlin ve Prusya mavisi olarak bilinen demir (II) ferrisiyanür $[\text{Fe}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)_2]$ ve demir (III) ferri siyanür $[\text{Fe}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3]$ kompleksleri mürekkep yapımında, boyalarda, çamur ağırtmada, kozmetikte ve matbaacılıkta; demir (II) glikonat $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ ve demir (III) pirofosfat $[\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7) \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ kansızlık tedavisinde; demir pentonil $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ katalizör olarak kullanılan bazı demir bileşikleridir (Dikeç, 2013; Tezcan ve Tezcan, 2007).

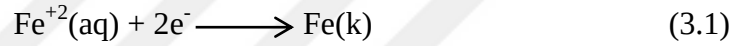
3.2. Elektrolitik olarak demir kaplama süreci

Bir metal veya alaşım yüzeyinin elektrolitik birikim yoluyla başka bir metal ya da alaşım ile kaplanması şeklinde yapılan metalik kaplamalar otomobil, gemi, kuyumculuk, oyuncak, elektronik gibi birçok endüstri kuruluşunda kullanılmaktadır. Ayrıca, elektrolitik metal kaplamalar dekoratif ve/veya koruma ya da metal yüzeyinin özelliklerinin değiştirilmesi amacıyla yapılmaktadır.

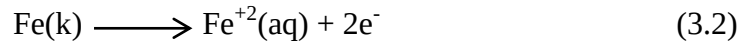


Şekil 3.1. Elektrolitik kaplama hücresinin şematik gösterimi

Şekil 3.1’de görüleceği üzere basit bir elektrolitik kaplama hücresinde katot, anot ve elektrolit olmak üzere üç temel bileşen bulunmaktadır. Yüzeyi kaplanacak olan metal katot olarak kaplama hücresine yerleştirilmektedir. Anot olarak ya elektrolit içerisinde çözünmeyen bir kurban anot ya da platin, karbon gibi inert bir elektrot kullanılmaktadır. Elektrolitik kaplama hücresindeki diğer temel bileşen olan elektrolit ise anot ve katot elektrot arasındaki iletkenliği sağlayan ve kaplanacak metalin iyonunu içeren sulu bir çözeltidir. Elektrolit olarak FeSO₄ çözeltisinin kullanıldığı bir demir kaplama sürecinde; anot ve katot arasındaki bağlantılar yapıldıktan sonra yeterli akım uygulandığında FeSO₄ çözeltisindeki demir (II) iyonları negatif yüklü olan katot yüzeyinde metalik hale geçerek elektrolitik demir metali biriktirilir. Katotta gerçekleşen reaksiyon aşağıdaki gibidir:



Anotta gerçekleşecek reaksiyon ise kullanılan anodun türüne göre değişmektedir. Kurban anot olarak demir bir plaka kullanılırsa eğer demir iyonları çözeltiye geçerek sülfat iyonları dengelenir ve Denklem 3.2’de verilen reaksiyon gerçekleşmektedir. Ancak, inert bir anot kullanılacaksa eğer elektrolit çözeltisi içindeki eksi yüklü sülfat iyonları artı yüklü anot elektroda doğru gider ve çözeltide daha önce yükseltgenen hidroksil iyonları sülfat iyonlarının anot elektrot yüzeyinde birikmesini önlemektedir.



Elektrolitik kaplama sonucu elde edilen metal kristalik halde olup özellikleri; elektroliz sırasında uygulanan akım yoğunluğu, elektrolit bileşimi, anot ve katot yüzeyi, sıcaklık gibi birçok parametreye bağlı olarak değişmektedir.

Metalik kaplamanın homojen ve pürüzsüz olmasını sağlamak için öncelikle kaplanacak yüzeyin temiz olması gerekir. Yüzey temizliği ise fırça, zımpara gibi malzemelerle mekanik olarak ve alkali ya da asidik maddeler ile kimyasal olarak yapılmaktadır.

Elektrokimyasal kaplama sürecinde elektrotların birim yüzeyine düşen akım şiddeti akım yoğunluğu olarak tanımlanmaktadır. Metal kaplama sırasında uygulanacak akım

yoğunluğu oluşan kristallerin yapısını etkileyen önemli faktörlerden birisidir. Akım yoğunluğunun fazla olması kaplama işleminin süresini kısaltırken büyük kristallerin oluşmasına neden olmaktadır. Düşük akım yoğunluğunda ise oluşan kristaller daha küçük boyuttadır. Dolayısıyla istenilen büyüklükte elde edilemeyen kristaller kaplamanın kalitesinin bozulmasına sebep olmaktadır. Metal kaplamanın kalınlığının her yerde aynı olması için uygulanan akım yoğunluğunun katodun her bölgesinde eşit miktarda olması gerekmektedir. Bunun için kaplama hücresindeki anot elektrodun, katot elektrodun her noktasını eşit olarak karşılayacak şekilde yerleştirilmesine dikkat edilmelidir.

Metalik kaplamanın kalitesini etkileyen diğer bir etmen ise elektrolittir. Elektrolit olarak genellikle asit, baz veya ergimiş tuzların sulu çözeltileri ya da bazı saf sıvılar tercih edilmektedir. Bununla beraber yüksek sıcaklık ve düşük basınç koşullarında gazlar da elektrolit olarak kullanılmaktadır. Düşük elektrolit derişimi difüzyon hızının yavaşlamasına bunun sonucunda da kaplamanın daha kaliteli olmasını sağlar. Bununla birlikte elektrolit çözeltisinin pH'ı kaplama süresince büyük önem teşkil etmektedir. Basit metal tuzlarının kullanıldığı elektrolitler asidik karakterli olmalıdır aksi halde alkali çözeltide kaplanacak olan metal hidroksit bileşikleri halinde çökelek oluştururlar. Elektrolitteki hidrojen ve hidroksil iyonlarının bulunması iletkenliğinin artmasına sebep olduğu için çözeltiye asidin fazlası eklenebilir. Metal kaplamanın gerek mekanik gerekse yüzey özelliklerinin güçlendirilmesi amacıyla elektrolite bir takım katkı maddeleri de eklenebilir. Bu katkı maddeleri organik veya kolloidal türden olabilir. Eklenecek katkı maddesinin miktarı ve türü deneysel çalışmalar sonucu belirlenmektedir. Aynı zamanda homojen bir kaplamanın elde edilebilmesi için elektrolit çözeltisi safsızlıklar içermemelidir.

Elektrolitik metal kaplama işlemleri genellikle oda sıcaklığı ile elektrolitin kaynama noktası değerleri arasında yapılmaktadır. Kaplama banyosunun aşırı sıcak olması suyun buharlaşmasına neden olacağından kristaller istenilenden daha büyük olur. Buna ek olarak sıcaklığın artması siyanürlü ve derişik asit çözeltilerinde duman tehlikesine yol açabilir. Düşük sıcaklık değerinde ise difüzyonun yükselmesi ile küçük kristaller oluşabilir (Saraç, 1995; Lou ve Huang, 2006; Pounovic vd., 2010).

Demir ve alaşımlarının kaplamaları elektronik, bilgisayar endüstrisi ve aşınmış makine parçalarının korunması gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Elektrolitik demir kaplamalar için genellikle işlemin daha kolay ve verimli olması sebebiyle demir (II) iyonları içeren asidik sülfat, klorür ve sülfamat gibi kaplama banyoları kullanılmaktadır. Bununla birlikte asidik demir banyolarının korozif ve toksik etkisinin olması çinko alaşımları, saf demir ve diğer yumuşak metaller üzerine direk olarak yapılacak demir kaplamayı sınırlamaktadır. Elektrokimyasal olarak elde edilecek demir kaplamanın parlaklık, pürüzsüzlük gibi özelliklerini iyileştirmek amacıyla kaplama banyolarına bazı katkı maddeleri eklenmektedir. Örneğin, sitrik asit benzeri oksokarboksilik ve dikarboksilik asitler demir (III) oksidin çökmesini engeller. Ayrıca, demir (III) iyonları da içeren sitrat - klorür çözeltileri de demir kaplama için kullanılabilir. Ancak, demir kaplamanın kırılgan, dayanıksız ve çukurcuk özellik göstermesini önlemek amacıyla çözeltinin derişimi uygun aralıkta seçilmelidir.

Elektrokimyasal olarak yapılacak demir kaplamalar için kullanılan banyolardan bazıları şunlardır:

- Demir (II) sülfat (FeSO_4) banyoları
- Demir (II) klorür (FeCl_2) banyoları
- Demir (II) sülfamat ($\text{FeH}_4\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2$) banyoları

Elektrolitik olarak demir kaplama için en basit kaplama banyosu demir (II) sülfat banyosudur. Bu banyonun en büyük avantajı oda sıcaklığında kaplamanın yapılabilmesidir. Sülfat çözeltisi ile elde edilen kaplama oldukça pürüzsüz olup gri renktedir. Ancak, bu banyolardan metal birikim hızı yavaştır. Sülfat banyoları için demir (II) sülfat tek başına kullanılabileceği gibi sodyum, magnezyum, amonyum ya da alüminyum tuzları eklenerek de kaplama yapılabilir. Kaplama banyosuna eklenen amonyum iyonları demir (II) iyonlarının hava ile yükseltgenme hızını azaltarak demir (III) iyonlarının oluşmasını önlemektedir. Ortamdaki demir (III) iyonlarının fazlası metalik kaplamanın kırılgan özellikte olmasına neden olmaktadır.

Elektrolitik olarak biriktirilecek demir metali için kullanılacak bir diğer kaplama banyosu demir (II) klorür ve kalsiyum klorürden oluşan demir (II) klorür banyolarıdır. Kalsiyum klorür banyonun iletkenliğinin ve katot veriminin artmasını sağlar, fakat

kaplamanın fiziksel özelliklerini etkilemez. Çözelti içerisindeki kalsiyum klorür diğer toprak alkali klorürler ile değiştirilerek sıcak klorür banyoları çeşitlendirilebilir. Örneğin, mangan (II) klorür ile hazırlana banyolarda ince taneli kaplama oluşur. Düşük derişimler de alüminyum klorür, berilyum klorür veya krom (II) klorür içeren banyolarda daha yumuşak ve sünek kaplamalar elde edilmektedir. Klorür banyolarının iletkenliği yüksek ve birikimi hızı fazladır. Aynı zamanda, bu banyolarda yüksek akım yoğunluğunda kaplama yapılabilir. Ancak, yüksek sıcaklık, toksik etki ve asitlik nedeniyle klorür çözeltileri çevresel sorunlara yol açmaktadır.

Bir diğer demir kaplama banyosu ise demir (II) sülfamat banyolarıdır. Sülfamat banyoları sülfat banyolarına benzemesine rağmen bu banyolarda yüksek akım yoğunluğu kullanılabilir (Protsenko ve Danilov, 2014; Izaki, 2010; Diaz vd., 2008; Horst, 2002).

3.3. Demir metalinin yüzey özelliklerinin değiştirilmesi

İnşaat endüstrisi, makine imalatı, ulaşım sanayisi ve benzeri birbirinden farklı birçok alanda yaygın bir şekilde kullanılan demir metali elektrik ve ısı iletkenliği, işlenebilirlik, yumuşaklık gibi güçlü metalürjik özelliklere sahiptir. Bununla birlikte, içinde bulunduğu çevrenin etkisiyle demir yüzeyinin özellikleri değişmektedir ve malzemenin kullanımı kısıtlanmaktadır (Kooli vd., 2018; Zhang vd., 2016; Lian, vd., 2011; Zhang vd., 2009). Bu tür olumsuzlukların etkilerini en az seviyeye indirebilmek ya da farklı fonksiyonel özelliğe sahip demir yüzeyi elde edebilmek amacıyla çeşitli modifikasyon teknikleri kullanılmaktadır. İstenilen amaca uygun olarak seçilen yüzey modifikasyon işlemleri genel olarak kimyasal ve fiziksel yöntemler olmak üzere iki sınıfa ayrılabilir. Fiziksel buhar depolama yöntemi gibi fiziksel modifikasyon tekniklerinde yüzeyin morfolojisi etkilenmesine karşın yüzeyin kimyasal özelliklerinde herhangi bir değişiklik görülmemektedir. Kimyasal modifikasyon tekniklerinde ise metal yüzeyi ile çözelti ara yüzeyinde kimyasal bir reaksiyon gerçekleşmektedir. Kimyasal modifikasyon tekniklerine örnek olarak kendiliğinden oluşan tek tabaka, diazonyum tuzu indirgemesi, kimyasal buhar biriktirmesi gibi yöntemleri verilebilir (Bose vd., 2018; Mahapatro vd., 2015; Prakash vd., 2009; Ruckenstein ve Li, 2005).

Hazırlama aşamasının kolay, oluşan tabakaların kullanılışlı ve kararlı olması sebebiyle bu tez çalışması kapsamında demir yüzeyinin modifikasyonu amacıyla kendiliğinden oluşan tek tabaka yöntemi tercih edilmiştir (Mahapatro vd., 2015).

3.4. Kendiliğinden oluşan tek tabaka (Self assembled monolayer – SAM) yöntemi

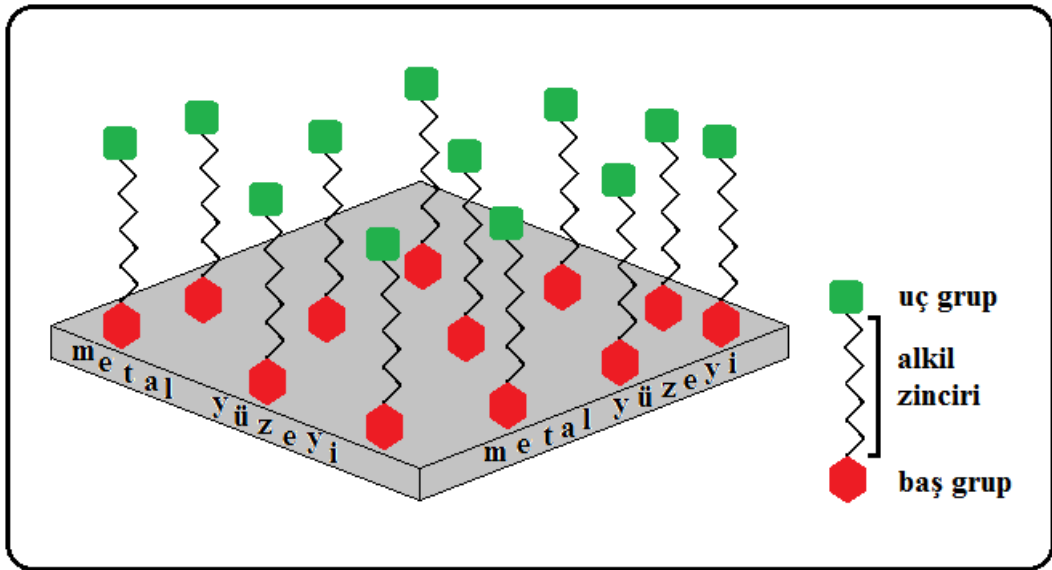
Metal elektrot yüzeylerinin modifikasyonu için son yıllarda sıklıkla tercih edilen yöntemlerden bir tanesi kendiliğinden oluşan tek tabaka (self assembled monolayer – SAM) tekniğidir. SAM yöntemi organik moleküllerinin dışarıdan bir müdahaleye gereksinim duymadan kimyasal bağlarla metal elektrot yüzeylerine adsorplanması ve yüzey üzerinde düzenlenmesi sonucu tek tabaka oluşturması esasına dayanmaktadır (Prashar, 2012; Zhang vd., 2017). SAM tekniği ilk çalışma Zisman tarafından 1946 yılında metal yüzeyinin ıslanabilirlik özelliğini değiştirmek amacıyla gerçekleştirilmiştir. 1983 yılında ise Nuzzo ve Alara'nın seyreltik bir çözeltiden di-n-alkil disülfidlerin altın yüzeyine adsorplanabileceğini keşfetmeleri üzerine SAM yöntemi daha geniş çevrede tanınmıştır (Prashar, 2012; Watson vd., 2015).

Modifiye yüzeylerinin oluşturulması konusunda yapılan birçok araştırmada ilgi odağı haline gelen SAM tekniğinin tercih edilmesini sağlayan özellikleri şöyle özetlenebilir:

- i) Özel bir ekipmana ihtiyaç duyulmaksızın basit bir şekilde hazırlanabilmesi
- ii) İstenilen yüzey özelliklerinin hazırlanmasına imkan vermesi
- iii) Daha kompleks yapıların oluşmasına olanak sağlaması
- iv) İkincil bir modifikasyonun yapılmasına katkı sağlaması (Mahapatro vd., 2015; Schreiber, 2000)

Metal elektrot yüzeyine kendiliğinden oluşturulacak tek tabakalar için kullanılan organik moleküller genellikle baş grup, alkil zinciri grubu ve uç grubu olmak üzere üç kısımdan oluşur (Şekil 3.2). Metal elektrot yüzeyine organik molekülün adsorpsiyonundan sorumlu olan baş grup kısmı elektrot yüzeyine kimyasal bağlarla bağlanarak SAM yapısının kararlılığı ve istiflenme düzeni üzerinde etkinlik göstermektedir. Bundan dolayı metal yüzeyi ve organik molekül arasındaki etkileşimin daha kuvvetli olmasını sağlamak

amacıyla modifiye edilecek metal yüzeyine uyumlu ve adsorpsiyon yeteneği güçlü olan baş kısımlar içeren organik moleküller tercih edilmektedir. Örneğin, tiyol grubu (-SH) içeren organik moleküllerin metal yüzeylerine özellikle de altın üzerine adsorplanmaları daha kolayken fosfonik (-PO(OH)₂), sülfonik (-SO₂(OH)), silan (-SiX₃, -Si(OR)₃) gibi grupları içeren organik moleküllerin metal oksit yüzeylerine olan adsorpsiyonu daha uygundur. Film oluşumunu ve büyüme sürecini etkileyen alkil zincir kısmı metilen (-CH₂) gruplarından oluşmaktadır. Bu gruplar Van der Waals etkileşimleri ile moleküllerin yüzeyde sıralanmasını ve yönlenmesi belirlemektedir. Yüzey grubu olarak da bilinen SAM yapısının yüzey özelliklerini veya ikinci bir modifikasyon işleminin gerçekleşme olasılığını belirleyen son grup ise fonksiyonel uç kısımdır. Oldukça hidrofobik yüzeyler elde edilmesini sağlayan ve bundan dolayı SAM'lerin korozyondan koruma çalışmalarında kullanılabilirliğine imkan sağlaması nedeniyle genellikle apolar özellikteki metil (-CH₃) grubu uç grup olarak tercih edilmektedir. Hidroksil (-OH), karboksil (-COOH) ya da amin (-HN₂) fonksiyonel grupları ile tamamlanan organik moleküller kullanılarak istenilen düzeyde ıslanabilirlik, yapışma, yağlama ve benzeri yeni özelliğe sahip modifiye yüzeyler elde edilebilir. Bununla birlikte, bu gruplarla sonlanan modifiye yüzeyler üzerine ikinci bir tabaka oluşturulabilir (Kim vd., 2018; Mahapatro vd., 2015; Mastrangelo vd., 2011; Nie, 2010; Lushtinetz vd., 2010).



Şekil 3.2. Adsorplanan organik moleküllerinin metal yüzeyine tutunmasının şematik gösterimi

3.4.1. Metal yüzeyinde SAM oluşumu

Metal elektrot yüzeylerinin özelliklerinin geliştirilmesine veya değiştirilmesine katkı sağlayan SAM tekniğinde, organik moleküller metal elektrot yüzeyine ya çözelti fazından ya da buhar fazından biriktirilmektedir. Metal elektrot yüzeylerinde SAM oluşumu için basit ve hızlı olmasından dolayı çözelti fazından biriktirme yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Çözelti fazından adsorpsiyonun gerçekleştirilebilmesi amacıyla öncelikle tek tabakanın oluşumunu sağlayacak organik molekül uygun bir çözücü içinde çözülerek bir çözelti hazırlanır. Yüzeyi kirliliklerden arındırılmış ve adsorplanacak organik molekülün özelliğine göre hazırlanmış metal elektrot yüzeyi gerekli koşullar altında hazırlanan bu çözelti içerisine belirli bir süre daldırılarak SAM oluşumu gerçekleştirilir. Genel olarak adsorpsiyon ve düzenleme olmak üzere iki aşamalı bir süreç sonrasında metal elektrot yüzeyinde oluşturulan SAM yapısı ve özellikleri metal elektrot ve organik molekülün türüne bağlı olmakla birlikte elektrot yüzeyinin ön hazırlığı, sıcaklık, derişim, daldırma süresi, çözücü gibi parametrelerden önemli ölçüde etkilenmektedir.

3.4.1.1. Metal elektrot yüzeyinin ön hazırlığı:

SAM oluşumu, yapısı ve kararlılığı üzerinde önemli bir rol üstlenen metal elektrot yüzeyi modifikasyon işlemi öncesinde temiz, pürüzsüz ve kuru bir niteliğe sahip olmalıdır. Metal elektrot yüzeyi zımparalama, parlatma, asitle muamele etme, pirana çözeltisinde bekletme ve benzeri fiziksel ve kimyasal temizleme süreçlerinden geçirildikten sonra modifikasyon işlemine hazır hale getirilmektedir. Ayrıca, temizlenmiş ve kurutulmuş metal yüzeyi üzerine organik moleküllerin adsorplanmasını sağlamak amacıyla yüzeylerin başka işlemler ile hazırlanmasına ihtiyaç duyulabilir. Örneğin, organosilan ve organofosfonik asit moleküllerinin metal yüzeyinde SAM oluşturabilmesi için hidrojen peroksit, borat tamponu ile yüzey pasifleştirilme işlemleri yapılabilir.

3.4.1.2. Çözücü seçimi:

Kaliteli bir SAM yapısının elde edilebilmesine katkı sağlayan bir diğer faktör ise tek tabakanın oluşturulacağı çözeltideki çözücü bileşenidir. SAM oluşumu sırasında polarite, çözünürlük, vizkozite gibi çözücü özellikleri yanında çözücü-metal elektrot ve çözücü-

organik molekül etkileşimleri de etkilidir. SAM oluşumu sırasında oldukça saf, toksik etkisi düşük, birçok molekülü çözebilen ve bulunma olasılığı yüksek olmasından dolayı genellikle etanol kullanılmaktadır. Organik molekül türüne göre su veya diğer organik çözücüler ya da çözücü karışımı da tercih edilmektedir. Özellikle silan moleküllerinin hidrolizi için suyun gerekli olması bir bileşeni su olan çözücü karışımının kullanılmasını gerektirmektedir. Çözücü karışımı içerisindeki su miktarı oldukça önemli olup çözücü karışımında aşırı miktarda su olması çözelti içerisindeki silan moleküllerinin polimerleşmesine neden olabilir.

3.4.1.3. Çözelti derişimi ve daldırma süresi:

Çözelti derişimi SAM yapısını ve oluşum hızını etkilemektedir. Kaliteli bir tek tabakanın elde edilmesinin sağlamak amacıyla ortalama derişim değeri 1 ila 5 mM arasında seçilir. Genellikle, çözelti derişiminin artmasına bağlı olarak daldırma süresinin azaldığı düşünülmektedir.

3.4.1.4. Sıcaklık:

Metal elektrot yüzeyindeki SAM oluşumunu etkileyen bir diğer faktör ise sıcaklık faktörüdür. Organik moleküllerin metal yüzeyine SAM oluşturmaları sırasındaki Van der Waals etkileşimleri, hidrojen bağları, elektrostatik etkileşimler gibi etkin kuvvetler sıcaklığa bağlı olarak büyük oranda değişmektedir.

Aynı zamanda bu faktörlerin yanında SAM yapısı üzerine nem, çözelti hazırlama süreci ve kullanım ömrü de etkilidir (Watson vd., 2015; Chen ve Li, 2006).

3.4.2. Metal elektrot yüzeyinde organosilan SAM oluşumu

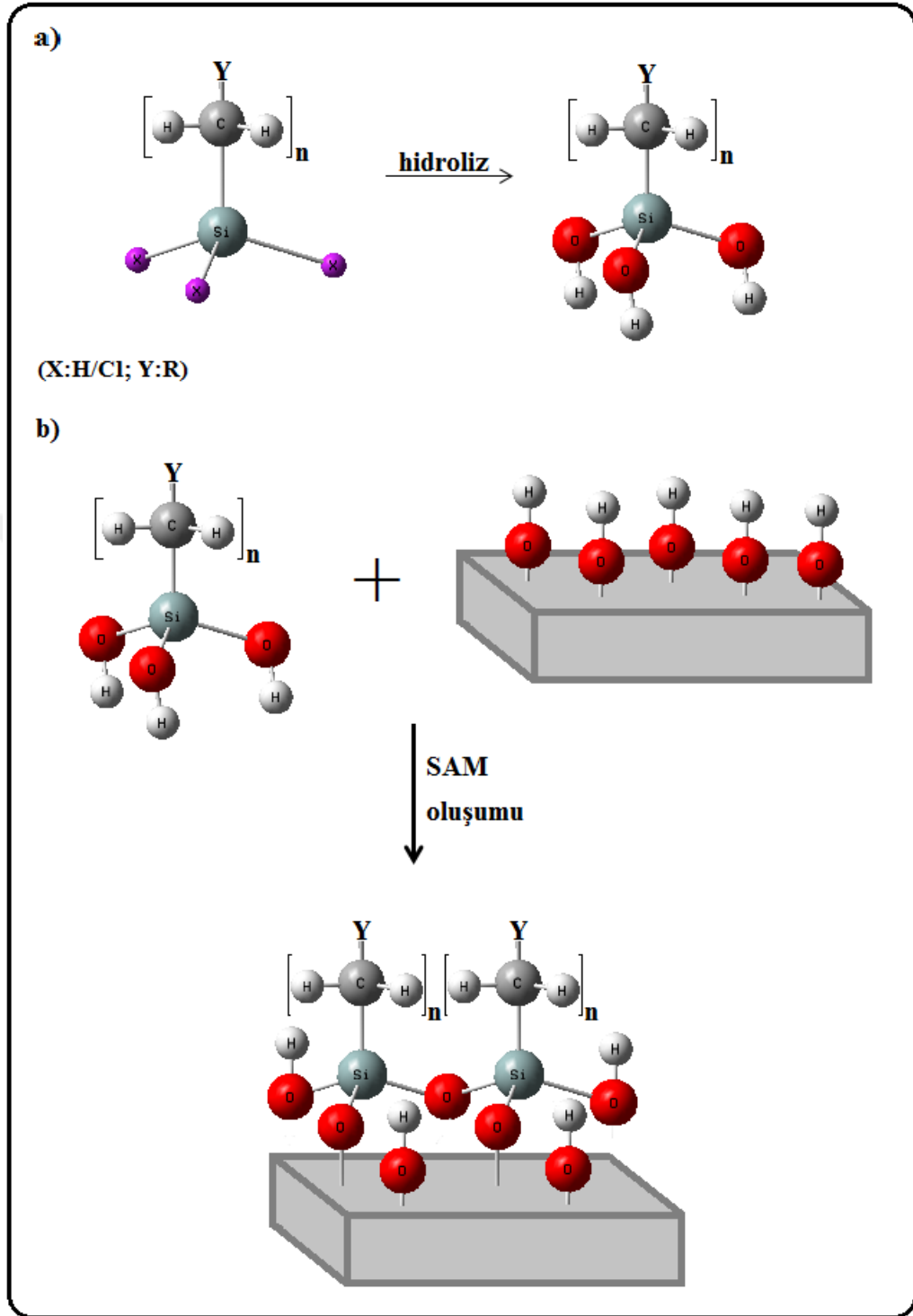
Yüzey enerjisinin düşük, termal ve kimyasal kararlılığının yüksek, yapışma gücünün iyi olması ve hidrofobik yüzeylerin elde edilebilmesi sağlaması gibi avantajlarından dolayı organosilan molekülleri kullanılarak cam, silika, metal oksit ya da hidroksillenmiş metal gibi çeşitli yüzeyler üzerinde SAM oluşumu gerçekleştirilmektedir. Genel formülleri R_nSiX_{4-n} şeklinde olan organosilan molekülleri üç gruptan oluşmaktadır.

Formülde yer alan X grubu genellikle kloro, alkoksi gibi hidrolizlenebilen bir grup olup organosilan moleküllerinin metal yüzeyine adsorpsiyonundan sorumlu ve R ise fonksiyonel uç gruptur.

Metal yüzeylerine organosilan SAM' leri buhar fazı biriktirme yöntemi ile hazırlanabileceği gibi çözelti fazı ile de oluşturulmaktadır. Çözelti fazından metal yüzeyine biriktirilecek organosilan molekülleri çözülebilmesi amacıyla çözücü olarak su, alkol ve su-alkol karışımı yaygın bir şekilde tercih edilmektedir. Birikim sonrasında moleküllerin yönelimini etkilediğinden çözelti pH değeri oldukça önem taşımaktadır. Ayrıca, çözelti derişiminin artmasına bağlı olarak tek düzeliğin azalması nedeniyle SAM oluşumu için seyreltik çözeltiler daha sık kullanılmaktadır.

Çözelti fazından biriktirme yöntemi ile metal yüzeylerinde organosilan SAM'lerinin oluşum mekanizması Şekil 3.3'te şematik olarak gösterilmiştir. Metal yüzeyinde organosilan SAM'lerinin oluşturulabilmesi için öncelikle organosilan moleküllerinin hidroliz edilebilir (-X) grupları çözelti içerisinde bulunan su molekülleri ile hidrolize uğrayarak silanol gruplarını (Si-OH) oluşturmaktadırlar (Şekil 3.3.a). İkinci adımda ise, hidroksillenmiş metal yüzeyi ile hidrolize edilmiş organosilan molekülleri arasındaki kimyasal bağlar ile organosilan molekülleri metal yüzeyine tutunmaktadır. Metal yüzeyine tutunan bu silanol grupları birbirleri ile kovalent siloksan ağı (Si-O-Si) bağlarını oluştururken aynı zamanda metal yüzeyi ile de metal siloksan (Si-O-Metal) bağları meydana getirmektedir. Adsorplanan organosilan molekülleri kararlı, sıralı ve yoğun istiflenmiş SAM'ler oluşturmak amacıyla hidrokarbon zincirleri arasında Van der Waals kuvvetleri, dipol-dipol etkileşimleri ya da hidrojen bağları gibi kuvvetlerle düzenlenerek tek tabaka oluşum sürecini tamamlamaktadır (Şekil 3.3.b). Dolayısıyla, metal yüzeyine kendiliğinden oluşan organosilan tek tabakalarının kararlılığını aşağıda verilen kimyasal bağlardan bir veya daha fazlası belirlemektedir

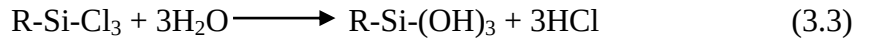
- Organosilan molekülleri ve metal yüzeyi arasındaki kovalent bağlar
- Komşu organosilan molekülleri arasındaki çapraz bağlar
- Komşu organosilan moleküllerinin silanol grupları arasındaki hidrojen bağları
- Alkil zincirleri arasındaki Van der Waals etkileşimleri



Şekil 3.3. Metal yüzeyine organosilan SAM oluşum mekanizmasının şematik gösterimi

Genel olarak organosilan türevlerinin metal yüzeyine adsorplanma ve düzenlenme süreci benzer bir mekanizma üzerinden yürümektedir. Ancak, organosilan moleküllerinde bulunan hidrolizlenebilen gruba bağlı olarak hidroliz basamağında oluşan yan ürünler metal yüzeyindeki tek tabakanın oluşumunu ve yapısını etkileyebilmektedir. Örneğin,

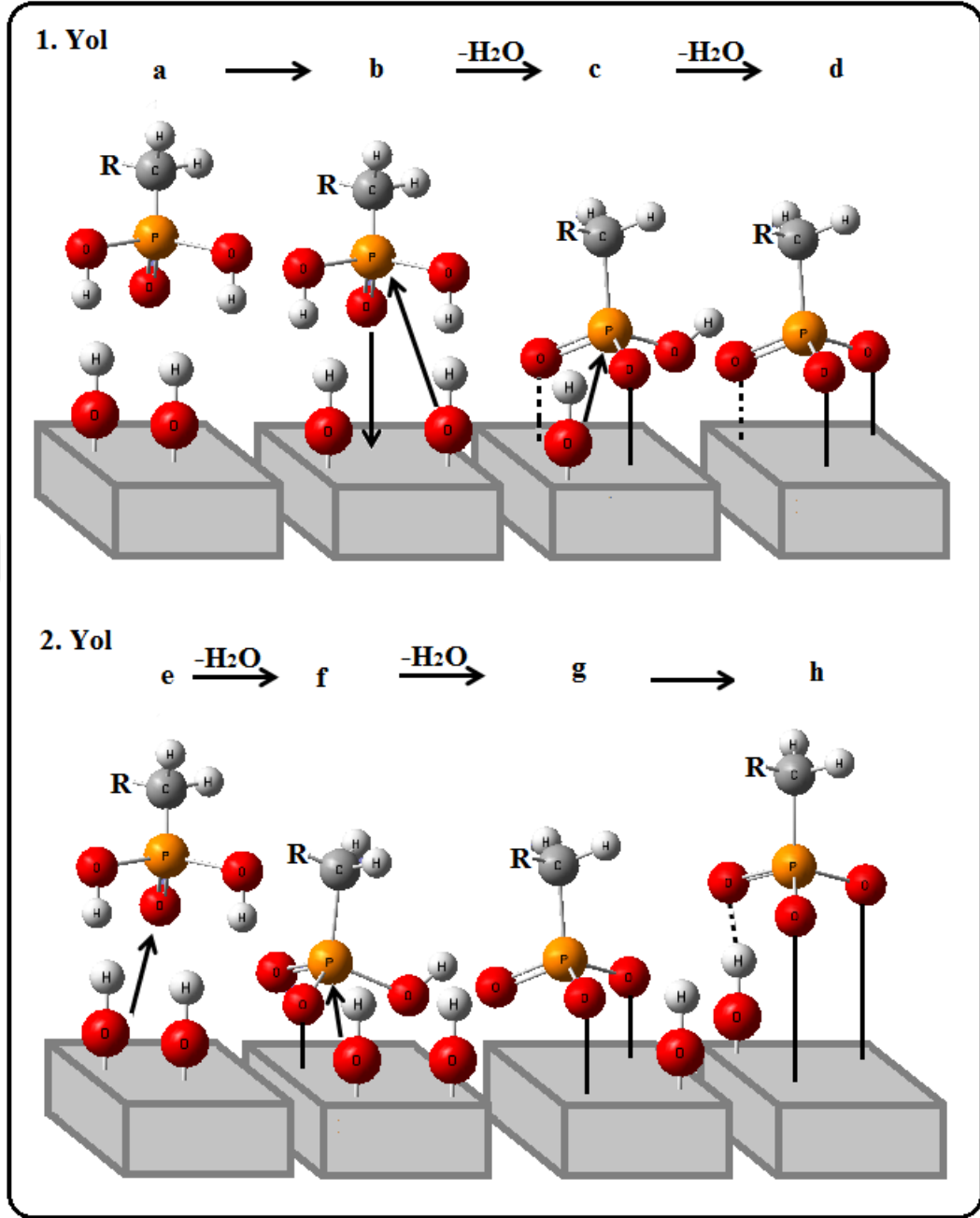
Denklem 3.3 ve 3.4’de görüleceği üzere hidrolize uğrayan grubun Cl ve H olması durumunda yan ürün olarak sırasıyla HCl ve H₂ oluşmaktadır. RSiH₃ türevleri kullanılarak hazırlanan SAM çalışmaları sonucu moleküler hidrojen oluşması ve RSiCl₃ moleküllerinin oluşturduğu HCl’ in kontrolsüz miktarının metal yüzeyine vereceği zarar düşünüldüğünde RSiH₃ molekülleri RSiCl₃ türevlerine göre avantajlıdır. Buna rağmen RSiX₃ türevlerinin ticari kullanımı yaygın olmamakla birlikte maliyeti pahalıdır (Hancer, 2008; Katsonis vd., 2008; Anac ve McCarthy 2009; Gnanappa vd., 2011; Cichomski vd., 2014; Ghosh vd., 2015; Wu vd., 2015; Cai vd., 2017).



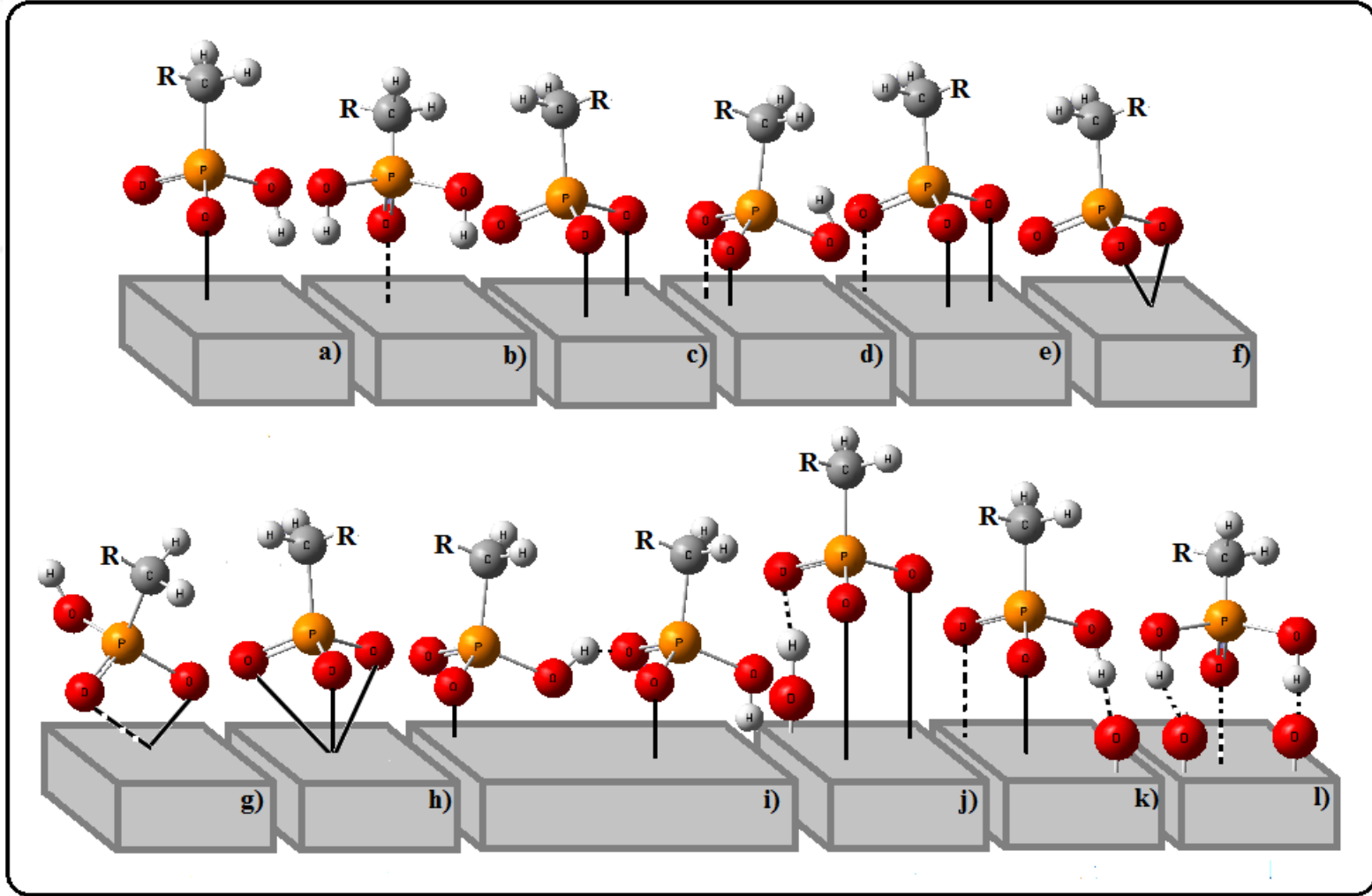
3.4.3. Metal elektrot yüzeyinde fosfonik asit SAM oluşumu

Kolay sentezlenebilmeleri, saflıkları, toksiklik özelliğinin düşük, korozyona karşı koruma etkinliğinin yüksek olması, su dahil olmak üzere bir çok çözücü içerisinde çözünebilmeleri, çeşitli bağlanma şekilleri ile metal yüzeylerine tutunmaları gibi avantajları nedeniyle fosfonik asit molekülleri kullanılarak metal ya da alaşım yüzeylerine SAM oluşturulmaktadır. Genel formülleri RPO(OH)₂ biçiminde olan fosfonik asit molekülleri, fosfor atomuna tetrahedral olarak bağlanan iki hidroksil grubu, bir P=O çiftli bağ ve bir P-C tekli bağ içeren fonksiyonel baş kısım ve çoğunlukla hidrokarbon zincirine sahiptirler.

Metal veya alaşım yüzeylerine fosfonik asit SAM’lerinin oluşturulması için hazırlama aşamasının kolay olması sebebiyle genellikle çözelti fazından biriktirme metodu tercih edilmektedir. Hidroksillenmiş metal elektrot yüzeylerine fosfonik asit moleküllerinin adsorpsiyon mekanizması sıcaklık, pH, derişim, çözücü, metal oksit gibi reaksiyon koşullarından etkilenmektedir. Pujari vd. tarafından metal veya alaşım yüzeylerine hazırlanacak SAM’lerin oluşumu için iki farklı mekanizma önerilmiştir ve bu mekanizmalar Şekil 3.4’te şematik olarak verilmiştir.



Şekil 3.4. Fosfonik asit moleküllerinin metal yüzeyine adsorpsiyonu için önerilen mekanizma, yol 1: Lewis asidik metal oksit yüzeyleri, yol 2: zayıf Lewis asidik metal oksit yüzeyleri



Şekil 3.5. Metal oksit yüzeylerine bağlanma biçimi; a, b: 1 dişli; c, d: 2 dişli; e: 3 dişli; f, g: 2 dişli şelat; h: 3 dişli şelat; i, j, k, l: hidrojen bağı ilaveli

Şekil 3.4'teki birinci yolda görüleceği üzere hidroksillenmiş metal yüzeylerinin Lewis asidik bölgelerine fosfonik asit moleküllerinin bağlanmaları fosforil oksijen atomunun ($P=O$) metal yüzeyine yaklaşması ile başlamaktadır. Böylece fosfor atomları elektrofilik hale gelerek yüzeydeki komşu hidroksil grupları ile ardışık hetero kondenzasyona neden olmaktadır ve güçlü kovalent P-O-Metal bağlanması ile SAM oluşumu sonuçlanmaktadır. Şekil 3.4'te verilen ikinci yolda ise Lewis asidik bölgeler bulundurmeyen hidroksillenmiş metal yüzeylerine fosforil oksijen atomunun bağlanma ihtimalinin düşük olmasından dolayı başlangıçta hidrojen bağlarının oluşacağı kabul edilmektedir. Ayrıca, bu reaksiyonun ısı işlem ile hızlandırılabilceği belirtilmiştir. Metal yüzeyine ve reaksiyon koşullarına bağlı olarak fosfonik asit molekülleri oksijen atomları ile 1, 2 ve/veya 3 dişli (taraklı) biçimde bağlanabilmektedir. Ayrıca, tüm oksijen atomlarının aynı metal bölgesiyle şelat oluşturarak bağlanabileceği gibi yüzey üzerindeki farklı metal atomlarıyla bağlanmaları da mümkündür. Fosfonik asit moleküllerinin hidroksillenmiş metal yüzeylerine SAM oluşturması sırasında olası tüm bağlanma durumları Şekil 3.5'te şematik olarak gösterilmiştir (Guanghui vd., 2018; Abohalkuma ve Telegdi, 2015; Pujari vd., 2014; Cichomski vd., 2013; Dubey vd., 2010) .

3.4.4. SAM Uygulamaları

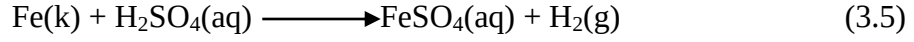
Metal elektrot yüzeylerinin farklılaştırılabilmesi için kullanılan SAM yöntemi aynı zamanda korozyon önleme (Rajendran vd., 2012; Ma vd., 2003; Alagta vd., 2008; Feng vd., 2007; Li vd., 2007), elektrokimyasal veya biyo sensör üretimi (Kruszewski vd., 2013; Chow vd., 2010; Amalric vd., 2009; Mahapatro vd., 2006; Yoshioka vd., 2003), elektrokataliz (Akinbulu vd., 2011) gibi çeşitli uygulama süreçlerinde (Gooding vd., 2003) kullanılmaktadır.

3.5. Korozyon

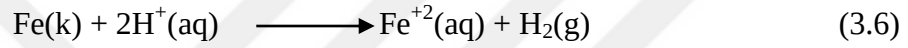
Korozyon, içinde bulundukları çevrenin etkisiyle metal ve alaşımlarının kimyasal özelliklerinin değişmesi veya fiziksel olarak çözünmeleri olarak tanımlanmaktadır. Reaksiyon mekanizması düşünüldüğünde metal ve alaşımlarının gaz ortamlarda oksitlenmeleri ile oluşan kimyasal (kuru) korozyon ve sulu ortamlarda yükseltgenerek

çözünmeleri sonucu oluşan elektrokimyasal (ıslak) korozyon olmak üzere iki tür korozyon olayından bahsedilmektedir (Doruk, 1982).

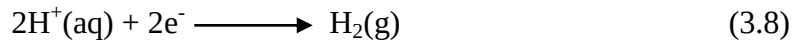
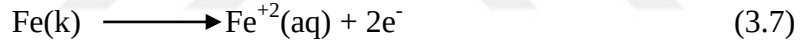
Bir demir metal parçası sülfürik asit çözeltisine daldırıldığında gerçekleşen kimyasal reaksiyon şöyledir:



Bu reaksiyon gerçekleşirken SO_4^{-2} iyonlarının değişmediği görülmektedir. Dolayısıyla bu reaksiyon;



şeklinde basitleştirilebilir. Böylece demir metali asit çözeltisinde iken hidrojen iyonları ile reaksiyona girerek çözelti ortamına demir (II) iyonu verir bununla birlikte hidrojen gazı oluşturmaktadır ve bu reaksiyon;



şeklinde iki yarı tepkimeye ayrılabilir. Denklem 3.7 ile gösterilen reaksiyon elektron vererek gerçekleşmekte ve yükseltgenme ya da anodik reaksiyon olarak, Denklem 3.8 ise elektron alarak gerçekleşmekte ve indirgenme veya katodik tepkime olarak ifade edilmektedir. Demir yüzeyinde korozyon olayının gerçekleşebilmesi için bu iki yarı tepkimenin aynı hızda ve aynı anda yürümesi gerekmektedir. Bir başka deyişle metalik korozyon esnasında metal yüzeyinde gerçekleşen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyon hızları birbirine eşittir. Dolayısıyla demir metalinin asidik çözeltide korozyona uğraması elektrokimyasal bir mekanizma üzerinden yürümektedir.

Elektrokimyasal mekanizma üzerinden yürüyen bir korozyon olayının gerçekleşebilmesi için bir arada bulunması gereken koşullar;

- Hem anot hem de katot bölgeleri bulunmalıdır.
- Anot ve katot bölgeleri arasında bir potansiyel fark oluşmalıdır.
- Anot ve katodu birleştiren iletken bir yol bulunmalıdır (Üneri, 2011).

3.5.1. Korozyonun termodinamiği

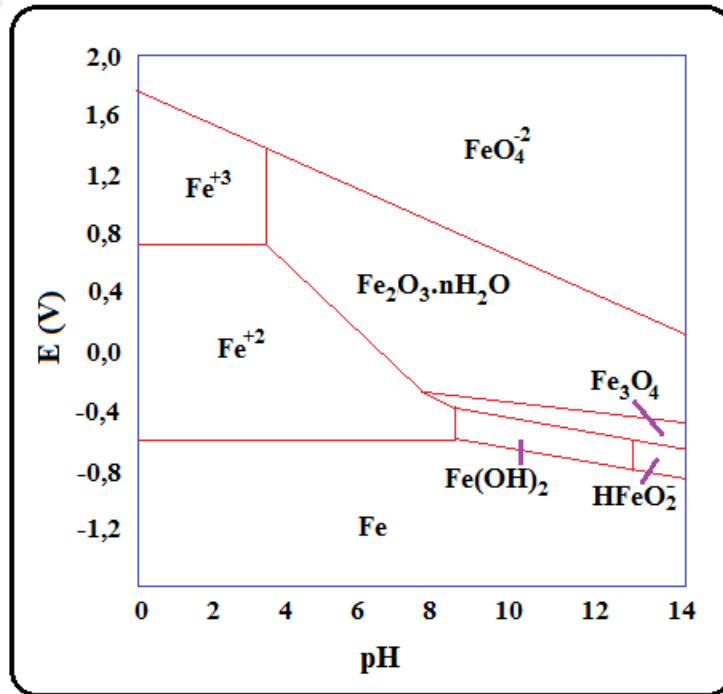
Doğadaki tüm metaller en düşük enerji taşıyan yani diğer bir deyişle en kararlı oldukları mineral bileşikleri haline dönüşmek istemektedirler. Örneğin, demir tabiatta en fazla hematit olarak bilinen minerali halinde bulunmakta ve hematit çeşitli yöntemler kullanılarak metalik demir şekline dönüştürülmektedir. Ancak, metalik demir termodinamik açıdan kararlı değildir ve sulu çözeltiler, atmosferik koşullar gibi ortamlarda üzerinde bulunan kimyasal enerjiyi geri vererek tekrar minimum enerjiye sahip olduğu kararlı bileşikleri haline dönüşme eğilimindedir. Bu açıdan bakıldığında korozyon kendiliğinden gerçekleşmekte ve termodinamik yasalara uymaktadır.

Sulu çözeltiler içerisinde gerçekleşen korozyon olayında sadece kimyasal reaksiyon söz konusu olmayıp aynı zamanda elektrokimyasal reaksiyonların da olması sulu çözeltilerdeki korozyon olayının incelenmesinde elektrokimyasal termodinamikten de yararlanılmasını gerektirmektedir. Kimyasal termodinamik hesaplamalardaki basınç ve derişimden faydalanırken elektrokimyasal termodinamikte bu birimlere ek olarak elektrot potansiyellerinden de yararlanılmaktadır.

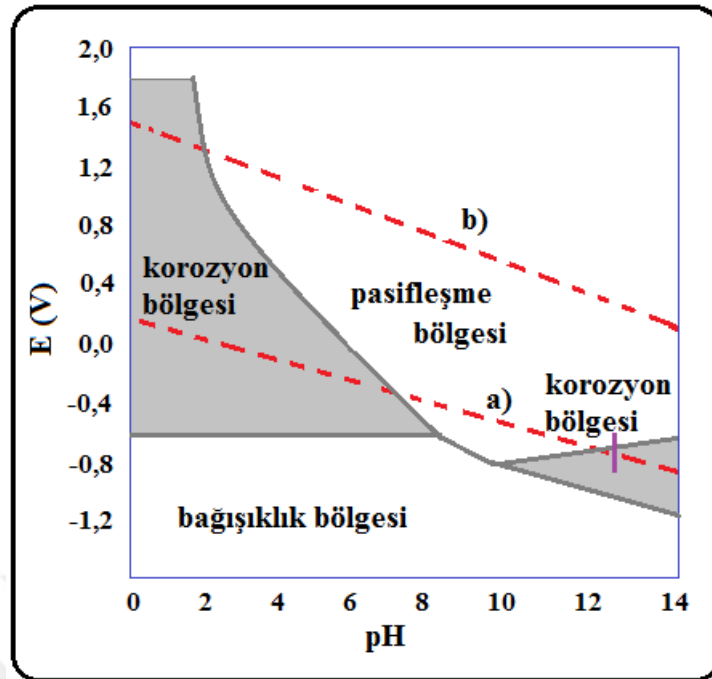
Sulu çözeltilerdeki korozyonun incelenmesi sırasında çözeltilerin pH'ına karşı elektrot potansiyelinin grafiğe geçirildiği Pourbaix diyagramları olarak bilinen potansiyel-pH diyagramları kullanılmaktadır (Üneri, 2011; Yalçın ve Koç, 1999).

Pourbaix diyagramlarında incelenen metalin sulu çözeltiler içerisinde korozyona uğradığı ve uğramadığı bölgeler bulunmaktadır. Şekil 3.6'da demir ve su içeren bir sistem için hazırlanmış olan Pourbaix diyagramı verilmiştir. Su içerisinde bulunan bir demir metalin Fe^{+2} , Fe^{+3} , $HFeO_2^-$ şeklinde iyonları ve FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$ şeklinde katı haldeki korozyon ürünleri bulunmaktadır. Bu ürünlerin kararlı olduğu bölgeler termodinamik açıdan belirlenmiş olup Şekil 3.7'de bulunan Pourbaix

diyagramında korozyon, bağımsızlık ve pasifleşme bölgeleri olmak üzere üç bölge halinde gösterilmiştir. Şekil 3.6'da görüleceği üzere pH değeri 9'dan küçük olan bölgelerde potansiyel değerinin -0,62 Volttan (SHE) daha pozitif olması durumunda demir metali Fe^{+2} ve Fe^{+3} iyonları oluşturarak korozyona uğramaktadır ve bu bölge korozyon bölgesi olarak ifade edilmektedir. Bu bölgenin alt kısımlarında Fe^{+2} iyonları kararlı halde iken üst kısımlarında Fe^{+3} kararlı halde bulunmaktadır. İkinci korozyon bölgesi ise pH değerinin 13'ten büyük olduğu ve potansiyel değerinin -0,8 Volt ile -1,2 Volt arasında olduğu kısımda görülmektedir. Demirin korozyona uğramadığı bağımsızlık bölgesinde demir potansiyel değerinin -0,62 Volttan daha negatif olduğu potansiyel aralıklarında termodinamik açıdan kararlı halde bulunmaktadır. Potansiyel değerinin bu aralıkta tutulması halinde demir katodik olarak korunabilmektedir ve bu değer demir ve çeliğin katodik korunmasında ölçüt olarak kullanılmaktadır. Pourbaix diyagramında bulunan üçüncü bölge ise demir yüzeyinde Fe_3O_4 veya Fe_2O_3 oksitlerinin olduğu pasiflik bölgesidir. Oluşan bu oksit tabakaları demirin pasif halde kalmasına neden olmakta ve bu tabakaların bileşimi ile yapısı ortam koşullarına bağlı olarak değişmektedir (Doruk, 2014).



Şekil 3.6. Demir-su sistemi için Pourbaix diyagramı



Şekil 3.7. Pourbaix diyagramında bölgeler

3.5.2. Korozyonun kinetiği

Bir korozyon olayı sırasında gerçekleşebilecek reaksiyonlar ve bu reaksiyonların yönünün belirlenmesini sağlayan kimyasal ve elektrokimyasal termodinamik, korozyon hızı ile ilgili herhangi bir bilgi vermemektedir. Bu yüzden korozyon reaksiyonunun hızının belirlenebilmesi için elektrokimyasal kinetikten yararlanılmaktadır.

Bir korozyon sürecinde gerçekleşen reaksiyonlar bir pil sisteminde yürüyen elektrokimyasal reaksiyonlara benzetilmektedir. Sülfürik asit çözeltisine daldırılan bir demir metalinin korozyonu sırasında demirin yükseltgenmesi (Bkz. Denklem 3.7) anodik akımı karşılarken hidrojen oluşumu (Bkz. Denklem 3.8) katodik akımı karşılamaktadır. Anodik tepkimenin yükseltgenme hızı anodik akım (i_a) terimi ile anlatılırken katodik tepkimenin indirgenme hızı katodik akım (i_k) terimi ile ifade edilmektedir. Denge halinde anodik akım yoğunluğu ve katodik akım yoğunluğu birbirine eşittir ve şöyle gösterilmektedir.

$$j_0 = j_a = j_k \quad (3.9)$$

Bu eşitlikte j_0 denge tepkimesi akım yoğunluğunu göstermektedir ve bir elektrottaki yükseltgenme ile indirgenme reaksiyonlarının hızlarının bir ölçüsü olup büyüklüğü dışarıdan belirlenememektedir. Bir reaksiyonun standart elektrot potansiyeli anot ve katot elektrodun standart elektrot potansiyelinin toplanması ile bulunmaktadır.

$$E^0 = E_k^0 + E_a^0 \quad (3.10)$$

iyon aktifliklerinin 1 olmadığı durumlarda ise

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{yük}}{a_{ind}} \quad (3.11)$$

eşitlik 3.11'i kullanılarak E ile simgelenen denge potansiyeli ya da hücre potansiyeli belirlenmektedir.

Asidik ortamdaki demir metalinin korozyonu sırasında gelişi güzel olarak dağılmış halde bulunan atomların anodik ve katodik bölgeler oluşturdıkları ve Eşitlik 3.7 ile 3.8 yük aktarım reaksiyonlarının demir aracılığıyla yürüdüğü kabul edilmektedir. Ayrıca, her yerinde aynı ölçüde korozyona uğrayan demir yüzeyinde bu yüzden toplam anodik ve katodik bölgeler birbirine eşit durumdadır.

Bir korozyon hücresine R direnci bağlanması ile akım geçmesinin önlenmesi sağlanarak denge halinde yük aktarımının olmadığı durumlarda ($j_a = j_k$) hücre potansiyeli ölçülmektedir ve E_d ile simgelenmekte olup değeri Eşitlik 3.12 ile bulunmaktadır.

$$E_d = e_{k,d} + e_{a,d} \quad (3.12)$$

eşitlikte $e_{k,d}$ katot elektrodun, $e_{a,k}$ anot elektrodun denge potansiyelleni göstermektedir. Serbest enerji değişimi (ΔG) ve denge potansiyeli (E_d) arasında yazılan eşitlik 3.13 ile korozyon olayının kendiliğinden gerçekleştiği gösterilebilmektedir.

$$\Delta G = -nFE_d \quad (3.13)$$

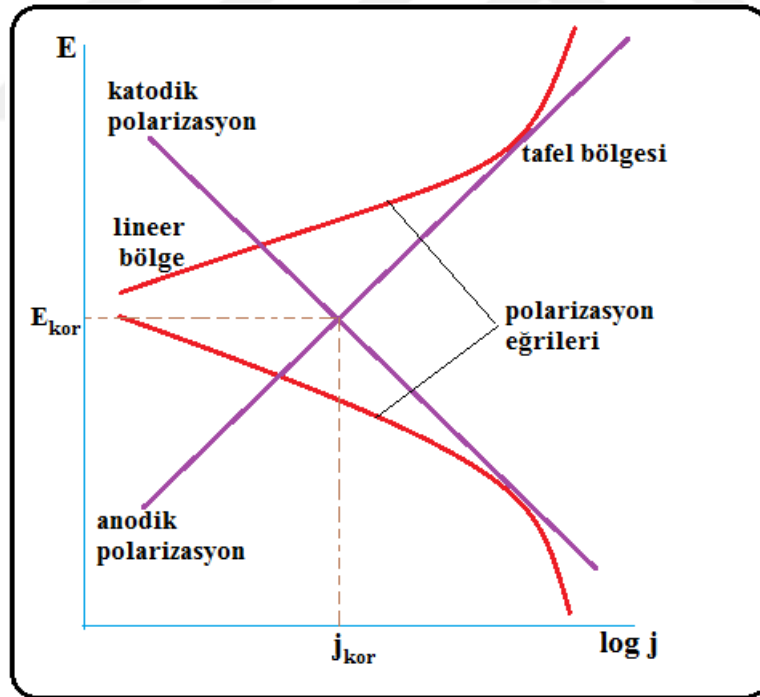
eşitlikte yer alan F , Faraday sabitini ve n , ise alınan verilen elektron elektron sayısını göstermektedir.

Devreden akım geçerken ölçülen potansiyelin (E_j) elektrodun denge potansiyelinden (E_d) sapmasına aşırı gerilim (η) denilmektedir ve değeri Eşitlik 3.14 ile hesaplanmaktadır.

$$\eta = E_j - E_d \quad (3.14)$$

Akım altındaki bir elektrot potansiyelinin (E_j) korozyon potansiyelinden (E_{kor}) sapması ise polarizasyon (η veya ε) olarak tanımlanmaktadır ve değeri Eşitlik 3.15 ile bulunmaktadır.

$$\eta = E_j - E_{kor} \quad (3.15)$$



Şekil 3.8. Polarizasyon eğrileri

Devreden akım geçerken ölçülen potansiyellerin devreden geçen akıma karşı grafiğe geçirilmesi ile akım-potansiyel eğrileri veya daha doğru bir ifade ile akım-gerilim

eğrileri elde edilmektedir. Nicel olarak değerlendirmelerin yapılabilmesi amacıyla E-log j eğrileri çizilmektedir. Denge potansiyelinden başlayarak metale uygulanan anodik ve katodik yöndeki akım ile ölçülen potansiyel değerlerinden çizilen E-log j eğrilerinde üç bölge bulunmaktadır.

Şekil 3.8’de kesikli çizgilerle gösterilen birinci bölgede $j < 10j_0$ ve aşırı gerilimin (η) küçük değerleri arasında çizgisel bir bağıntı bulunmaktadır.

$$\eta = \left(\frac{RT}{nF} \right) \left(\frac{j}{j_0} \right) \quad (3.16)$$

Aşırı gerilimin akım yoğunluğuna karşı geçirilmesi durumunda denge potansiyeline yakın olan bölgelerde $\eta - j$ bağıntısının çizgisel olduğu görülmektedir.

Tafel doğrularının geçerli olduğu ikinci bölgede $j > 10j_0$ ve aşırı gerilimin 0,052 Volttan daha yüksek olduğu bölgelerdir ve E-log j eğrilerinde bu bölgeler çizgiseldir. Şekil 3.8’de anodik ve katodik eğrilerin çizgisel kesimleri bu bölgeleri göstermektedir.

Genellikle anodik eğrilerde direnç polarizasyonu ve katodik eğrilerde ise derişim polarizasyonu nedeniyle $j \gg j_0$ olduğu üçüncü bölgede ise Tafel doğrusundan sapmalar görülebilmektedir.

E-log j eğrilerinde herhangi bir kısmi akım yoğunluğu o potansiyelde ilgili reaksiyonun akım terimiyle hızını vermektedir. Asidik bir çözelti içerisindeki demir elektrot için verilen Şekil 3.8 incelendiğinde Tafel doğrularının kesişim noktasında hidrojen iyonlarının indirgenme hızı (j_{ind}) demirin yükseltgenme hızına ($j_{yük}$) eşit olmalıdır. Bir başka ifade ile bu kesişme noktasında demirin korozyon hızı hidrojen iyonlarının indirgenme hızına eşittir.

$$j_{kor} = j_{yük} = j_{ind} \quad (3.17)$$

Bu eşitlikte j_{kor} korozyon hızını göstermektedir. Ayrıca, bu kesişim noktasının potansiyeli ise korozyon potansiyeli (E_{kor}) olarak tanımlanmaktadır. Asidik ortamdaki demirin bir karşılaştırma elektroduna karşı potansiyeli ölçülürse E_{kor} değeri bulunabilir. Korozyon potansiyelinde anodik ve katodik akımların eşit olması halinde metalin net bir korozyonu söz konusu olup korozyon hızı korozyon akımına eşit olmaktadır.

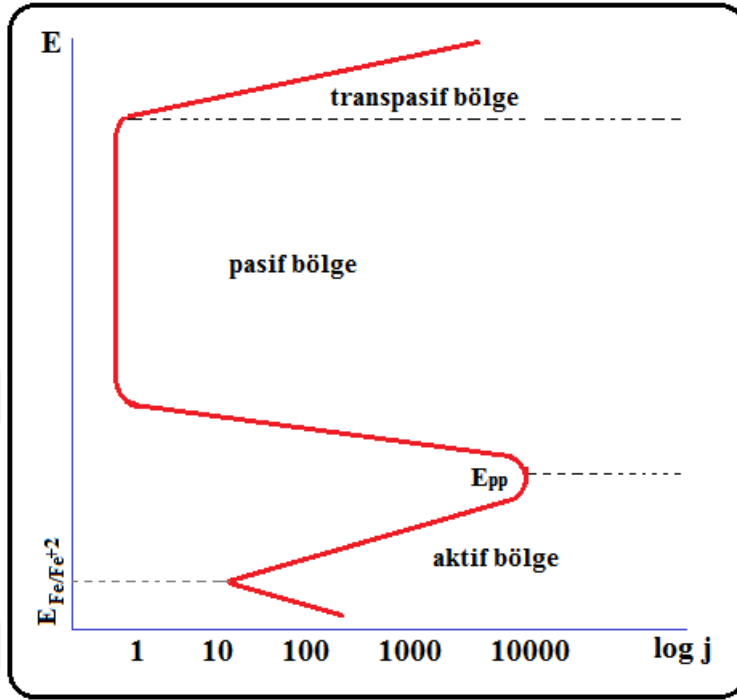
Asidik ortamda korozyon potansiyelinden başlayarak demir elektroda anodik akım verildiği takdirde demirin yükseltgenmesini karşılayan artı eğimli anodik Tafel eğrisi ve katodik akım uygulandığında ise hidrojen iyonlarının indirgenmesini karşılayan eksi eğimli katodik Tafel eğrisi çizilmektedir. Tafel eğrilerinin doğrusal kesimlerinin ekstrapolasyonu ile korozyon potansiyeli ve korozyon hızı (j_{kor}) deneysel olarak belirlenebilmektedir. Deneysel yoldan elde edilen E-log j eğrilerinin doğrusal kısımlarının eğimlerinden anodik (β_a) ve katodik (β_k) tafel sabitleri hesaplanmaktadır. (Üneri, 2011)

3.5.3. Pasiflik

Bazı koşullar altında bir metalin kimyasal tepkime verebilme kabiliyetini yitirmesi pasiflik olarak tanımlanmaktadır. Eğer bir metalin bulunduğu ortamdaki potansiyeli kritik bir büyüklüğün üzerine çıkarıldığı (bu ise dışarıdan anodik bir akımın uygulanması ya da ortama bir yükseltgeyici madde ilavesi ile gerçekleştirilebilir.) zaman korozyon hızında önemli ölçüde bir azalmanın görülmesi incelenen metalin pasifleştiğini göstermektedir.

Pasifleşme özelliği olan demir metalinin anodik polarizasyon eğrisinin verildiği Şekil 3.9 incelendiğinde aktif, pasif ve transpasif olarak isimlendirilen üç bölgenin mevcut olduğu görülmektedir. Denge potansiyelinden başlamak üzere potansiyel değerinin artırılması ile korozyon hızı artmaktadır. Demirin korozyona uğradığı bu bölge aktif bölge olarak tanımlanmaktadır. Demirin pasifleşme potansiyeli olan (E_{pp}) değerine ulaşıldığında ise pasifleşme başlar ve bu noktadan sonra potansiyel değerindeki hafif bir artış ile korozyon hızında ani bir düşüş gözlenmektedir. Korozyon hızı bir anda binde bir ya da daha fazla oranda düşer ve (i_{pas}) değerini almaktadır. Pasif hale geçen demirin potansiyeli anodik yönde artırılmaya devam edildiği sürece korozyon hızının değişmeyeceği görülür ve bu durum metal yüzeyinde oluşan pasif tabakanın kırılmasına kadar devam etmektedir.

Demirin korozyon hızının çok düşük bir değerde sabit kaldığı bu bölge pasif bölge olarak adlandırılmaktadır. Transpasif bölge ise belirli bir potansiyel değerinden sonra pasif tabakanın kırılarak bozulması sonrasında korozyon hızının tekrar artış gösterdiği bölgedir (Yalçın ve Koç, 1999).



Şekil 3.9. Pasifleşebilen demir metali için E-Logj eğrileri

3.5.4. Korozyonun çeşitleri

Korozyon sürecini ve kontrolünü etkileyen birçok parametre bulunmaktadır. Bu parametrelere örnek olarak metallerin yüzeyi ve iç yapılarının homojen olmaması durumu, metalin içinde bulunduğu ortamın bileşimi ve derişiminin farklılığı, gerçek sistemlerde tek bir metal kullanımı yerine aralarında bağlantı kurularak daha fazla metal veya metal dışı malzemelerin de kullanılması verilebilmektedir. Ayrıca, mekanik gerilim ve titreşim, ortamın sıcaklığı, akış hızı gibi etmenlerde korozyon olayının kontrolünü zorlaştıran etmenler diğer faktörler olarak bilinmektedir. Dolayısıyla, metalik yapılar korozyon sürecinden farklı biçimlerde zarar görebilmektedir. Çoğu kez çıplak gözle görülebilen korozyon etkileri yüzeylerin mikroskobik ve makroskobik görünimleri temel alınarak korozyon olayları biçimlerine göre sınıflandırılmaktadır. Başlıca korozyon çeşitleri;

- Genel korozyon
- Galvanik veya metal çifti korozyonu
- Aralık korozyonu (Crevice)
- Çukurcuk korozyonu (pitting)
- Taneler arası korozyon (intergranular)
- Seçimli korozyon (selective leaching ya da parting)
- Erozyon korozyonu
- Gerilmeli korozyon çatlaması (stress corrosion cracking) (Doruk, 2014; Üneri, 2011)

3.5.5. Korozyona karşı alınabilecek önlemler

Metalik malzemelerde görülen korozyonun engellenmesi ya da meydana getirdiği hasarları maksimum düzeyde en aza indirebilmek amacıyla çeşitli önlemler alınmaktadır ve bu önlemler genel olarak şu şekilde özetlenebilir:

- Tasarım değişikliği
- İnhibitör
 - ✓ Katodik inhibitörler
 - ✓ Anodik inhibitörler
 - ✓ Adsorpsiyon inhibitörleri
 - ✓ Buhar fazı inhibitörleri
 - ✓ Karma inhibitörler
 - ✓ Yağda çözünen inhibitörler
- Kaplamalar
 - ✓ Metalik kaplamalar
 - ✓ İnorganik kaplamalar
 - ✓ Organik kaplamalar
- Anodik koruma
- Katodik koruma (Üneri, 2011)

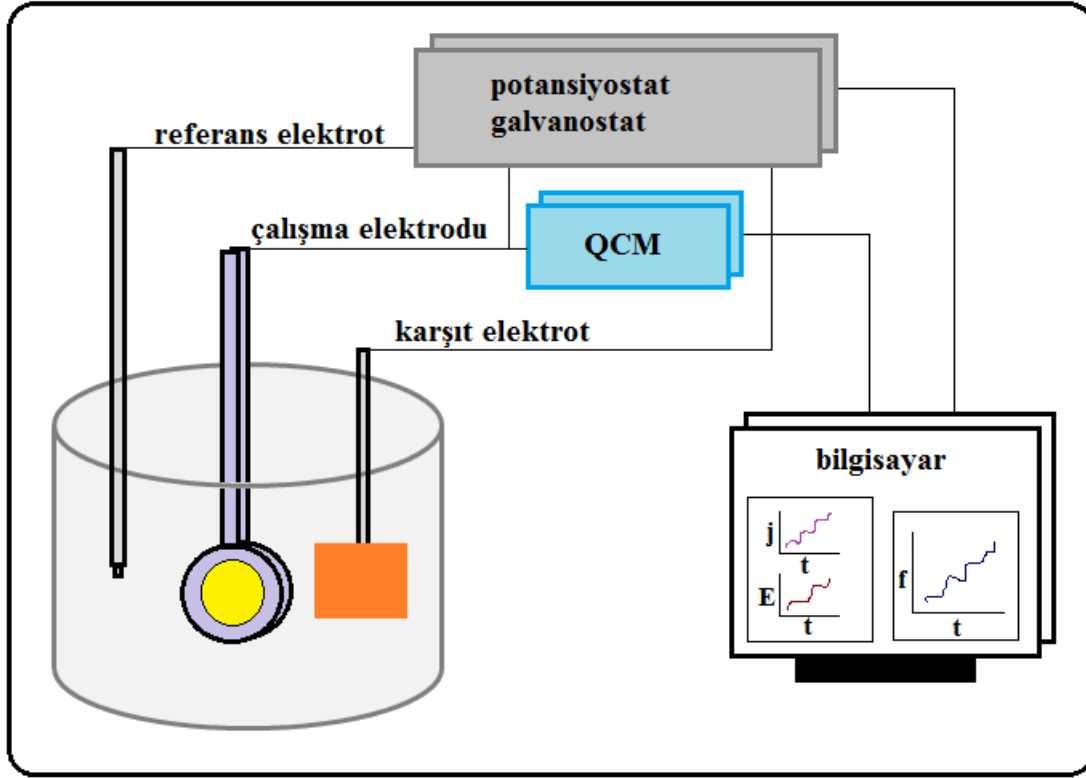
3.6. Metal elektrot yüzeyindeki SAM'lerin karakterizasyonu

Metal elektrot yüzeyleri üzerindeki nanometre kalınlığındaki SAM'lerin oluşumunu ve yapısını incelemek amacıyla çeşitli teknikler mevcuttur. Bu teknikler arasında elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), dönüşümlü voltametri (CV), elektrokimyasal kuartz kristal mikroterazi (EQCM), taramalı tünelleme mikroskopisi (STM), taramalı elektron mikroskopisi (SEM), atomik kuvvet mikroskopisi (AFM), fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FT-IR), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), temas açısı ölçümleri (CA), elipsometri gibi yöntemler kullanılmaktadır (Mahapatro vd., 2015; Watson vd., 2015; Chen ve Li, 2006). Bu tez çalışması kapsamında kullanılan yöntemlerin özellikleri aşağıda verilmiştir.

3.6.1. Elektrokimyasal kuvars kristal mikroterazi (EQCM)

Nanogram düzeyindeki kütle değişikliklerinin ölçülmesine imkan veren EQCM, metal elektrot yüzeylerinde SAM oluşumu sırasında adsorpsiyon-desorpsiyon sürecindeki kütle ve potansiyel değişiminin izlenmesine yardımcı olmaktadır. Şekil 3.10'da şematik olarak gösterimi verilen EQCM cihazının kullanımı oldukça basit olup SAM oluşumunun izlenmesinin yanında aynı zamanda elektrokimyasal biriktirme, iyon değişimi, elektropolimerizasyon, enzimlerin adsorpsiyonu, korozyon çalışmaları gibi birçok elektrokimyasal sürecin de araştırılmasında kullanılmaktadır.

EQCM yönteminde iki metal elektrot (genellikle soy bir metal olmasından dolayı altın) arasına sıkıştırılarak hazırlanan kuvars kristal elektrotlar kullanılmaktadır ve EQCM metodu bu kuvars kristallerin piezoelektrik özellikte davranışlarına dayanmaktadır. İlk defa 1880' de Joques ve Pierre Curie tarafından keşfedilen piezoelektrik etki, üzerine mekanik bir basınç uygulandığında maddedeki elektriksel gerilimin oluşması ya da tersi durumun gerçekleşmesi şeklinde açıklanmaktadır. Piezoelektrik özelliğe sahip olan kuvars kristal, kristalin kütlesine, şekline, boyutuna ve kesimine bağlı olarak doğal (rezonans) bir frekansta titreşim yapmaktadır. Oda sıcaklığında neredeyse frekans değişiminin sıfır olması nedeniyle birçok çalışmada tercih edilen AT kesimli kuvars kristal, kuvarsın X ekseninde (uzunluk yönünde) $35^{\circ} 15'$ açısında kesilmesi ile elde edilmektedir.



Şekil 3.10. EQCM cihazının şematik gösterimi

EQCM yönteminde kullanılan kuvars kristalin sahip olduğu doğal frekans kristal üzerindeki kütle değişimlerine oldukça duyarlıdır ki kütle ile frekans arasındaki ilişki ilk olarak 1959 yılında Saurbrey tarafından bulunmuş ve Sauerbrey eşitliği olarak tanımlanmıştır (Eşitlik 3.20).

$$\Delta f = - \frac{2f_0^2}{A \sqrt{\rho_q \mu_q}} \Delta m \quad (3.18)$$

$$C_f = \frac{2f_0^2}{A \sqrt{\rho_q \mu_q}} \quad (3.19)$$

$$\Delta f = -C_f \times \Delta m \quad (3.20)$$

eşitlikte yer alan; Δf ; frekans değişimini (Hz), f_0 ; değişiklikten önceki rezanotörün rezonans frekansını (Hz), Δm ; kütle değişimini (g), A ; osilasyon altındaki kuvars

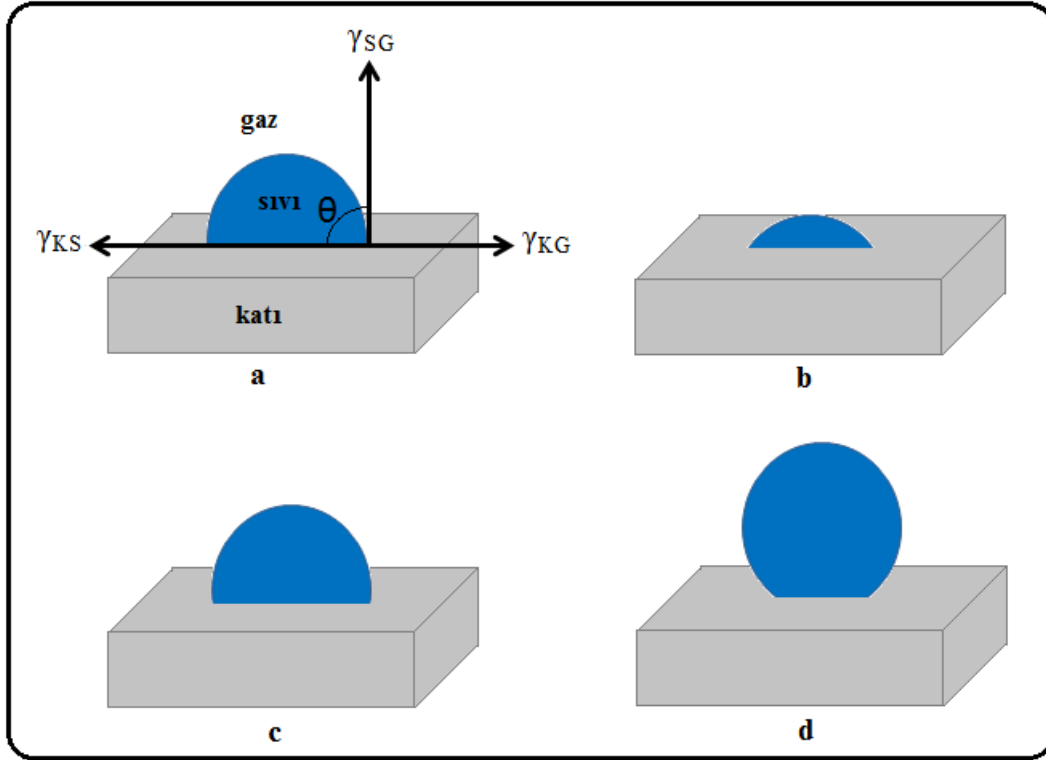
düzleminin alanını (cm^2), ρ_q ; kuvarsın yoğunluğunu ($2,648 \text{ g.cm}^{-3}$), μ_q ; AT kesimli kristal için kuvarsın kesim modunu ($2,948 \times 10^{11} \text{ g.cm}^{-1}.\text{s}^{-2}$), C_f ; kristal sabitini göstermektedir.

Saurebrey eşitliğine göre kuvars kristal elektrot yüzeyinde kütlede meydana gelen bir artış miktarı kuvars kristalin frekans değişiminin azalmasına neden olmaktadır ve bu frekans değişiminin ölçülmesi ile elektrot yüzeyindeki kütle değişimi hesaplanmaktadır (O'Sullivan and Guilbault, 1999; Mirmohseni vd., 2007; Yurt ve Pınarbaşı, 2010; Tsai vd., 2014; Garcia-Hernandez vd., 2015; Fang vd., 2017).

3.6.2. Temas açısı (CA) ölçümleri

SAM karakterizasyonunda sıklıkla tercih edilen bir diğer teknik ise basit uygulanabilirliği ve düşük maliyeti ile temas açısı ölçümleridir. Modifikasyon işlemi öncesi ve sonrasında yapılan yüzey temas açısı ölçümleri değerlerinin karşılaştırılması ile modifikasyonun gerçekleşip gerçekleşmediği ya da ne ölçüde gerçekleştiği hakkında bilgi veren bir teknik olan temas açısı ölçümleri SAM kalitesinin bir göstergesi olabilir (Maza vd., 2017; Watson vd., 2015).

Temas açısı (θ), katı bir yüzey üzerinde bulunan bir sıvı damlasının arasındaki katı, sıvı ve gaz fazlarının birleştiği noktadan sıvı damlaya teğet çizilen doğrunun eğimine verilen isimdir (Şekil 3.11.a). Temas açısı değeri sıvının türü, vizkositesi, katı yüzeyini ıslatma hızı, moleküller arası çekim kuvveti değeri gibi parametrelere bağlı olmakla birlikte aynı zamanda katı yüzeyinin pürüzlülük gibi özelliklerinden ve sıvı-katı molekülleri arasındaki çekim kuvvetlerinin büyüklüğünden de etkilenmektedir. Kohezyon kuvvetleri (sıvı-sıvı molekülleri arasındaki çekim kuvveti) adezyon kuvvetlerinden (katı-sıvı molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri) ne kadar büyük ise sıvı damlasının yüzey üzerinde yayılması azalacak ve daha yüksek temas açısı değerinin elde edilmesini sağlayacaktır. Sıvı damlası olarak su kullanıldığı takdirde ölçülen temas açısı değerine göre katı yüzey farklı isimler almaktadır. Su damlası yüzey arasındaki temas açısı değeri 0° - 5° ise süperhidrofilik, 5° - 90° ise hidrofilik (su seven), 90° - 150° ise hidrofobik (su sevmeyen) ve 150° ise süperhidrofobik yüzeyler şeklinde nitelendirilmektedir (Şekil 3.11.b-d).



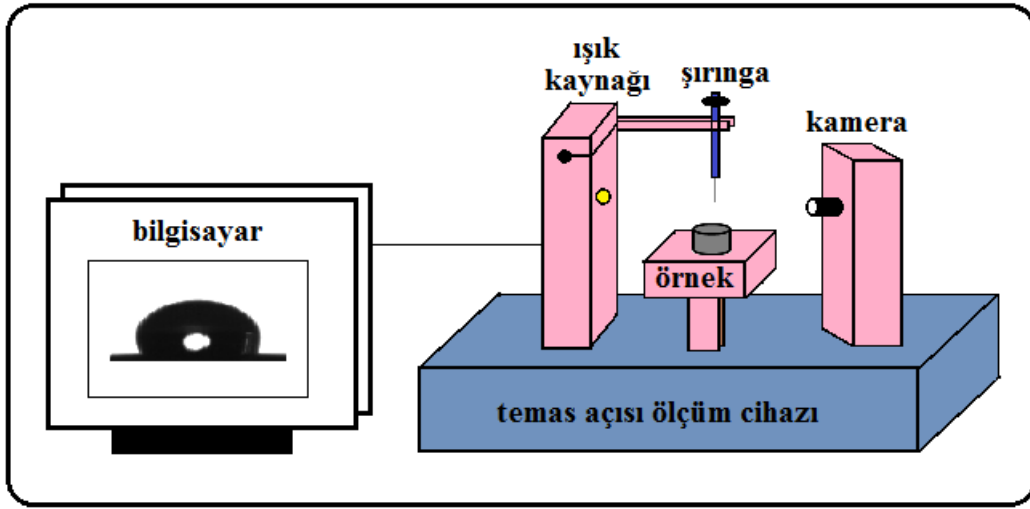
Şekil 3.11. a) Temas açısı ölçümü, **b)** Hidrofilik, **c)** Hidrofobik, **d)** Süperhidrofobik yüzeylerin üzerinde sıvı damlası

Bir sıvı yüzeyinin 1 cm^2 artırılması için gerekli olan enerji biçiminde tanımlanan yüzey gerilimi ve temas açısı arasındaki ilk ilişki 1804 yılında Young tarafından Eşitlik 3.21 ile ortaya konulmuştur.

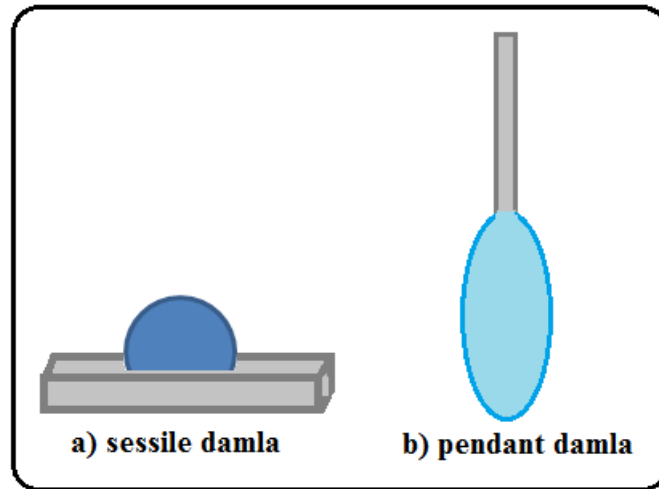
$$\gamma_{KG} = \gamma_{KS} + \gamma_{SG} \cos \theta \quad (3.21)$$

Bu eşitlikte bulunan γ_{KG} , katı-gaz ara yüzey kuvvetini, γ_{KS} , katı-sıvı ara yüzey kuvvetini, γ_{SG} , sıvı- gaz ara yüzey kuvvetini ve θ , temas açısını değerini ifade etmektedir. Young eşitliği olarak bilinen bu eşitlik sadece düzgün, pürüzsüz ve kullanılan sıvıyla çözülmeyen katı yüzeylerde kullanılmaktadır. Young eşitliği uyarınca sıvı damlası hareket edene kadar üç fazın yüzey gerilimi toplamı sıfırdır. Temas açısı değeri ile bir katı yüzeyinin ıslanabilirliği ve yüzey enerjisi hakkında bilgi edinilmektedir ve bu değer üç yüzey arasındaki gerilime bağlı olarak değişmektedir. Katı-gaz arasındaki gerilimin katı-sıvı arasındaki gerilimden daha büyük olması halinde temas açısı değeri 0° ile 90° arasında değişiklik göstermektedir. Böyle durumlarda sıvı damlaları katı madde yüzeyi üzerinde

yayılacaktır. Ters durumlar söz konusu olduğunda ise temas açısı değeri 90° ile 180° arasında değişmekte ve katı yüzeyinden sıvı damlaları uzaklaşmakta dolayısıyla da sıvı katı yüzeyini tam olarak ıslatmamaktadır. Sıvı damlalarının katı yüzeyinde düzgün bir biçimde dağıldığı yani sıvının katı yüzeyini ıslattığı yüzeyler yüksek enerjili iken su damlalarının katı yüzeyden ayrılmaya çalıştığı yüzeyler düşük enerjili yüzeylerdir. Sonuç olarak temas açısı değeri yükseldikçe ıslanabilirlik, yüzey enerjisi ve yapışkanlık özellikleri değerleri azalacaktır.



Şekil 3.12. Temas açısı ölçüm cihazının şematik gösterimi



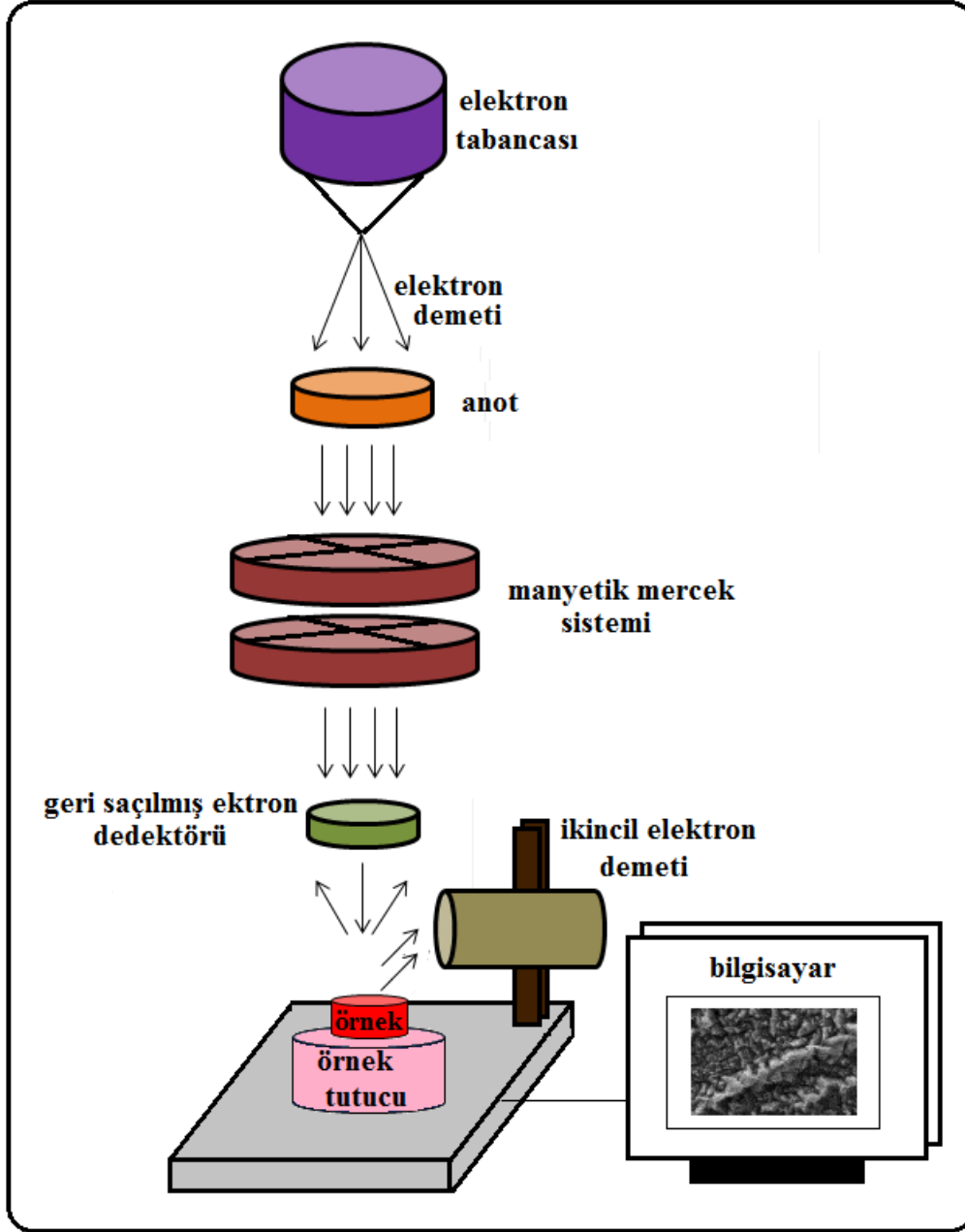
Şekil 3.13. Sessile damla ve pendant damla şekli

Numune yüzeyinin boyutu ve özelliği, sıcaklık gibi parametreler dikkate alınarak yapılacak temas açısı ve yüzey gerilimi belirleme işlemlerinde Pendant damla ve Sessile damla, DuNouy halka, Wilhemny tabaka, kapiler (kılcal) yükselme, maksimum kabarcık metodu gibi birçok yöntem mevcut olup temas açısı ölçümleri için en çok tercih edilen yöntem Sessile damla yöntemidir. Diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında Sessile damla tekniğinin en büyük avantajı sade ve tekrarlanabilir olmasıdır. Bununla birlikte, mikro mertebesinde az miktardaki sıvılar ve mm² boyutundaki katı numuneler ile çalışma imkanı vermektedir. Bu yöntem ile temas açısının belirlenebilmesi için Şekil 3.12’de görülebileceği gibi numunenin koyulabileceği bir hücre, ışık kaynağı, şırınga, kamera ve bilgisayardan oluşan bir gonyometre cihazı kullanılmaktadır. Bu cihaz vasıtasıyla sessile (durağan) (Şekil 3.13.a), pendant (asılı) (Şekil 3.13.b), tilting (eğimli), sabit kabarcık, menisküs damla yöntemleri ile statik temas açıları ve sıvının ön tarafına doğru ilerleyen yayılma (advancing) ve geri tarafına doğru ilerleyen çekilme (receding) temas açıları hesaplanabilir. Sessile damla yönteminde şırıngadan istenilen hacimde bırakılan sıvı damlasının katı numune yüzeyinde oluşturduğu görüntünün kaydedilip bilgisayara aktarılması ile temas açıları hesaplanabilir. (Erayman ve Korkmaz, 2017; Alghunaim vd., 2016; Kibar, 2016; Yüksel Aydar ve Bağdatlıoğlu, 2014; Ersoy ve Kuntman, 2008; Njobuenwu vd., 2007).

3.6.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) - Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS)

Taramalı elektron mikroskobu, farklı dedektörler ile çeşitli bilgilerin elde edilmesine imkan veren bir teknik olarak metal üzerine hazırlanan SAM’lerin karakterizasyonu için kullanılan bir yüzey görüntüleme yöntemidir. SEM tekniğinde metal numune yüzeyi, enerjisi yüksek olan elektron demetiyle raster düzeninde taranmaktadır. Bu yöntem, yüksek enerjili elektron demetinde bulunan elektronların metal numune yüzeyindeki atomlar ile gerçekleştirdiği fiziksel etkileşimler sonucunda meydana gelen sinyallerin görüntüye dönüştürülmesi esasına dayanmaktadır. Oluşan bu sinyallerin kaynağı ikincil elektronlar, geri saçılmış elektronlar, Auger elektronları ve X-ışını fotonlarıdır. İkincil elektronlar ve geri saçılmış elektronlardan oluşan sinyaller SEM analizleri için kullanılırken, X-ışınları floresansından elde edilen sinyaller elektron mikroskop analizleri için kullanılmaktadır. Yayılan X-ışınları her elemente ve elektronların

fırlatıldığı katmana özgü dalga boyuna ve enerjiye sahip olmaları analizi yapılan metal numune yüzeyi hakkında nitel ve nicel bilgi edinilmesini sağlamaktadır. Bir diğer sinyal kaynağı olan Auger elektronları ise Auger elektron spektroskopisinin temelini oluşturmaktadır.



Şekil 3.14. SEM cihazının şematik gösterimi

Şekil 3.14'te görüldüğü üzere tipik bir SEM cihazı optik kolon, örnek hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır. Optik kolon bölümü,

elektron demetinin oluşmasını sağlayan elektron tabancası, elektronların hızlandırılmasını katkı veren anot plakası, plakadan çıkan elektron demetinin numune yüzeyine yönlendirilmesinden ve numuneye çarpan elektron demetinin boyutlarından sorumlu olan manyetik mercek sistemi ile numune yüzeyinin raster düzeninde taranmasını sağlayan tarama bobinlerinden meydana gelmektedir. Örnek hücresi numunenin olabildiğince hızlı bir şekilde değiştirilerek incelenmesine imkan verecek biçimde dizayn edilmiştir. SEM cihazının üçüncü bölümü olan görüntüleme sisteminde ise sinyal oluşumunu sağlayan elektronlar ve fotonları toplayan dedektörler ile sinyal çoğaltıcılar bulunmaktadır.

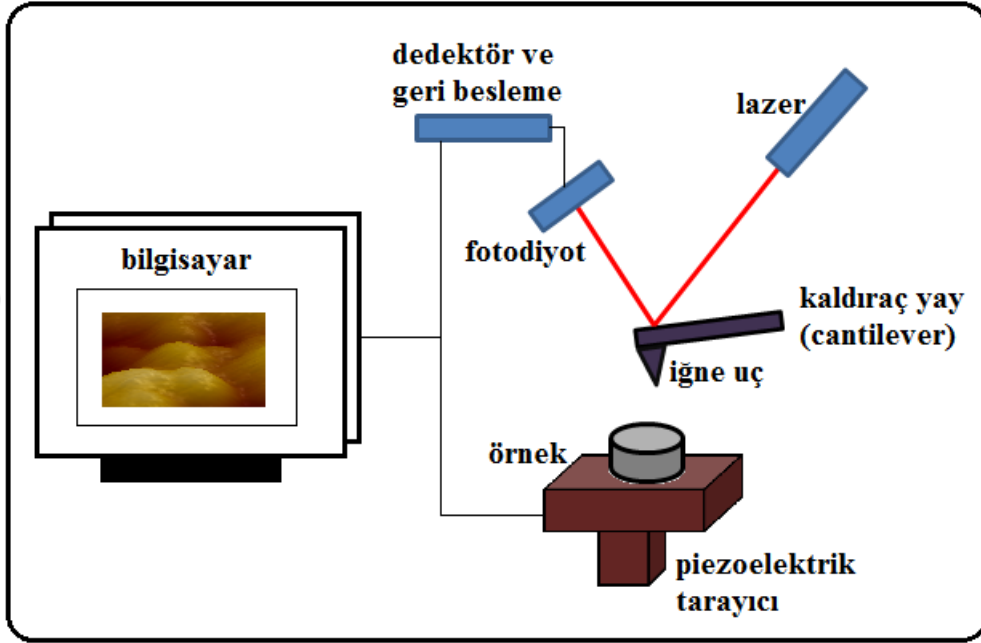
Metal numune yüzeyindeki elementlerin bulunma oranını yüzde olarak belirleyen enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS), bir SEM cihazına X-ışınları dedektörünün eklenmesi ile oluşan elementel analiz cihazıdır. EDS cihazı, incelenen metal numune yüzeyine gönderilen elektronların numune yüzeyinde bulunan elementler ile etkileşmesi sonucu geri doğru yansıması prensibine dayanmaktadır. Geri doğru gerçekleşen bu yansımaların şiddeti her elementin metal yüzeyinde miktarına bağlı olarak değişmekte olup EDS cihazı ile bu şiddetler yüzdeye çevrilerek elementel analiz gerçekleştirilmektedir (Choudhary and Priyanka, 2017; Heath, vd., 2015; Ersöz, 2010; Çavusoğlu vd., 2007; Kapakin, 2006; Laibinis vd., 1991).

3.6.4. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

Analizi yapılacak numune yüzeyi için herhangi bir ön işlem gerektirmeyen, düşük sıcaklıkta, yüksek vakumda ya da gaz atmosferinde çalışabilme imkanı veren atomik kuvvet mikroskobu yöntemi metal numune yüzeylerine hazırlanan SAM yapılarının iki veya üç boyutlu görüntülerin alınması ve pürüzlülük gibi topografik bilgilerin elde edilmesini sağlamasının yanında SAM yapılarının büyümesinin de izlenmesine olanak vermektedir. Bu yöntem sayesinde metal numune yüzeylerinin atomik boyutta çözünürlüğe sahip görüntüleri elde edilmektedir.

Çalışma prensibi oldukça basit olan AFM tekniği, cantilever olarak bilinen ucu iğneli bir kaldıraç yay ile numune yüzeyindeki atomlar arasındaki itme ve çekme kuvvetlerinin tespit edilmesine dayanmaktadır. Şematik gösterimi Şekil 3.15'te verilen

AFM cihazında kaldır yayda bulunan iğne ucu numune yüzeyini raster düzeninde taramaktadır. Bu tarama esnasında iğne ucu ile numune yüzeyindeki atomlar arasındaki kuvvetler kaldır yayının salınmasına neden olmaktadır ve bu sapmaların ölçülmesi ile numune yüzeyinin topografik özellikleri haritalandırılmaktadır.



Şekil 3.15. AFM cihazını şematik gösterimi

Genel olarak bir AFM cihazı statik (kontak) ve dinamik (titreşim) mod olmak üzere iki farklı modda çalışmaktadır. Statik modda kaldır yaydaki iğne ucu numune yüzeyinde belirli bir yüksekliğe sabitlenmiştir ki bu iğne ucundan aşağı yöne uygulanan kuvvetin fazla olması durumunda örnek yüzeyi zarar görebilmektedir. Dinamik modda ise numune yüzeyine iğne ucu salınım hareketleri ile temas ettirilip uzaklaştırılarak analiz gerçekleştirilmektedir (Erinosho vd., 2018; Casti vd., 2017; Szociński and Darowicki, 2016; Li vd., 2015; Vahabi vd., 2013; Ersöz, 2010; Last vd., 2010; Caballero vd., 2006).

3.6.5. Potansiyodinamik polarizasyon (PP) yöntemi

Metal yüzeyindeki SAM'lerin korozyon ortamda metalin korozyon hızı üzerine etkisinin belirlenmesi için potansiyodinamik polarizasyon yönteminden yararlanılmaktadır. Elektrokimyasal korozyon sürecince anodik ve katodik etkiyi ortaya çıkaran ve kısa sürede

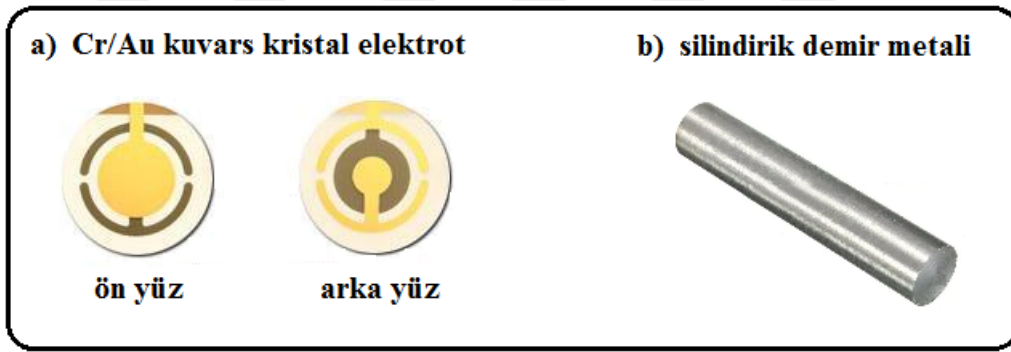
cevap veren bir teknik olan potansiyodinamik polarizasyon yönteminde sabit bir hızla potansiyel değeri sürekli olarak değiştirilmekte ve bu değere karşılık gelen akım değerleri ölçülmektedir. Böylece elde edilen polarizasyon eğrilerinden tafel ekstrapolasyon yöntemi ile anodik ve katodik tafel sabitleri, korozyon hızı, korozyon potansiyeli gibi değerler hesaplanmaktadır (Doruk, 2014; King vd., 2014; Üneri, 2011).



4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan elektrotlar

Deneyisel işlemler sırasında $1,27 \text{ cm}^2$ yüzey alanına sahip 5 MHz AT-cut Cr/Au kuvars kristal elektrot ve teflon içine yerleştirilerek hazırlanan % 99,9 saflıktaki $0,283 \text{ cm}^2$ yüzey alanına sahip silindirik demir metali olmak üzere iki farklı türde çalışma elektrodu (Şekil 4.1), karşıt elektrot olarak platin levha ve referans elektrot olarak ise potasyum klorür ile doyurulmuş Ag/AgCl elektrot kullanılmıştır. Tüm elektrokimyasal analizlerde potansiyel değerleri referans elektroda karşı ölçülmüştür.

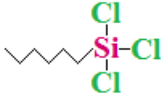
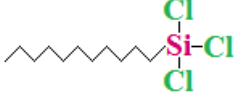
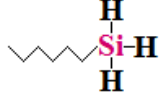
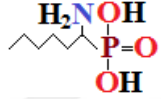
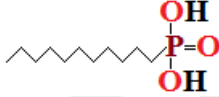
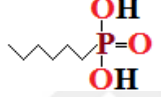
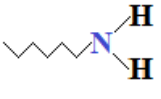


Şekil 4.1. Deneyisel işlemler sırasında kullanılan çalışma elektrotları

4.2. Kullanılan kimyasal maddeler ve çözeltiler

SAM oluşum sürecinde kullanılan silan ve fosfonik asit türevleri ile hekzil aminin, molekül formülleri ve kısaltmaları Çizelge 4.1'de verilmiştir. Elektrokimyasal demir kaplama için; 1 M FeSO_4 ve 0,17 M $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ içeren demir kaplama banyosu; demir elektrodun pasifleştirilmesi için; 0,15 M H_3BO_3 ve 0,0375 M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ tampon çözeltisi; demir yüzeyine SAM filmlerin oluşturulması için; 10^{-3} M APA, UPA, HPA, HA, (APA + HA), (UPA + HA) ve (HPA + HA) sulu çözeltileri ve 10^{-3} M UKS, HKS, HS, (UKS + HA), (HKS + HA) ve (HS + HA) 3:1-su:etanol çözeltileri; yüzey filmlerinin korozyon dirençlerinin incelenmesi için; 0,1 M H_2SO_4 çözeltisi kullanılmıştır.

Çizelge 4.1. SAM oluşum sürecinde kullanılan kimyasal maddeler

Molekülün ismi	Açık Formülü	Kısaltması
Hekziltri-klorosilan		HKS
Undesiltri-klorosilan		UKS
Hekzilsilan		HS
1-Aminohekzilfosfonik asit		APA
Undesilfosfonik asit		UPA
Hekzilfosfonik asit		HPA
Hekzilamin		HA

4.3. Deneylerin yapılışı

Demir elektrot yüzeyine hazırlanan silan ve fosfonik asit tekli ve karma SAM'lerin oluşum sürecinin izlenmesi ve yapılarının aydınlatılması amacıyla elektrokimyasal yöntemlerden (EQCM ve PP) ve yüzey analizlerinden (CA, SEM-EDS ve AFM) yararlanılmıştır.

4.3.1. Çalışma elektrotlarının hazırlanması

EQCM çalışmalarında kullanılacak kuvars kristal elektrot yüzeyi su ve izopropil alkol ile yıkandıktan sonra azot gazı ile kurutularak EQCM sensör aparatına yerleştirilmiştir. Elektrolitik olarak QCM elektrot yüzeyine demir kaplanabilmesi için EQCM aparatı 1 M FeSO₄ ve 0,17 M Al₂(SO₄)₃ içeren demir kaplama banyosuna daldırılmıştır. Gamry Reference 600 Potansiyostat/Galvonostat ve SRS QCM200

cihazlarının bağlantıları yapıldıktan sonra 20 mA akım uygulayarak 1000 saniye boyunca kuvars kristal elektrot yüzeyine elektrokimyasal olarak demir kaplanmıştır. Elde edilen Fe/QCM elektrot saf su ile yıkanmış ve azot gazı ile kurutulmuştur.

PP ve yüzey analizleri için ise silindirik demir çalışma elektrot yüzeyi ise her deney öncesi 800, 1000 ve 1200 grid zımpara kağıtları ile parlatıldıktan sonra saf su ile yıkanıp azot gazı ile kurutulmuştur.

4.3.2. Demir elektrot yüzeyinin pasifleştirilmesi

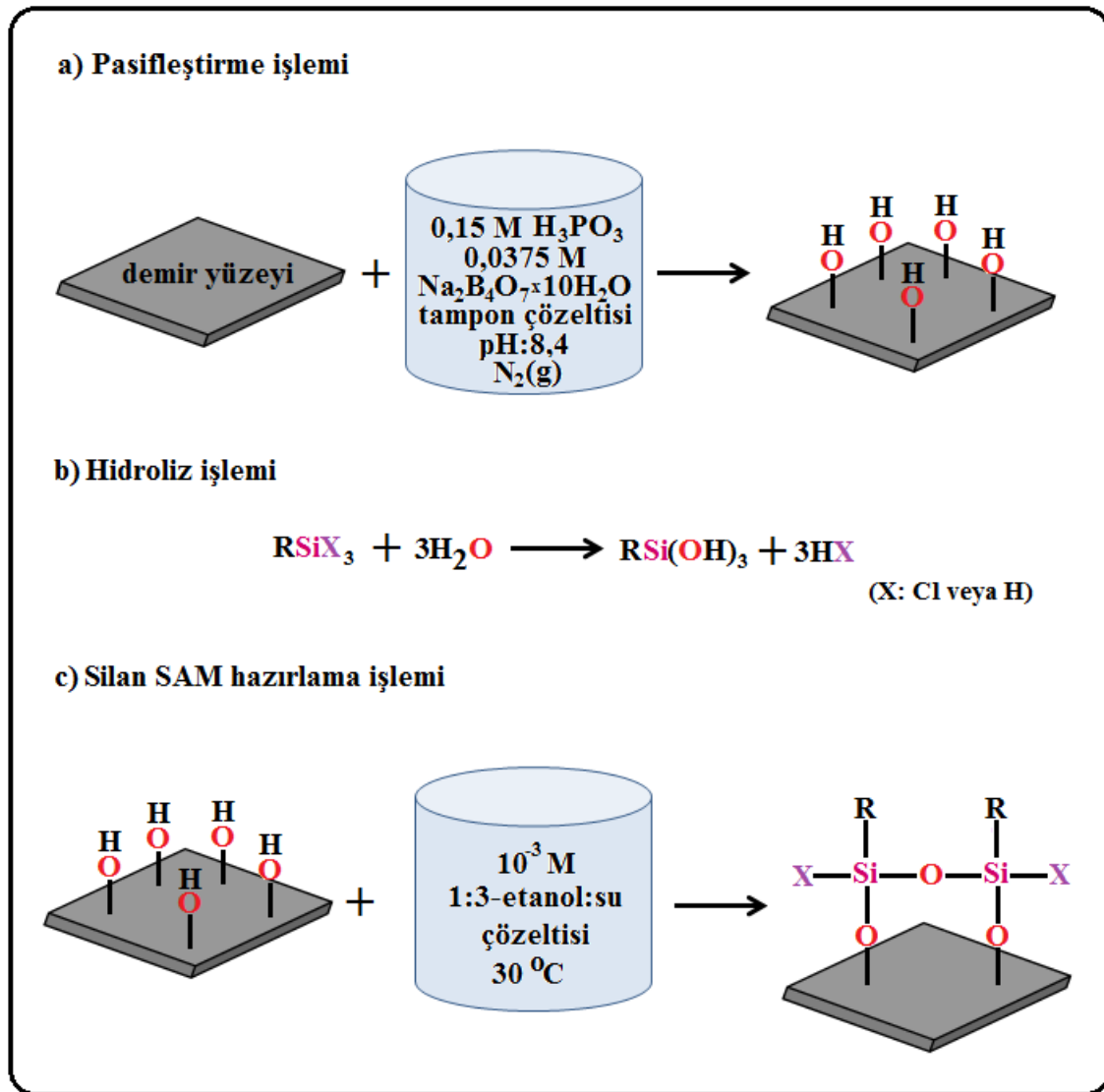
Metal yüzeyinde silan ve fosfonik asit tekli ve karma SAM'lerinin oluşum sürecinin gerçekleşebilmesi, silanol ve fosfonat grupları ile hidroksillenmiş metal yüzeyi arasında oluşan M-O-Si ve M-O-P kimyasal bağlarının oluşumuna dayandığından, metal yüzeyinin pasifleştirilmesi ve yüzeyde pasif oksit filminin oluşumu önem kazanmaktadır (Jussila vd., 2010). Bu nedenle SAM'lerin oluşturulabilmesi için demir elektrot yüzeyi 0,15 M H_3BO_3 ve 0,0375 M $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ tampon çözeltisi (pH=8,40) içerisinde önce 25 dakika 0,04 mA ile galvonastatik olarak daha sonra 1 saat boyunca 0,5 V'da potansiyostatik olarak pasifleştirilmiştir. Bu işlemi sırasında çözeltiden azot gazı geçirilmiştir.

4.3.3. Demir elektrot yüzeyine SAM'lerin oluşturulması

4.3.3.1. Silan yüzey filmlerinin hazırlanması

Silan SAM'lerinin demir elektrot yüzeyine oluşturulabilmesi için silan moleküllerinin (R_3SiX) hidroliz işlemi ile silanol grupları içeren hallerine (R_3SiOH) dönüştürülmesi gerekmektedir. Böylece demir elektrot ve silanol grupları arasında kovalent bağlar oluşturularak silan moleküllerinin demir yüzeyine adsorpsiyonu sağlanmaktadır (Hintze and Calle, 2006). Bundan dolayı her deney öncesinde silan molekülleri ilk olarak etanol içerisinde çözölmüş ve çözünme tamamlandıktan sonra saf su ilavesi ile 10^{-3} M'luk etanol:su (1:3, v/v) silan çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltiler silan moleküllerinin hidrolize uğraması için bir dakika bekletilerek yüzeyi pasifleştirilmiş demir

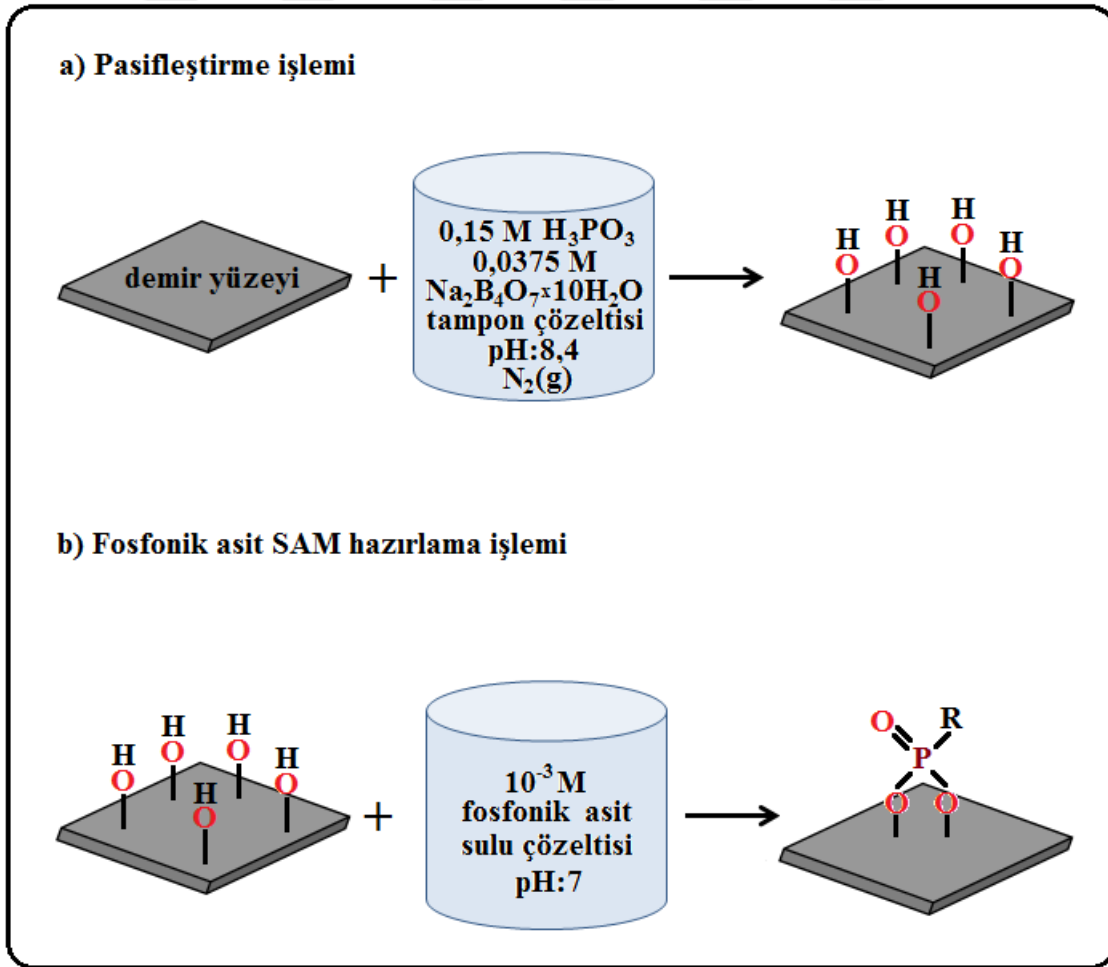
elektrotlar hazırlanan bu silan çözeltileri içerisinde 30°C 'de 1, 2, 4, 6, 18 ve 24 saat süreyle daldırılmıştır. Şekil 4.2'de demir yüzeyinde kendiliğinden oluşan silan SAM'lerinin hazırlama süreci şematik olarak verilmiştir. HA'nın silan SAM'leri üzerine etkisini incelemek amacıyla her deney öncesinde silan molekülleri ilk olarak etanol içerisinde çözülmüş ve çözünme tamamlandıktan sonra saf su ilavesi ile 10^{-3} M'lık etanol:su (1:3, v/v) silan çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltiler silan moleküllerinin hidrolize uğraması için bir dakika bekletilmiştir. Ardından derişim 10^{-3} M olacak şekilde HA ilave edilerek silan ve HA içeren çözeltiler hazırlanmış ve pasifleştirilmiş demir elektrot yüzeyi 1 saat boyunca bu çözeltiler içerisinde daldırılmıştır.



Şekil 4.2. Demir yüzeyinde silan SAM'lerinin hazırlanmasının şematik olarak gösterimi

4.3.3.2. Fosfonik asit yüzey filmlerinin hazırlanması

Pasifleştirilmiş demir elektrot yüzeyi 10^{-3} M sulu fosfonik asit çözeltilerinde 1, 2, 4 ve 6 saat süreyle bekletilmiştir. Asidik özellikte olan fosfonik asit çözeltilerinde demir yüzeyinin aşınmasının önlenmesi amacıyla fosfonik asit çözeltilerinin pH değeri 7 olarak ayarlanmıştır (Paszternak vd., 2010). Şekil 4.3'te demir yüzeyinde kendiliğinden oluşan fosfonik asit SAM'lerinin hazırlama süreci şematik olarak verilmiştir. HA'nın fosfonik asit SAM'leri üzerine etkisini incelemek amacıyla ise 10^{-3} M fosfonik asit ve HA içeren sulu çözeltiler (pH:7) hazırlanarak pasifleştirilmiş demir elektrot yüzeyi 1 saat boyunca bu çözeltiler içerisine daldırılmıştır.



Şekil 4.3. Demir yüzeyinde fosfonik asit SAM'lerinin hazırlanmasının şematik olarak gösterimi

4.3.4. EQCM ölçümleri

Pasifleştirilmiş Fe/QCM elektrot yüzeyinde silan ve fosfonik asit SAM'lerinin oluşumu sırasındaki frekans değişimi potentiostat/galvanostatat/ZRA system (Wilmington, USA) ile bağlantı SRS QCM200 cihazı kullanılarak izlenmiştir. Ayrıca, yüzeyinde SAM oluşturulmuş Fe/QCM elektrotlar 50 dakika boyunca 0,1 M H₂SO₄ çözeltisi içinde bekletilerek frekans değişimi kaydedilmiştir.

4.3.5. PP ölçümleri

Demir yüzeyinde oluşturulan silan ve fosfonik asit SAM'lerinin 0,1 M H₂SO₄ çözeltisinde demirin korozyon davranışı üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla Gamry Reference 600 Potansiyostat/Galvonostat cihazı kullanılmış, gerekli elektriksel bağlantılar yapılarak PP ölçümleri alınmıştır. Modifiye edilen ve edilmeyen demir çalışma elektrotlar 10 dakika boyunca 0,1 M H₂SO₄ çözeltisi içinde dengeye gelmesi için bekletilmiş ve denge potansiyelinden başlayarak ± 300 mV potansiyel aralığında 1 mV/s tarama hızı ile ölçüm alınmıştır.

4.3.6. CA ölçümleri

Demir yüzeyinde oluşturulan silan ve fosfonik asit SAM'lerin hidrofilik/hidrofobik özelliklerini incelemek amacıyla One Attension Theta Lite TL 101 cihazı ile sessile damla yöntemi ile su damlası – yüzey temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Ölçümler sırasında damla hacmi yaklaşık olarak 5 μ L olan saf su kullanılmıştır. Temas açısı değerleri ise elektrot yüzeyindeki su damlasının sağından ve solundan elektrot yüzeyi ile yaptığı açılarının ortalamalarının alınması ile hesaplanmıştır.

4.3.7. SEM-EDS ölçümleri

Modifiye edilmiş ve edilmemiş demir elektrotların yüzey görüntüleri ve aşındırıcı ortama maruz bırakıldıktan sonraki yüzey görüntüleri JEQL-JSM 5600LV marka SEM cihazı kullanılarak 3000 büyütmede alınmıştır.

4.3.8. AFM ölçümleri

Modifiye edilmiş ve edilmemiş demir elektrotların yüzey görüntüleri kontak modda Park Systems XE-100 model AFM cihazı kullanılarak alınmıştır. Yüzey görüntüleri $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ lik bir alan taranarak alınmıştır. Ortalama pürüzlülük değerleri (R_a) XEI Version 1.7.1. yazılımı kullanılarak belirlenmiştir.

4.4. Kuantum kimyasal hesaplamalar

Demir elektrot yüzeyine hazırlanan SAM'lerin oluşum sürecine moleküler yapının etkisinin incelenmesi amacıyla fosfonik asit molekülleri için Gaussian 09 paket programı yardımıyla MP2 metodu ile LANL2DZ temel seti ve silan molekülleri için ise DFT-B3LYP metodu ile LANL2DZ temel seti kullanılarak teorik hesaplamalar yapılmıştır. Çözücü ortamında kaydedilen hesaplamalar için fosfonik asit molekülleri için IEF-PCM modeli ve silan molekülleri için ise CPCM modeli kullanılmış ve çözücü olarak da su seçilmiştir.

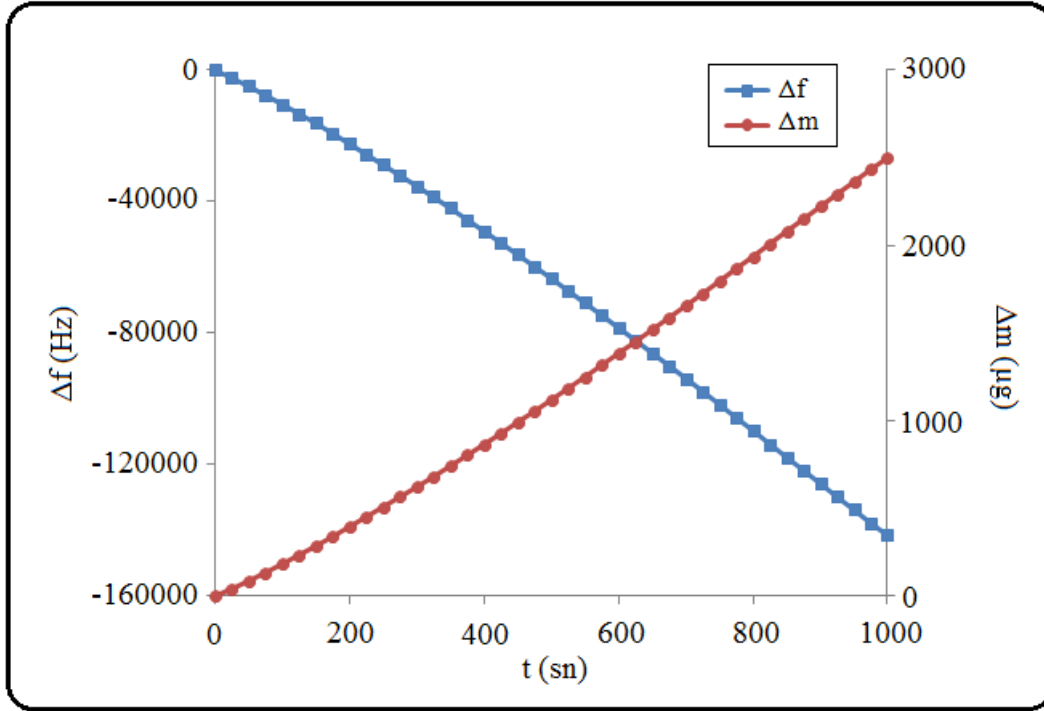
5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Kendiliğinden oluşan tek tabaka (SAM) tekniği, organik moleküllerin dışarıdan herhangi bir etki olmaksızın metal veya alaşım malzeme yüzeylerine adsorplanması ve yüzeye adsorbe olan moleküllerin tekrar düzenlenmesi ile farklı fonksiyonel özelliklere sahip yeni yüzeylerin elde edilmesini sağlayan güncel yöntemlerden birisidir (Qiang vd., 2018). Bu çalışmada, endüstriyel önemi oldukça yüksek olan demir yüzeyinin farklı yapıdaki silan ve fosfonik asit türevleri ile modifikasyonu sonucunda hidrofobik ve korozyona karşı dirençli fonksiyonel demir yüzeylerinin hazırlanması hedeflenmiştir.

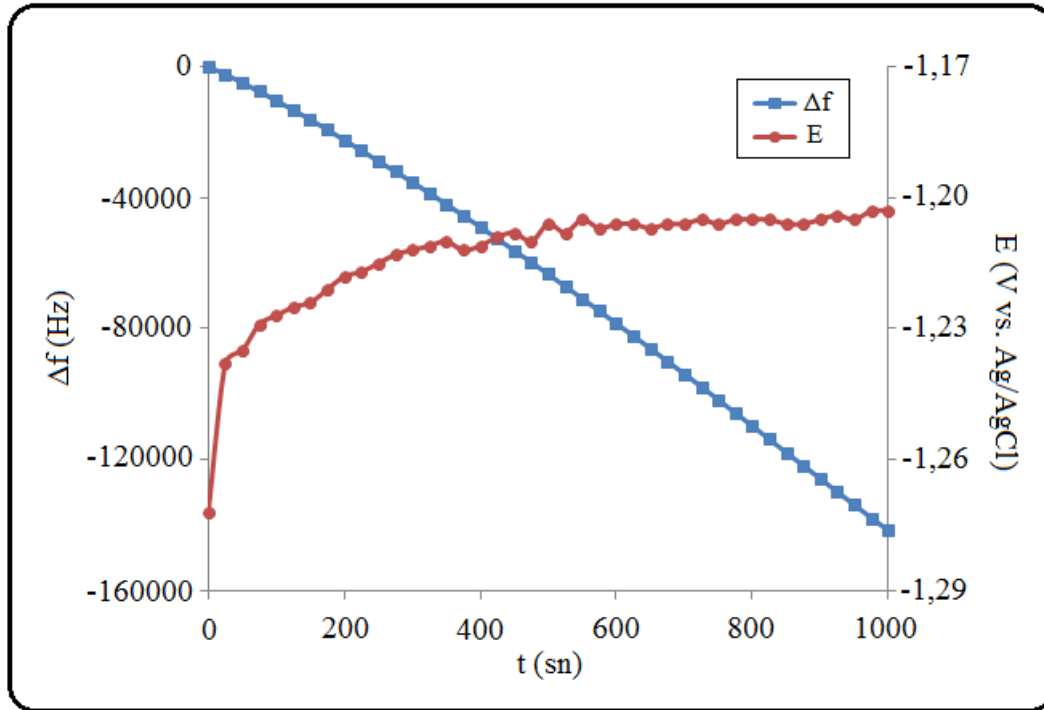
Daldırma yöntemi ile demir elektrot yüzeyinde oluşturulan silan ve fosfonik asit SAM'lerin karakterizasyonu EQCM, PP, CA, SEM, EDS ve AFM analizleri ile incelenmiştir. Silan ve fosfonik asit SAM'lerinin oluşum mekanizmasının açıklanabilmesi ve bu süreçte molekül yapısının etkisinin araştırılabilmesi amacıyla kuantum kimyasal hesaplamalar yapılmıştır. Ayrıca, yüzeyde oluşan silan ve fosfonik asit SAM'lerinin fonksiyonel özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla hazırlanan silan - hekzil amin ve fosfonik asit - hekzil amin karma SAM'lerinin demir elektrot yüzeyi üzerindeki etkileri de araştırılmıştır.

5.1. Fe/QCM Elektrodun Hazırlanması

Demir yüzeyinde oluşturulan silan ve fosfonik asit tekli ve karma SAM'lerin oluşumu sırasında adsorpsiyon/desorpsiyon sürecinin EQCM yöntemi ile izlenebilmesi için öncelikle 5 MHz AT-cut Cr/Au kuvars kristal elektrot (QCM) üzerine elektrokimyasal olarak 2500 nm kalınlığında demir kaplama yapılarak Fe/QCM elektrot hazırlanmıştır. Elektrolitik demir kaplama süresince QCM elektrot yüzeyindeki zamana bağlı olarak frekans (Δf) ve kütle (Δm) değişimi Şekil 5.1'de, frekans ve potansiyel değişimi ise Şekil 5.2'de verilmiştir.



Şekil 5.1. Elektrolitik olarak demir biriktirme sürecinde QCM elektrot yüzeyindeki zamana bağlı frekans ve kütle değişimi



Şekil 5.2. Elektrolitik olarak demir biriktirme sürecinde QCM elektrot yüzeyindeki zamana bağlı frekans ve potansiyel değişimi

Şekil 5.1 incelendiğinde elektrokimyasal olarak demir kaplama sürecinde QCM elektrot yüzeyinde zamanla kütle değişim değerinin yükselmesine karşın frekans değişim değerinin azaldığı görülmektedir. QCM elektrot yüzeyinde gözlenen kütle artışı, uygulanan akımla birlikte demir kaplama çözeltisinde bulunan Fe^{+2} iyonlarının QCM elektrot yüzeyinde demir olarak birikiminin gerçekleştiğine işaret etmektedir. Kütle değişiminde görülen bu artış QCM elektrot yüzeyindeki rezonans frekansının değişmesine ve Saurbrey Eşitliğine (Bkz. Eşitlik 3.20) göre frekans değişim değerinin düşmesine neden olmuştur. Şekil 5.2’de görüleceği üzere QCM elektrot yüzeyine elektrolitik olarak demir biriktirme sırasında potansiyel değeri başlangıçta değişmekle birlikte kaplama sürecinin 400 saniye sonrasında potansiyel değeri yaklaşık olarak sabit bir değerde kalmıştır ki bu sonuç QCM elektrot yüzeyinde homojen ve stabil bir demir kaplamanın oluştuğunu ortaya koymaktadır (Telegdi vd., 2000; Yurt vd., 2011).

5.2.Demir Elektrot Yüzeyinin Silan Türevleriyle Modifikasyonu

5.2.1.Demir yüzeyinde silan/SAM oluşumu

Demir yüzeyinin özelliklerinin farklılaştırılması amacıyla UKS, HKS ve HS molekülleri olmak üzere üç farklı silan türevi kullanılarak metal yüzeyinde silan/SAM (Si/SAM)’leri hazırlanmıştır. Demir yüzeyine oluşturulan Si/SAM’lerinin oluşum süreci ve özellikleri üzerine molekül yapısının ve daldırma süresinin etkisinin araştırılması için CA, SEM, EDS, AFM ve EQCM yöntemleri kullanılmıştır.

5.2.1.1. Si/SAM oluşumunun CA deneyleriyle izlenmesi

Elektrokimyasal olarak pasifleştirilmiş demir elektrot yüzeyi farklı daldırma sürelerinde silan türevleriyle modifiye edilmiş ve bu yüzeylerin üzerine saf su damlatılarak yüzey – su sisteminin fotoğrafları çekilmiştir. Alınan bu görüntüler ve temas açısı değerleri Şekil 5.3’te verilmiştir.

Elektrot Yüzeyi Daldırma Süresi(saat)	Fe/HKS	Fe/UKS	Fe/HS
-	21,85° 	21,85° 	21,85° 
1	100,57° 	107,12° 	103,59° 
2	103,40° 	110,85° 	104,99° 
4	105,40° 	117,66° 	105,09° 
6	108,17° 	118,25° 	105,40° 
18	114,66° 	122,57° 	109,90° 
24	135,56° 	145,35° 	110,66° 

Şekil 5.3. Farklı daldırma sürelerinde silan türevleriyle modifiye edilen demir elektrotların yüzeyindeki su damlası görüntüleri ve katı-sıvı arasındaki temas açısı değerleri

Şekil 5.3 incelendiğinde demir elektrot üzerinde su damlasının yayıldığı ve temas açısı değerinin $21,85^\circ$ iken her üç silan molekülü ile modifiye edilen demir elektrot yüzeylerinin su damlası ile oluşturduğu temas açısı değerlerinin ise 90° ’ den büyük olduğu, daldırma süresinin artışı ile CA değerlerinin yükseldiği ve CA değerleri arasında UKS/SAM>HKS/SAM>HS/SAM şeklinde bir sıralamanın olduğu görülmektedir. Oldukça hidrofilik bir özelliğe sahip olan demir yüzeyinin silan türevleri ile modifikasyonu

sonrasında hidrofobik özellik göstermesi demir elektrot yüzeyinde Si/SAM'lerinin oluştuğuna ve yüzeyin su etkileşiminin azaldığına işaret etmektedir (Mani vd., 2009). Bu sonuç, demir elektrot yüzeyinde Si/SAM'lerinin oluşumu sırasında silan moleküllerinin polar olan fonksiyonel baş kısmı, benzer şekilde polar özellikteki demir hidroksit yüzeyine adsorplanırken (Tsubasa vd., 2016), $-CH_3$ ile sonlanan apolar alkil zincirinin ise elektrolit tarafına doğru yönlendiğini göstermektedir. Moleküler yapıda yer alan alkil zincirleri arasındaki London kuvvetleri, moleküllerin düzenlenmesini etkileyerek yüzeyin hidrofob karakterinin artmasına neden olmaktadır (Alagta vd., 2008). Bu nedenle de daha uzun alkil zincirine sahip olan UKS molekülleri tarafından demir yüzeyinde oluşturulan SAM yapısının CA değerleri, HKS/SAM ve HS/SAM'lerine oranla daha yüksektir. Diğer yandan, aynı alkil zinciri uzunluğundaki HKS ve HS molekülleri ile modifiye edilen demir yüzeylerinin CA değerleri karşılaştırıldığında, HKS/SAM yapısının CA değerinin daha büyük olması SAM yapılarının özellikleri üzerinde alkil zincir uzunluğu ile birlikte moleküllerin baş kısımlarında adsorpsiyonda rol alabilecek sübsitüentlerin varlığında önemli bir değişken olduğunu ortaya koymaktadır. Bu etki, HKS molekülünün yapısında bulunan silanol grubu yanında ek adsorpsiyon merkezi olarak davranabileceği düşünülen klor atomlarının molekül - metal arasındaki etkileşimi artırarak yüzeyde daha kararlı bir film oluşturmalarının sonucu olabilir. Ayrıca, her üç silan türevi ile modifiye edilen demir yüzeyinin hidrofobik özelliğinin daldırma süresinin artışına paralel olarak yükselmesi zamanla yüzeye daha fazla molekülün adsorplanabileceği ve buna bağlı olarak da daha yoğun bir SAM yapısının elde edildiğine işaret etmektedir.

5.2.1.2. Silan/SAM oluşumunun SEM-EDS deneyleriyle izlenmesi

6 saatlik daldırma süresinde silan türevleri ile modifiye edilen ve edilmeyen demir elektrot yüzeylerinin SEM yöntemi ile fotoğrafları çekilmiş ve alınan görüntüler Şekil 5.4'de verilmiştir.

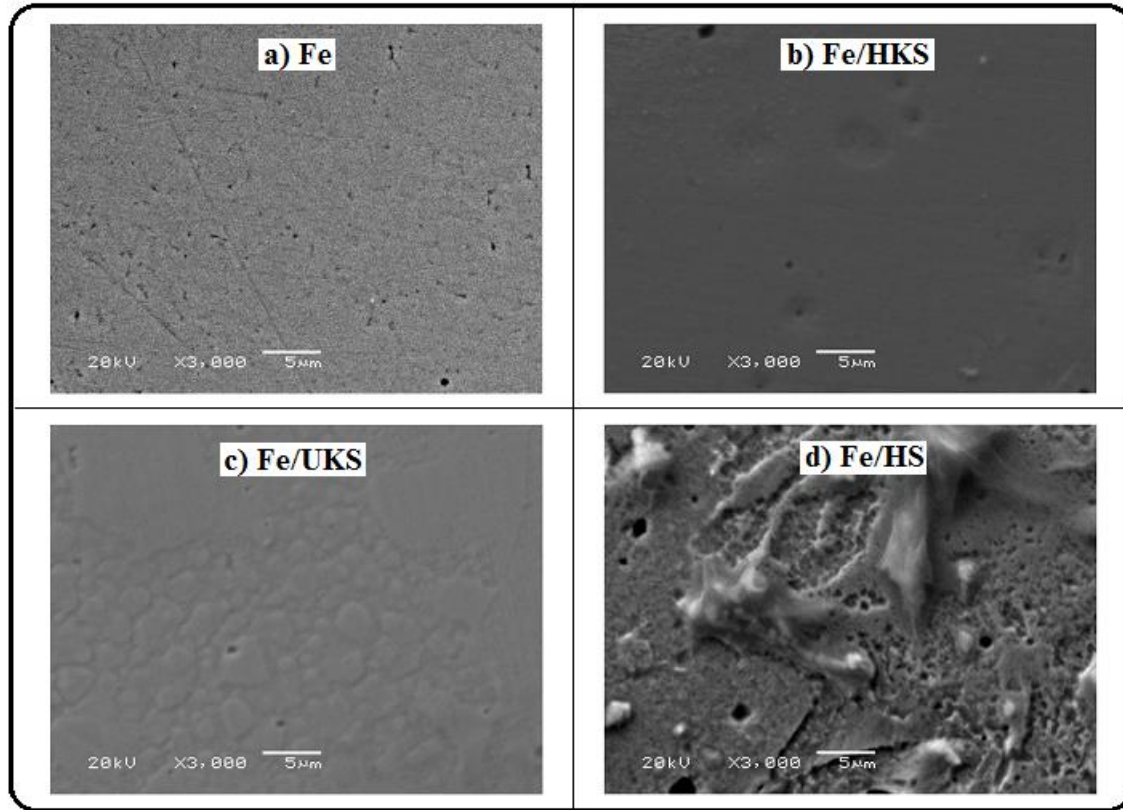
Yüzeyi sadece parlatılarak SEM fotoğrafı alınan demir yüzeyinin bulunduğu Şekil 5.4.a incelendiğinde metalin doğasına bağlı olarak bulunan gözenekler ve pürüzlü bir yüzey yanında zımpara ile parlatma işlemi sonucunda oluşan bazı çizikler gözlenmektedir. Silan türevleriyle modifiye edilen demir elektrot yüzeylerinin SEM görüntüleri (Şekil 5.4.b-d) incelendiğinde ise demir yüzeyine kıyasla yüzey görüntülerinde çiziklerin ve

gözeneklerin izlenmediği, farklı özellikte birikimlerin olduğu dikkat çekmektedir. Modifikasyon işlemi sonrasında görülen bu değişiklik silan SAM'lerin demir yüzeyinde oluştuğuna ve yüzeyi kapatan bir bariyer filmin varlığına işaret etmektedir. Ancak, yüzey görüntüleri oluşan silan SAM'lerinin yapısı üzerine moleküler yapının oldukça önemli olduğunu ortaya koymaktadır. HKS/SAM yapısının (Bkz. Şekil 5.4.b) demir yüzeyi ile karşılaştırıldığında daha homojen ve gözeneksiz bir yüzey özelliğine sahip olduğu gözlenmektedir. Buna karşın, HKS molekülleri ile benzer yapıda baş grubu içermesine rağmen daha uzun alkil zincirine sahip olan UKS molekülleri tarafından oluşturulan SAM yapısının (Bkz. Şekil 5.4.c) ise kısmen homojen bir görüntüsü olmakla birlikte daha gözenekli bir yapıda olduğu gözlenmektedir. Bu etki, alkil zinciri arasındaki itme kuvvetlerinin daha uzun zincirli moleküllerde fazla olması sonucunda gözenekli bir SAM yapısının oluşabileceğine işaret etmektedir. Bununla birlikte, HS/SAM yapısının (Bkz. Şekil 5.4.d) oluşumu sırasında demir yüzeyinde homojen bir birikimin olmadığı görülmektedir. Alkil zincir uzunluğunun aynı olmasına rağmen HKS/SAM yapısının HS/SAM yapısına kıyasla daha homojen olması HKS moleküllerinin yüzeyde daha yoğun bir film oluşturduğunu düşündürmektedir.

Si/SAM'lerinin oluşturulduğu demir elektrot yüzeylerinden SAM yöntemi ile alınan görüntüler (Bkz. Şekil 5.7.b-d) üzerinden adsorpsiyon merkezi olarak düşünülen Si, O ve Cl atomlarının yüzde molar derişimleri EDS yöntemi ile analiz edilmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1 incelendiğinde her üç silan türevi ile modifiye edilen yüzeylerde Si atomunun bulunduğu görülmektedir. Bu sonuç, silan moleküllerinin demir yüzeyine adsorplandığını ve Si-Fe arasında kompleks bir bileşiğin oluştuğuna işaret etmektedir (Flamini and Saidman, 2014). Modifiye yüzeylerdeki Si atomlarının yüzde molar derişimleri arasında $UKS > HKS > HS$ şeklinde bir sıra izlediği görülmektedir. Ayrıca, klor atom yüzdeleri karşılaştırıldığında ise HKS moleküllerinin yüzeye adsorpsiyonunda klor atomunun rolünün UKS molekülüne göre çok daha etkin olduğunu göstermektedir. Bu sonuçların CA değerleriyle uyumlu olması yüzeyde Si/SAM oluşumunu ve oluşum sürecinin silanol grupları ve klor atomu üzerinden gerçekleştiğini doğrulamaktadır. Yüzeydeki oksijen yüzdesi ise pasifleştirilmiş demir yüzeyinde silan ile bağlanmamış

oksijen sayısını gösterebileceği gibi yüzeyde adsorplanmış moleküllerin yapılarındaki silanol gruplarındaki oksijeni de ifade edebileceğini düşündürmektedir.



Şekil 5.4. 10^{-3} M silan çözeltilerine 6 saat daldırılarak modifiye edilmiş ve edilmemiş demir elektrot için SEM görüntüleri

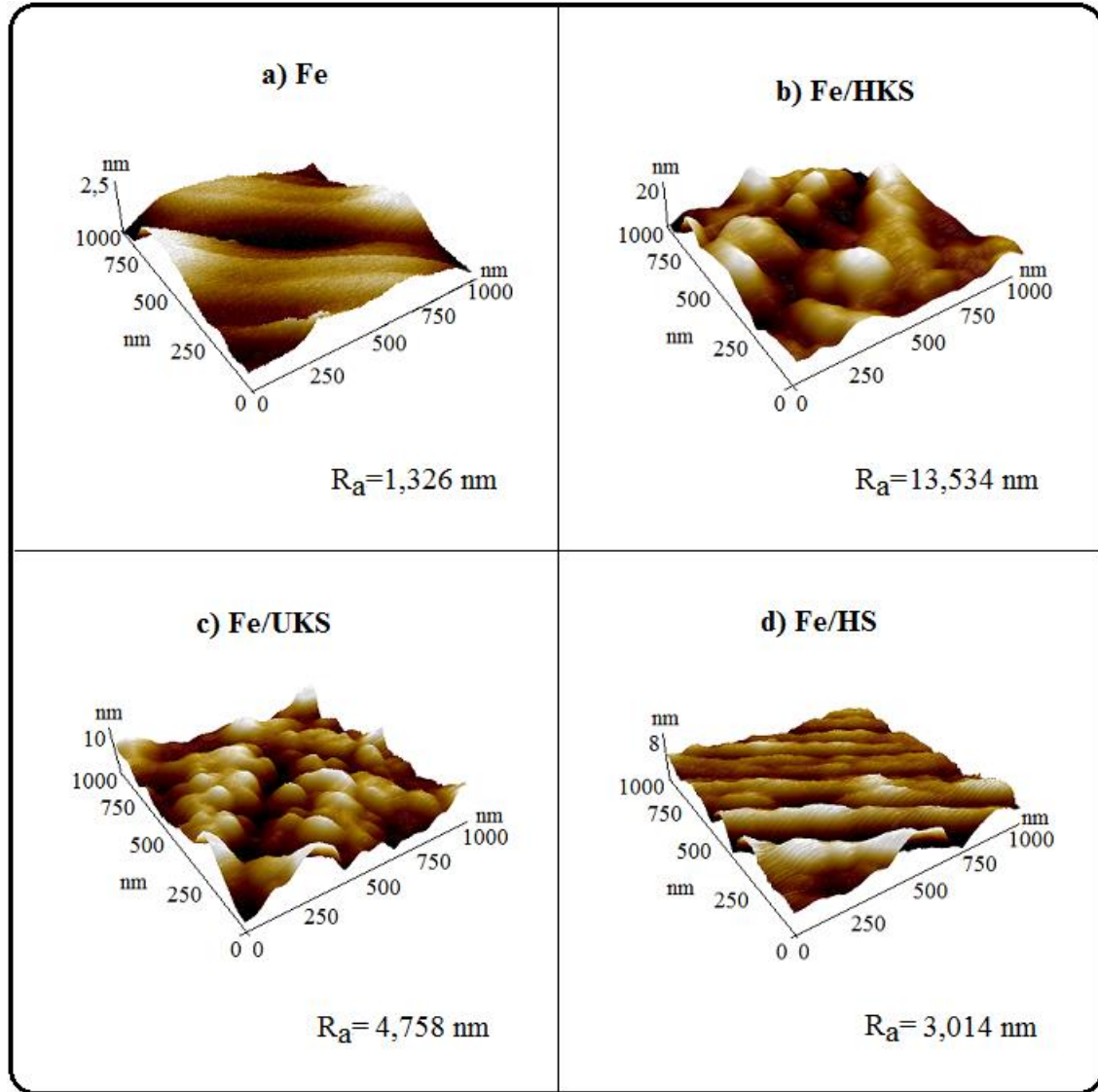
Çizelge 5.1. 10^{-3} M silan çözeltilerine 1 saat daldırılarak modifiye edilmiş ve edilmemiş demir elektrot için EDS analiz sonuçları

Elektrot yüzeyi	% Si	% O	% Cl
Fe/HKS	0,449	4,016	0,339
Fe/UKS	2,519	3,959	0,286
Fe/HS	0,441	2,388	-

5.2.1.3. Silan/SAM oluşumunun AFM deneyleriyle izlenmesi

Yüzeyi elektrokimyasal olarak pasifleştirilmiş demir elektrotlar 6 saat silan çözeltilerinde bekletilerek modifiye edilmiş yüzeyler ile sadece parlatılmış demir

yüzeyinin AFM tekniği ile üç boyutlu yüzey görüntüleri çekilmiştir. Alınan görüntüler ve bu görüntüler üzerinden hesaplanan ortalama pürüzlülük değerleri (R_a) Şekil 5.5’de verilmiştir.



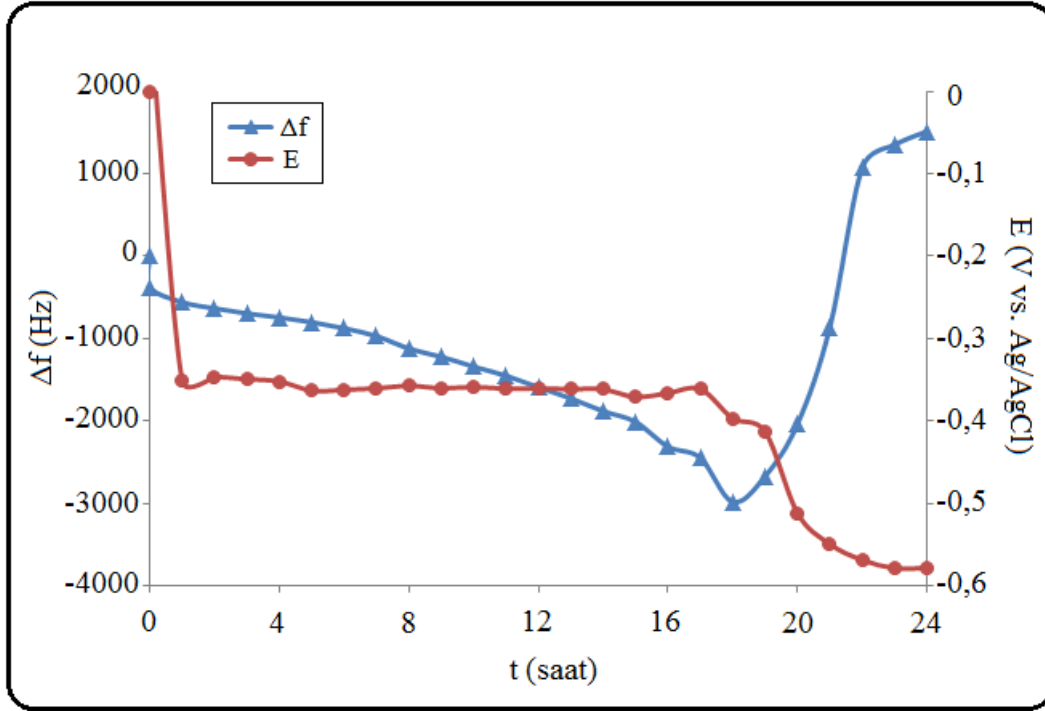
Şekil 5.5. 10^{-3} M silan çözeltilerine 1 saat daldırılarak modifiye edilmiş ve edilmemiş demir elektrot için AFM görüntüleri ve ortalama pürüzlülük değerleri

Şekil 5.5.a incelendiğinde demir yüzeyinin zımpara işleminden kaynaklanan çiziklerin neden olduğu pürüzlülüğünün olmasına rağmen daha homojen bir yüzey görüntüsü gözlenmektedir. Buna karşın, her üç silan türevi ile modifiye edilen demir yüzeylerinde (Şekil 5.5.b-d) farklı büyüklükte, şekilde ve yapıda adacıklar içerdiği görülmektedir. Ayrıca, Şekil 5.2’te görüleceği üzere ortalama pürüzlülük değeri 1,326 nm

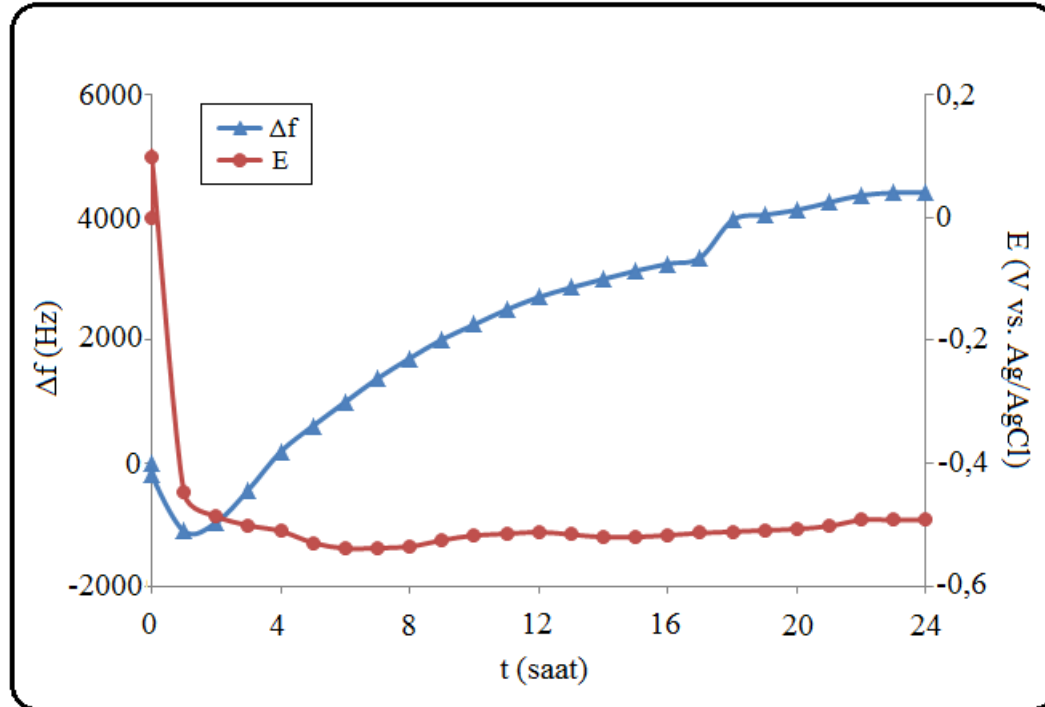
olan demir yüzeyinin silan molekülleri ile modifikasyonu sonrasında ortalama pürüzlülük değerlerinde bir artış söz konusu olup HKS, UKS ve HS molekülleri ile modifiye edilen yüzeylerdeki pürüzlülük değerleri sırasıyla 13,537 nm, 4,758 nm ve 3,014 nm olarak belirlenmiştir. Modifikasyon sonrasında demir yüzeylerinde belirgin bir biçimde görülen bu farklılaşma ve ortalama pürüzlülük değerlerinde meydana gelen artış silan türevlerinin demir yüzeyinde SAM oluşturduğunu göstermektedir (Mani vd., 2009). AFM görüntüleri molekül yapısının oluşan SAM pürüzlülüğü ve yüzey şekli üzerinde etkili olduğunu ortaya koymaktadır. Şekil 5.8.b’de görüleceği üzere HKS molekülleri ile modifiye elektrot yüzeyi homojen olmamakla birlikte adacıklardan oluşan SAM yapısını gösterirken pürüzlülük değerinin demir yüzeyinden yaklaşık olarak 10 kat artmış olması moleküllerin yüzeyde yoğun ve düzenli birikimi sonucunda pürüzlü ve kompakt bir yüzey katmanının oluşumunu göstermektedir. Diğer taraftan UKS/SAM yapısı küçük adacıkların tekrarından oluşan homojen bir yüzey sergilemektedir. UKS/SAM yapısının R_a değerinin HKS/SAM yapısının R_a değerinden küçük olması molekül yapılarındaki alkil zincir uzunluğunun farklılığına dayanmaktadır. Uzun alkil zinciri moleküle esneklik ve hareket kabiliyeti kazandıracağından molekülün yatay yönelmesi nedeniyle yüzeyin daha homojen dolayısıyla da daha pürüzlülüğünün azalabileceğine düşündürmektedir (Huo vd., 2017; Kaur vd., 2013). HKS molekülleriyle benzer alkil zincir uzunluğuna sahip olan HS moleküllerinin ise demir yüzeyinde daha homojen ve minimum pürüzlülükte bir SAM yapısı oluşumunu sağlaması, silan türevleri tarafından oluşturulan SAM’lerin oluşumu sırasında moleküllerin alkil zincir uzunluğu yanında molekül yapısında sübsitüent gruplarında dolayısıyla adsorpsiyon geometrisinin etkili olduğunu ortaya koymaktadır. HS molekülleriyle karşılaştırıldığında HKS moleküllerinin yapısında bulunan ve hidrolize uğramayan klor atomlarının da adsorpsiyon sürecine katılabilme olasılığı iki dişli bir tutunmanın gerçekleşebileceğine ve bunun sonucu olarak da HKS moleküllerinin daha pürüzlü bir yapıda SAM yüzeyinin oluşmasına sebep olabileceğine işaret etmektedir.

5.2.1.4. Silan/SAM oluşumunun EQCM deneyleriyle izlenmesi

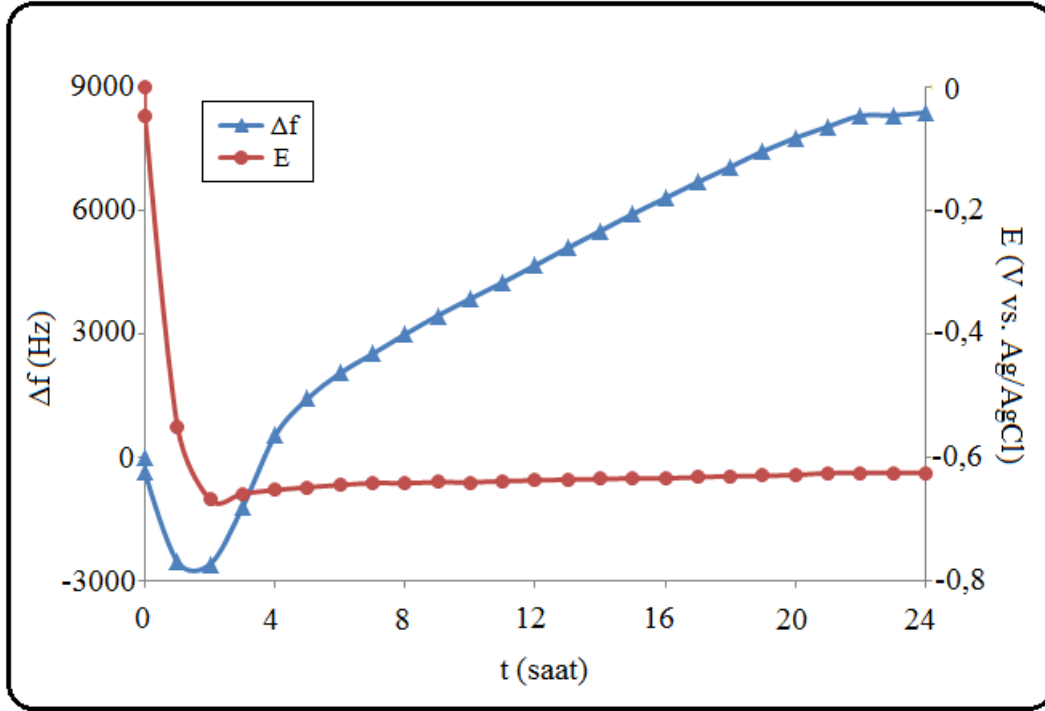
Elektrolitik yolla hazırlanan Fe/QCM elektrot yüzeyi pasifleştirildikten sonra 10^{-3} M UKS, HKS ve HS molekülleri içeren çözeltilerde 24 saat daldırılarak Fe/QCM elektrot yüzeyindeki Si/SAM yapılarının oluşum süreci EQCM yöntemi izlenmiştir.



Şekil 5.6. 10^{-3} M HKS çözeltisi içerisindeki Fe/QCM elektrot yüzeyindeki zamana bağlı frekans ve potansiyel değişimi



Şekil 5.7. 10^{-3} M UKS çözeltisi içerisindeki Fe/QCM elektrot yüzeyindeki zamana bağlı frekans ve potansiyel değişimi



Şekil 5.8. 10^{-3} M HS çözeltisi içerisindeki Fe/QCM elektrot yüzeyindeki zamana bağlı frekans ve potansiyel değişimi

EQCM deneyleri sonucu elde edilen HKS/SAM, UKS/SAM ve HS/SAM'lerinin oluşumu sırasındaki zamana bağlı frekans ve potansiyel değerlerindeki değişimler sırasıyla Şekil 5.6, Şekil 5.7 ve Şekil 5.8 ve bu grafiklerden elde edilen parametreler Çizelge 5.2'de toplu olarak verilmiştir.

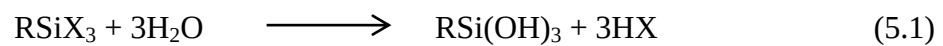
Şekil 5.6, Şekil 5.7, Şekil 5.8 ve Çizelge 5.2 incelendiğinde silan türevleri çözeltisinde bekletilen pasifleştirilmiş Fe/QCM'de HKS molekülleri için (Bkz. Şekil 5.6) ilk 18 saat, UKS molekülleri için (Bkz. Şekil 5.7) ilk 1,5 saat ve HS molekülleri için (Bkz. Şekil 5.8) yaklaşık olarak 2 saat boyunca frekans değişim değerlerinin azaldığı gözlenmektedir. Pasifleştirilmiş Fe/QCM elektrot yüzeyine silan türevlerinin adsorpsiyonun meydana getirdiği kütle değişim değerinin artması, yüzeydeki frekans değişim değerlerinin düşmesine sebep olmuştur. Elektrot üzerinde kütle azalması demir yüzeyine adsorplanan moleküllerin desorpsiyonuna ve/veya metalin çözünmesine işaret etmektedir. Modifikasyon süresinin artması ile birlikte kütlede meydana gelen azalma miktarı, adsorplanan moleküllerin yüzeyden çözünmesi birlikte demirin de çözündüğünü göstermektedir (Bkz. Çizelge 5.2). Yüzeye silan adsorpsiyonuna rağmen moleküllerin

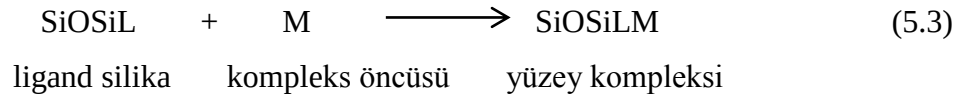
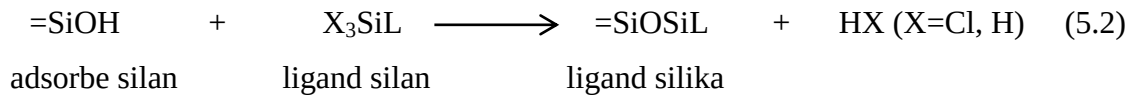
desorpsiyonu yanında metalin çözünmesi yüzey adsorpsiyon mekanizması ile ilişki olup; metal oksit yüzeyinde metal-silan etkileşimi iki farklı mekanizma ile gerçekleşebilir (Bart vd., 2004).

Çizelge 5.2. Si/SAM oluşum sürecinde Fe/QCM elektrot yüzeyindeki zamana bağlı frekansve kütle değişim değerleri

Molekül	Daldırma süresi (saat)	Δf (Hz)	Δm (μg)
HKS	1	-558	9,859
	2	-634	11,201
	4	-744	13,145
	6	-876	15,477
	18	-2983	52,703
	24	515	-26,767
UKS	1	-1094	19,329
	2	-954	16,855
	4	197	-3,481
	6	1002	-17,703
	18	3952	-69,823
	24	4401	-77,756
HS	1	-2535	44,788
	2	-2597	45,883
	4	524	-9,258
	6	2040	-36,042
	18	7050	-124,558
	24	8374	-147,951

Mekanizma I: Demir elektrot yüzeyine silan moleküllerinin adsorpsiyonun gerçekleşebilmesi için öncelikle silan moleküllerinin hidrolize uğrayarak silanol grupları oluşturmaları gerekmektedir.





Hidroliz sırasında ortaya çıkan Cl^- ve H^+ iyonları daldırma süresinin artışı ile birlikte demir elektrot yüzeyinin katot bölgelerinde indirgenerek anodik demir çözünme reaksiyonunu aktive edebilir.

Mekanizma II: Si/SAM'lerinin demir yüzeyinde oluşum sürecinde metal – silan kompleksinin, X_3SiLM , oluşumu ve metal yüzeyinde silan adsorpsiyonu oldukça önem taşımaktadır. Yüzey üzerinde bulunan $=\text{SiOH}$ miktarının az veya sınırlı olması yüzey kompleksinin, SiOSiLM , oluşum reaksiyonunu engileyebilir (Denklem 5.5)



Genel formülü SiO_2 olan kuvars minerali silisyum ve oksijen atomlarından oluşmaktadır ve her oksijenin iki tetrahedral grup tarafından paylaşıldığı SiO_4 silikon - oksijen tatrahedral yapısına sahiptir. Kuvars üzerine silan türevlerin adsorpsiyonun kuvvetli olduğu bilinmektedir (Kowalczyk ve Slomkowski 1996). Silan çözeltileri içerisinde bulunan Fe/QCM elektrot yüzeyine silan adsorpsiyonu sırasında kuvars – silan etkileşiminin kuvvetli olması silan moleküllerin önemli bir kısmının kuvars yüzeyine adsorplanabileceğinden dolayı silan moleküllerinin derişiminin azalmasına neden olabilir. Bundan dolayı, demir yüzeyinde $=\text{SiOH}$ ve X_3SiLM reaksiyonu gerçekleşemediğinden yüzey kompleksi oluşmasını engelleyerek çözünür metal-silan kompleksi oluşması nedeniyle metal çözünmesi gerçekteleşebilir.

CA, SEM, EDS ve AFM yöntemleri ile yapılan deneysel çalışmalar sonucunda demir yüzeyinde her üç silan molekülünün SAM oluştuğu bulunmuştur. Ancak, EQCM deneyleri sonucu elde edilen veriler ile demir yüzeyinin silan türevleri ile modifiye edilemediğine işaret etmektedir. Bu sonuçlar, silan türevlerinin demir elektrot yüzeyine olan SAM'lerinin oluşum sürecinin aydınlatılmasında EQCM yönteminin kullanılmasının uygun olmadığını göstermektedir.

5.2.2. Demir elektrot yüzeyinde oluşturulan Si/SAM'lerinin asidik ortamdaki davranışlarının incelenmesi

Demir yüzeyinde Si/SAM'lerinin oluşumun incelenmesi amacıyla yapılan deneysel çalışmalar sonucunda Si/SAM'lerinin demir yüzeyinde oluştuğunu ve özelliklerinin modifikasyon süresinin yanında molekül yapısına da bağlı olduğu belirlenmiştir. Silan türevleri ile modifiye edilen demir yüzeylerinin 0,1 M H_2SO_4 çözeltisi içindeki davranışlarının incelenmesi için PP ve SEM analizleri yapılmıştır.

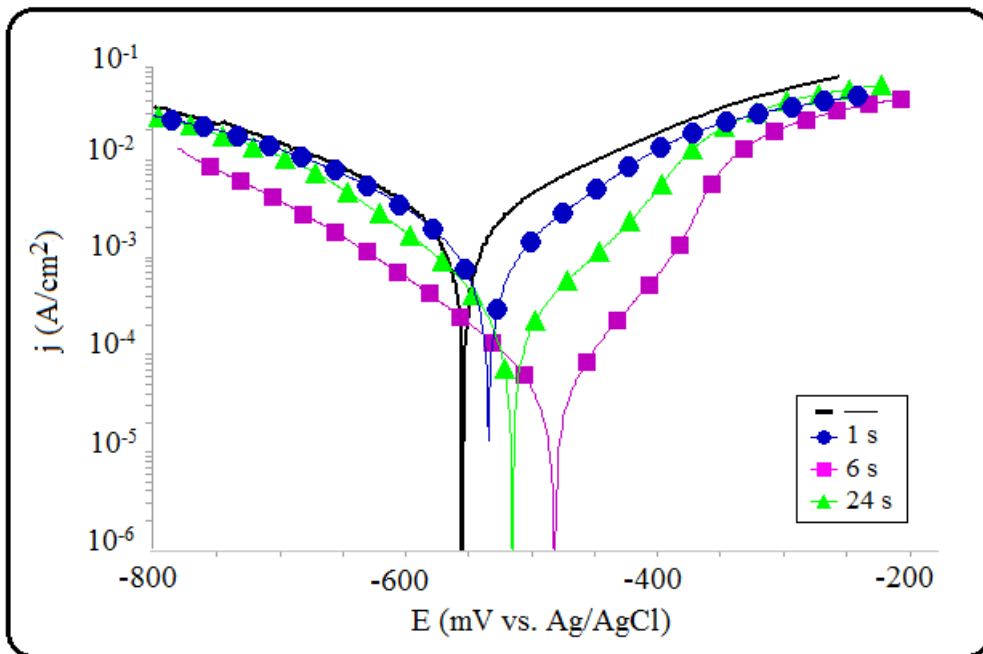
5.2.2.1. Si/SAM'lerinin asidik ortamdaki davranışlarının PP ile izlenmesi

Pasifleştirilmiş demir elektrot yüzeyi 1, 2, 4, 6, 18 ve 24 saat boyunca silan çözeltileri içerisine daldırılarak demir yüzeyine silan SAM'leri oluşturulmuştur. 0,1 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde potansiyodinamik polarizasyon deneyleri yapılarak silan SAM'lerinin asidik ortamda demir yüzeyini korozyondan koruma etkisi incelenmiştir. Her üç silan türevi ile modifiye edilen demir elektrot yüzeyinin asidik ortamda yapılan PP deneyleri sonucunda elde edilen polarizasyon eğrileri HKS/SAM, UKS/SAM ve HS/SAM oluşturulmuş demir elektrot yüzeyleri için sırasıyla Şekil 5.9, Şekil 5.10 ve Şekil 5.11'de verilmiştir. Ancak, şekillerde karmaşayı önlemek amacıyla silan çözeltilerinde 1, 6 ve 24 saatlik daldırma süreleri ile hazırlanan SAM'lerin polarizasyon eğrileri verilmiştir. Polarizasyon eğrilerinden korozyon potansiyeli, E_{kor} , Tafel ekstrapolasyon yöntemiyle β_a , β_c ve J_{kor} değerleri saptanmış, J_{kor} değerlerinden koruma etkinliği, % IE, Eşitlik 5.6 ile hesaplanmıştır. Polarizasyon eğrilerinden korozyon akımları anodik ve katodik Tafel doğrusunun korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemiyle belirlenmiştir. Bulunan değerler toplu olarak Çizelge 5.3.'de verilmiştir.

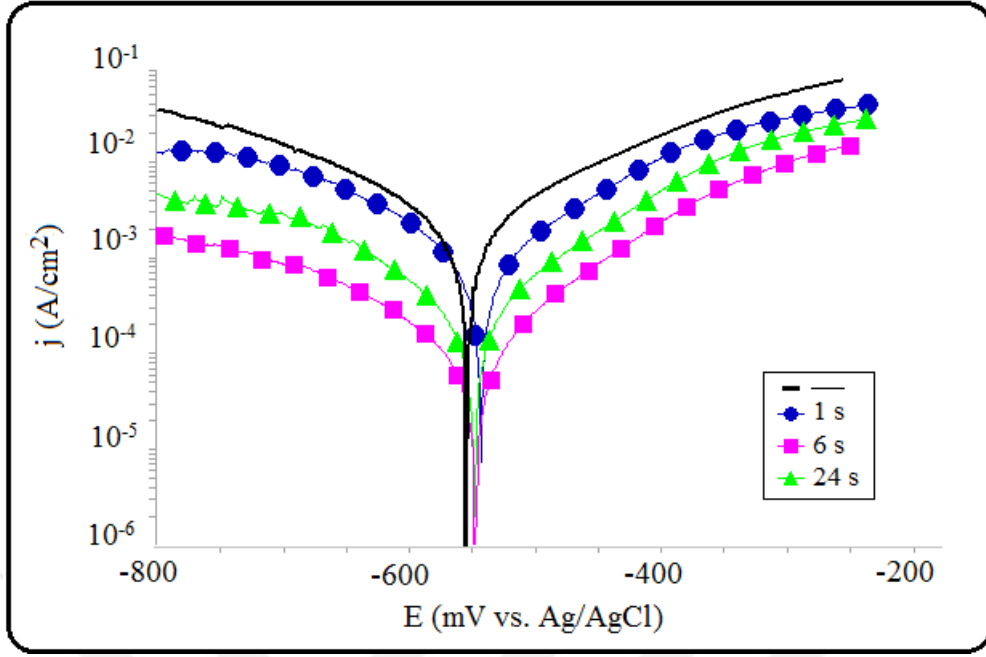
$$\%IE = \frac{(j_{\text{corr}}) - (j_{\text{corr (SAM)}})}{(j_{\text{corr}})} \times 100 \quad (5.6)$$

Bu eşitlikte yer alan j_{corr} ve $j_{\text{corr (SAM)}}$ değerleri sırasıyla 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde yüzeyine herhangi bir işlem yapılmamış ve yüzeyinde SAM oluşturulmuş demir elektrotlar için korozyon akım yoğunluğunu göstermektedir.

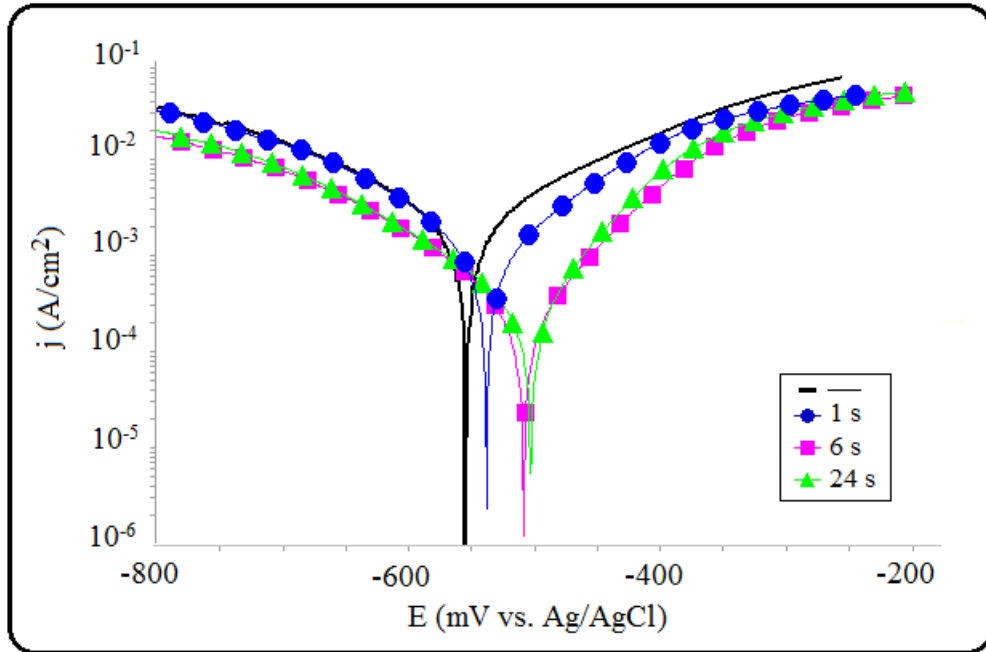
Şekil 5.9 - Şekil 5.11 ve Çizelge 5.3 incelendiğinde asidik ortamda demir yüzeyi ile kıyaslandığında Si/SAM'lerinin oluşturulduğu demir yüzeylerinde korozyon akım yoğunluklarının azaldığı ve bu etkinin artan modifikasyon süresiyle daha da belirginleştiği görülmektedir. Bu sonuçlar, asidik ortamda Si/SAM'lerinin demir yüzeyine korozif iyonların ulaşmasını engellediğini ortaya koymaktadır. Si/SAM'lerinin asidik ortamda demir yüzeyini koruma etkisi $\text{HKS/SAM} > \text{UKS/SAM} > \text{HS/SAM}$ şeklinde bir sıralama izlediği sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 5.9. 0,1 M H_2SO_4 çözeltisi içerisindeki modifiye edilmemiş, 1, 6 ve 24 saat süreyle 10^{-3} M HKS molekülleri ile modifiye edilmiş demir elektrot için PP eğrileri



Şekil 5.10. 0,1 M H_2SO_4 çözeltisi içerisindeki modifiye edilmemiş, 1, 6 ve 24 saat süreyle 10^{-3} M UKS molekülleri ile modifiye edilmiş demir elektrot PP eğrileri



Şekil 5.11. 0,1 M H_2SO_4 çözeltisi içerisindeki modifiye edilmemiş, 1, 6 ve 24 saat süreyle 10^{-3} M HS molekülleri ile modifiye edilmiş demir elektrot PP eğrileri

Çizelge 5.3. 0,1 M H₂SO₄ çözeltisinde silan molekülleriyle farklı daldırma sürelerinde modifiye edilmiş ve edilmemiş demir elektrotlar ile elde edilen PP parametreleri

Elektrot yüzeyi	Daldırma süresi (saat)	E _{corr} (mV)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	j _{corr} (mA/cm ²)	% IE
Fe	-	-555	161,90	-171,74	2263,00	-
Fe/HKS	1	-534	108,86	-130,63	950,00	58,02
	2	-528	105,75	-121,52	600,00	73,49
	4	-523	105,75	-118,19	388,33	83,06
	6	-515	82,52	-111,97	262,00	88,41
	18	-490	76,08	-108,86	70,00	96,91
	24	-482	74,64	-108,86	50,00	97,76
Fe/UKS	1	-543	124,41	-164,84	1000,00	55,81
	2	-549	121,30	-199,56	740,00	67,30
	4	-545	115,08	-195,94	500,00	77,91
	6	-548	115,08	-136,85	275,00	87,85
	18	-540	104,35	-132,61	165,38	92,69
	24	-548	102,64	-130,63	97,50	95,69
Fe/HS	1	-526	111,97	-143,07	1230,00	45,45
	2	-524	110,87	-132,61	757,14	66,54
	4	-526	91,30	-130,63	562,50	75,14
	6	-502	71,53	-130,63	318,50	85,94
	18	-503	74,64	-130,63	281,25	87,57
	24	-507	83,97	-115,08	275,00	87,85

Şekil 5.10’da görüleceği gibi, demir yüzeyi ile karşılaştırıldığında yüzeyinde UKS/SAM filmleri oluşturulmuş demir elektrotlarda anodik ve katodik akım yoğunlukları düşmüş ve daldırma süresinin artması ile korozyon akımında izlenen bu düşüş daha da belirginleşmiştir. Bu etki, UKS moleküllerinin; demir yüzeyinin anodik bölgelerine adsorplanarak anodik reaksiyonda demirin yükseltgenmesini engelleyerek demirin çözünme hızını yavaşlattığı (Bkz. Denklem 3.7) ve aynı zamanda katodik bölgelere adsorplanarak hidrojenin indirgenmesini (Bkz. Denklem 3.8) engellediğini

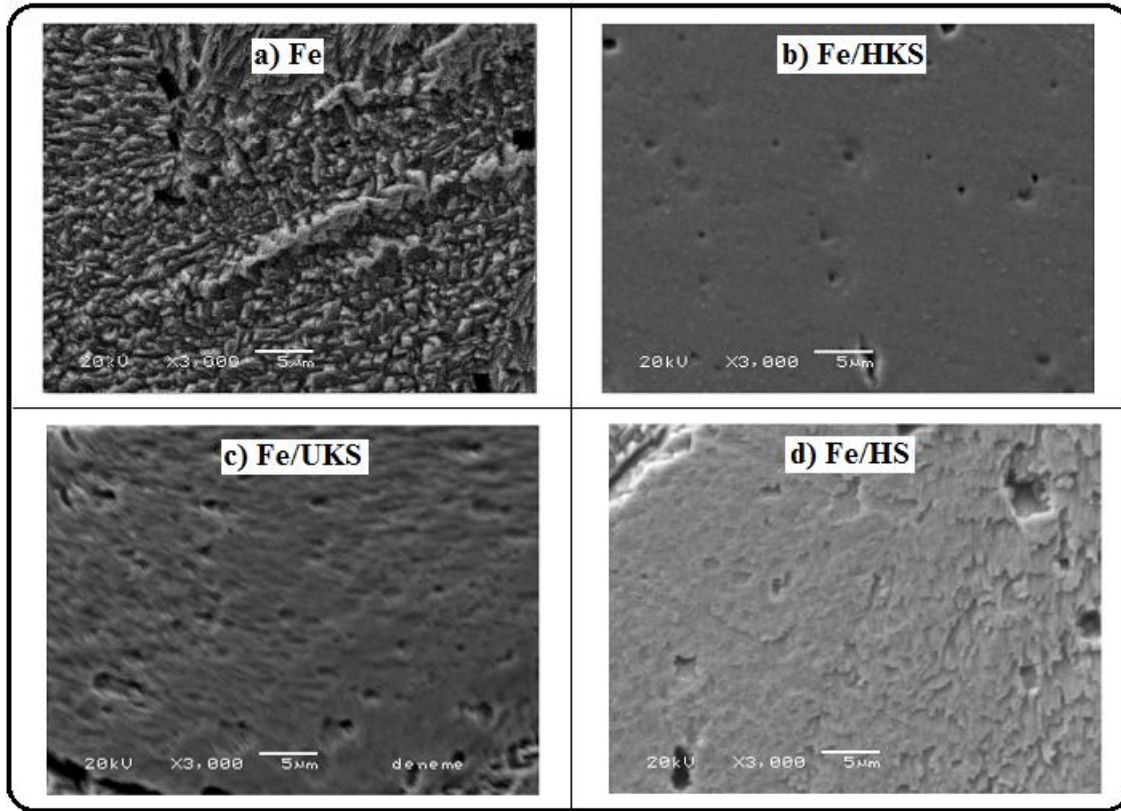
göstermektedir. (Zhang vd., 2015). Bu sonuçlara göre; UKS molekülleri asidik ortamda hem demirin yükseltgenmesi hemde hidrojenin indirgenmesini engelleyerek karma etki gösterdiği belirlenmiştir.

Şekil 5.9 ve Şekil 5.11 incelendiğinde yüzeyi modifiye edilmemiş demir elektroda kıyasla yüzeyinde HKS/SAM ve HS/SAM filmleri oluşturulmuş demir elektrotlarda korozyon akım yoğunluklarının azaldığı, modifikasyon süresinin artması ile hem anodik hem de katodik akım yoğunlukları düşmekle birlikte özellikle anodik akım yoğunluklarının daha belirgin bir şekilde düştüğü görülmektedir. Aynı zamanda, HKS/SAM ve HS/SAM filmlerinin korozyon potansiyelini pozitif değere kaydıracağı izlenmektedir. Bu sonuçlar, HS ve HKS molekülleri olan modifikasyonu sonucunda demirin asidik ortamda anodik reaksiyonun katodik reaksiyona kıyasla daha çok baskılandığını ve moleküllerin anodik bölgede daha etkin karma etki ile demir yüzeyinin asidik ortamda aşınma hızını azalttığını ortaya koymuştur (Şeker ve Gürten, 2015).

5.2.2.2. Si/SAM'lerinin asidik ortamdaki davranışlarının SEM ile izlenmesi

6 saat boyunca silan çözeltilerine daldırılarak yüzeyinde silan SAM'leri oluşturulmuş ve yüzeyi sadece parlatılmış demir elektrotlar 0,1 M H₂SO₄ çözeltisinde 1 saat aşınmaya maruz bırakılmasından ardından SEM ile yüzey fotoğrafları çekilmiş ve alınan görüntüler Şekil 5.12'de verilmiştir.

Şekil 5.12.a'da görüldüğü gibi asidik çözeltide Fe yüzeyi çok fazla aşınmaya uğramıştır. Ancak, silan türevleriyle modifiye edilen yüzeylerin (Şekil 5.12.b-d) korozif ortamdan daha az etkilenmesi silan moleküllerinin demir yüzeyinde kararlı ve koruyucu özelliğe sahip bir SAM oluşturduklarını ve koruma etkinliğinin HKS/SAM>UKS/SAM>HS/SAM şeklinde bir sıra izlediği gözlenmektedir.



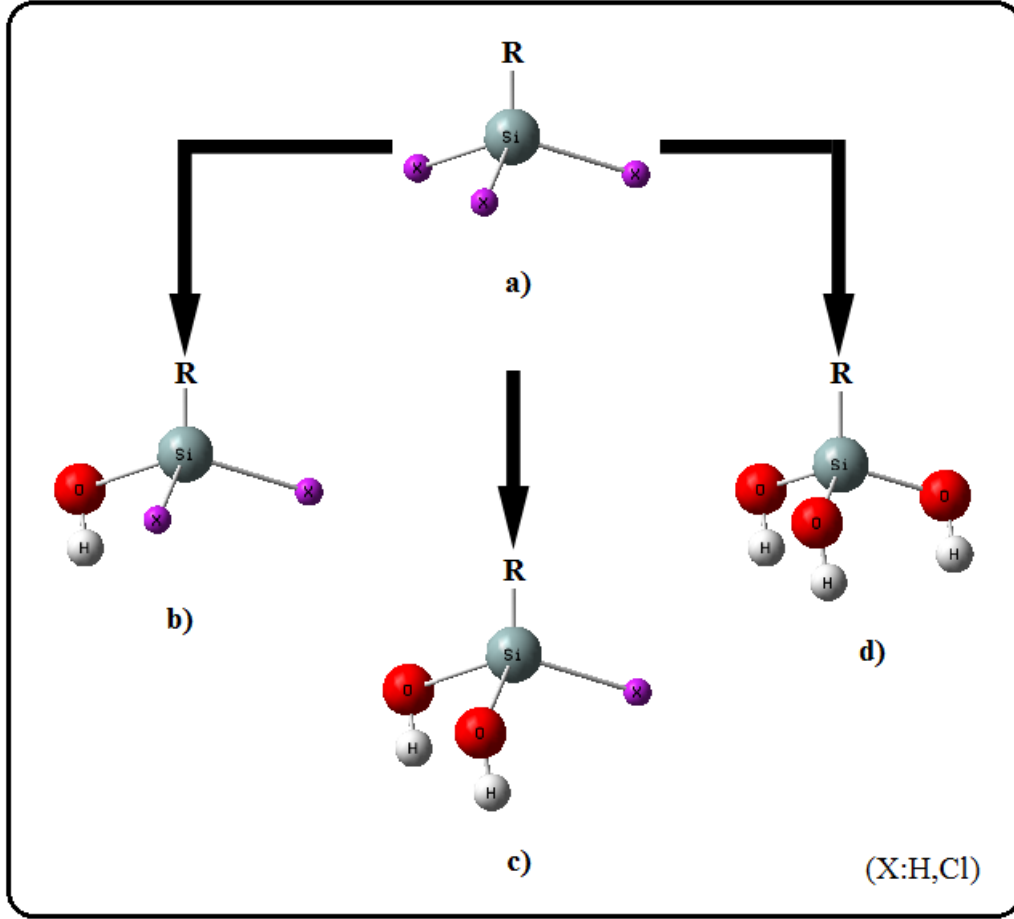
Şekil 5.12. 10^{-3} M silan çözeltilerine 6 saat daldırılarak modifiye edilmiş ve edilmemiş demir elektrotların 0,1 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde 1 saat bekletilerek alınan SEM görüntüleri

5.2.3. Si/SAM oluşumuna ve kararlılığı üzerine molekül yapısının etkisinin kuantum kimyasal hesaplamalar ile incelenmesi

Metal yüzeyindeki SAM'lerin oluşum süreci ve özellikleri metalin türüne ve seçilen moleküllerin yapısına bağlı olarak değişmektedir. Bu açıdan düşünüldüğünde deneysel yöntemler yanında kuantum kimyasal hesaplamalar da yapılarak organik moleküllerin metal yüzeylerine adsorpsiyon mekanizması üzerinde moleküler yapının etkisi aydınlatılmaya çalışılmaktadır (Zhang vd., 2015; Zhang vd., 2011; Yurt vd., 2005).

Asidik ortamda korozyona karşı dirençli bir bariyer davranışı sergileyen HKS, UKS ve HS molekülleri ile oluşturulmuş Si/SAM'lerinin hidrofobik karaktere sahip olduğu ve bu etkilerin molekül yapısına bağlı olduğu belirlenmiştir. Si/SAM'lerin fonksiyonel özellikleri ve oluşumları sırasında adsorpsiyon mekanizması üzerinde moleküler yapının

etkisinin belirlenmesi amacıyla sıvı fazda DFT/B3LYP/LANL2DZ yöntemi kullanılarak kuantum kimyasal hesaplamalar yapılmıştır.



Şekil 5.13. Silan molekülleri için olası hidroliz ürünlerinin şematik gösterimi

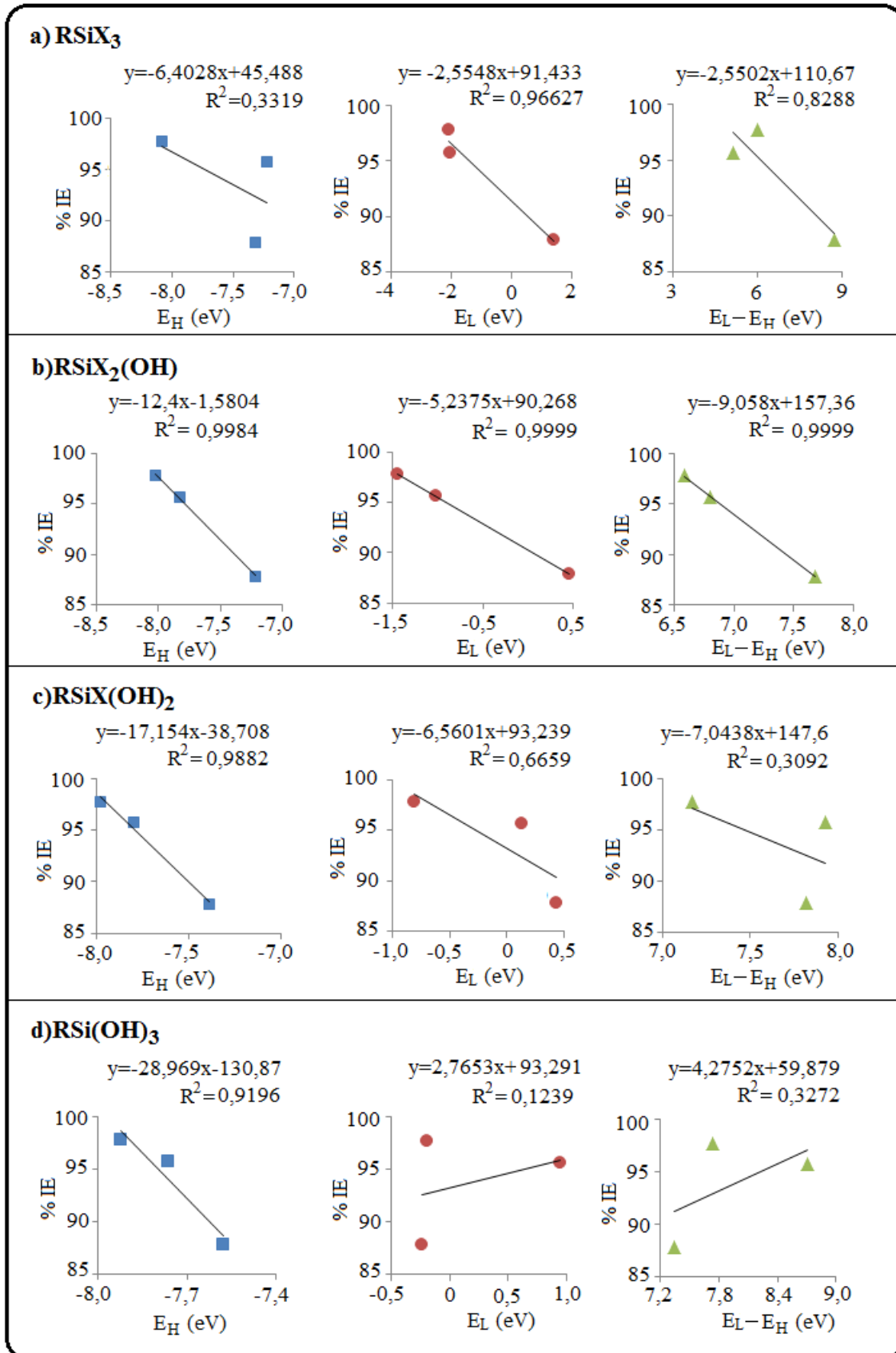
Silan türevlerinin demir yüzeyinde adsorplanabilmesi için moleküllerin (R_3SiX) öncelikle hidroliz edilerek silanol gruplarının (R_3SiOH) oluşması sağlanmaktadır (Hintze ve Calle, 2006). Bu nedenle, hidrolizlenebilen gruplar (-Cl ve -H) hidroksil grupları (-OH) ile yer değiştirebileceğinden olası tüm hidroliz ürünleri (Şekil 5.13) göz önüne alınarak çalışılan silan molekülleri için teorik hesaplamalar yapılmıştır. Kuantum kimyasal hesaplamalar sonucunda elde edilen verilerden kimyasal adsorpsiyon mekanizmasının açıklanmasına yardımcı olan parametrelerden dolu en yüksek moleküler orbital enerjisi, E_H ; boş en düşük moleküler orbital enerjisi, E_L ; LUMO ve HOMO orbitalleri arasındaki enerji farkı, $E_L - E_H$, değerleri Çizelge 5.4’de, silan molekülleri ve olası hidroliz ürünleri için yüzde koruma etkinliğine karşı E_H , E_L ve $E_L - E_H$ grafikleri Şekil 5.14’de, HOMO - LUMO moleküler orbitaller diyagramları Şekil 5.15’de ve fiziksel adsorpsiyon

mekanizmasının indikatörü olan adsorpsiyon merkezi olarak davranabilecek atomların (Si, O, Cl,) yük yoğunları, q , ve dipol moment, μ , değerleri sırasıyla Çizelge 5.5 ve Çizelge 5.6'da verilmiştir.

Çizelge 5.4. Silan moleküllerinin DFT/B3LYP/LANL2DZ yöntemi kullanılarak elde edilen teorik kuantum kimyasal parametreleri

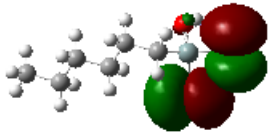
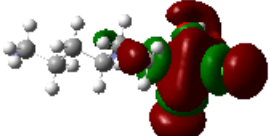
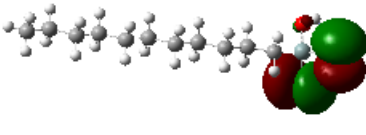
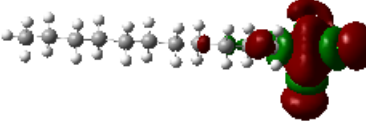
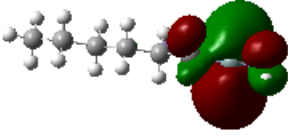
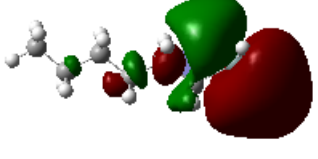
Moleküler yapı	Molekül	E_H (eV)	E_L (eV)	E_L-E_H (eV)	% IE
RSiX₃	HKS	-8,08015	-2,08276	5,99739	97,76
	UKS	-7,21918	-2,06262	5,15656	95,69
	HS	-7,32150	1,40465	8,72615	87,85
RSiX₂(OH)	HKS	-8,02546	-1,44057	6,58489	97,76
	UKS	-7,82545	-1,02233	6,80312	95,69
	HS	-7,21674	0,45878	7,67552	87,85
RSiX(OH)₂	HKS	-7,98110	-0,81117	7,16993	97,76
	UKS	-7,79743	0,13576	7,93321	95,69
	HS	-7,38926	0,43430	7,82355	87,85
RSi(OH)₃	HKS	-7,92369	-0,18830	7,73536	97,76
	UKS	-7,76178	0,93988	8,70166	95,69
	HS	-7,57783	-0,23538	7,34245	87,85

Şekil 5.13'te verilen olası hidroliz ürünleri için yapılan kuantum kimyasal hesaplamalar sonucunda elde edilen E_H , E_L ve E_L-E_H parametreleri ve PP ölçümleriyle sonucunda hesaplanan yüzde koruma etkinliği (% IE) deneysel verileri korrele edildiğinde en iyi korrelasyonun 1-OH grubu içeren (Şekil 5.14.b) hidroliz ürünü ile sağlandığı belirlenmiştir. Bu sonuç, silan moleküllerin demir yüzeyine adsorpsiyon sürecinde bir silanol grubu içeren moleküler yapıların SAM oluşumunda etkili en olası yapı olabileceğine işaret etmektedir. Bu nedenle teorik hesaplama sonuçları ile deneysel sonuçlar arasındaki ilişki bir silanol grubu içeren olası moleküler yapılar üzerinden incelenmiştir.



Şekil 5.14. Silan molekülleri ve olası hidroliz ürünleri için yüzde koruma etkinliğine karşı E_H , E_L ve $E_L - E_H$ grafikleri

Moleküler orbital teorisine göre E_H en yüksek dolu moleküler orbital enerjisi olup elektron verme yeteneği olarak ifade edilirken; E_L ise moleküllerin elektron alma kabiliyeti şeklinde tanımlanan en düşük boş moleküler orbitalinin enerjisidir. Bir molekülün E_H değeri ne kadar yüksekse o kadar kolay elektron verebileceğini ve aynı zamanda E_L değeri ne kadar düşükse o kadar kolay elektron alabileceğini göstermektedir. Bununla birlikte, E_L ve E_H arasındaki enerji farkı değerinin düşük olması metal-molekül arasındaki kompleks oluşumunu etkileyerek SAM'lerin kararlılığını arttırdığı bilinmektedir (Pang vd., 2018; Li vd., 2016; Hellal vd., 2016).

Molekül	HOMO	LUMO
HKS		
UKS		
HS		

Şekil 5.15. Silan molekülleri için sınır moleküler orbital yoğunluk dağılımı

Çizelge 5.4'te görüleceği üzere bir silanol grubu içeren silan molekülleri için hesaplanan E_L ile E_L-E_H değerleri düştükçe Si/SAM'lerinin koruma etkinliği değerleri yükselmektedir. Çalışılan silan türevlerinin E_L ile E_L-E_H değerlerinin azalması ile koruma etkinliğinin artması; demir yüzeyine silan moleküllerin kimyasal mekanizma ile adsorplanarak silan-demir kompleksi oluşturduğuna işaret etmektedir. Bununla birlikte, Şekil 5.15 incelendiğinde her üç silan molekülünün HOMO-LUMO orbital

yoğunluklarının $-\text{Si}(\text{OH})\text{X}_2$ (X: Cl, H) grubu üzerinde olduğu gözlenmektedir. Bu durum, silan moleküllerinin demir yüzeyine adsorplanması esnasında aktif merkezlerinin moleküllerin fonksiyonel baş kısmı olduğunu işaret etmektedir (Ayukayeva vd., 2019; Shahabi vd., 2019).

Çizelge 5.5. Silan moleküllerinin DFT/B3LYP/LANL2DZ yöntemi kullanılarak elde edilen Mullikan yük dağılımları

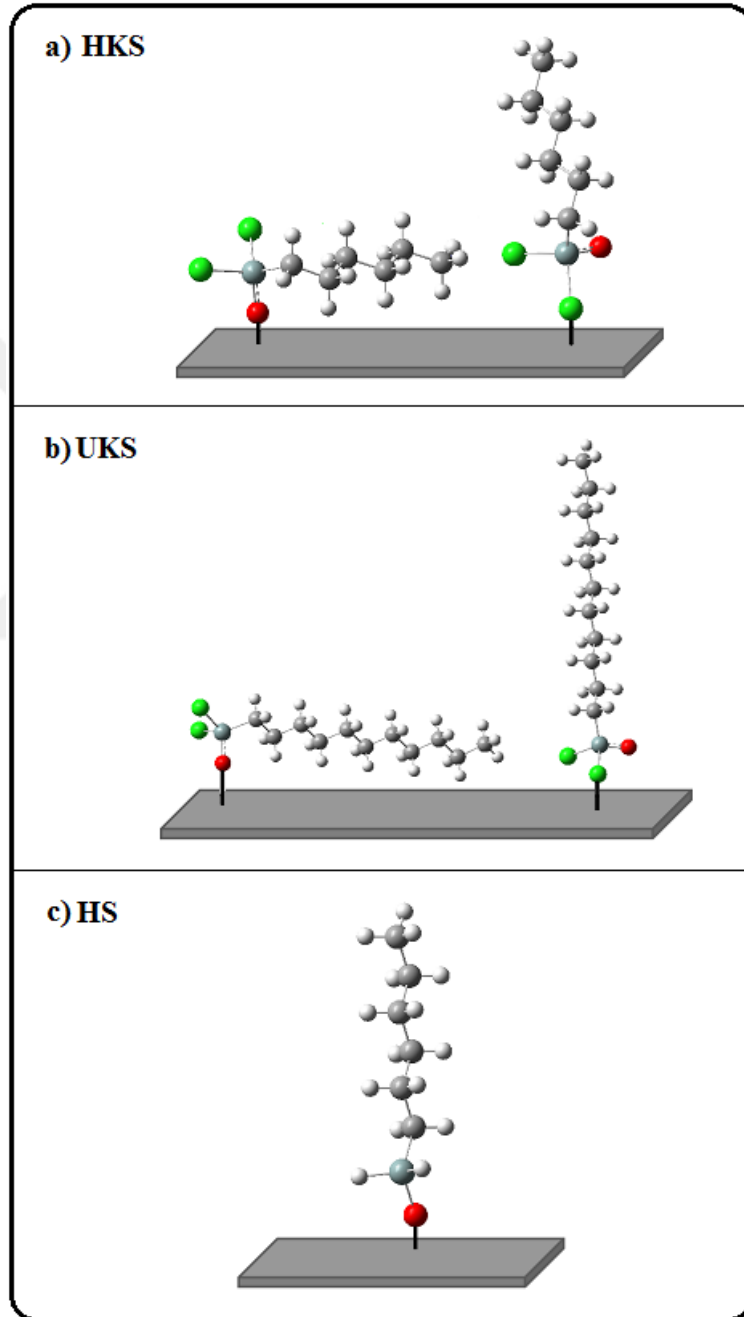
Molekül	q_{Si}	q_{O}	q_{X1}	q_{X2}	q_{Toplam}	% IE
HKS	1,081	-0,803	-0,347	-0,326	-1,476	97,76
UKS	1,064	-0,800	-0,339	-0,327	-1,466	95,69
HS	0,908	-0,847	-0,126	-0,112	-1,085	87,85

Çizelge 5.6. Silan moleküllerinin DFT/B3LYP/LANL2DZ yöntemi kullanılarak elde edilen dipol moment değerleri

Molekül	μ (D)				% IE
	Toplam	X	Y	Z	
HKS	3,5373	-2,1580	-2,6265	0,9781	97,76
UKS	3,4867	-0,6733	-2,8862	1,8368	95,69
HS	2,8873	0,8902	-2,1101	1,7583	87,85

Molekül yapısında bulunan yüklü adsorpsiyon merkezleri donör-akseptör mekanizmasıyla zıt yüklü metal yüzeyi ile metal-molekül etkileşimine neden olacağından molekül üzerinde bölgesel ve/veya toplam yük yoğunluklarının hesaplanması ve korelasyonları adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılmasında ve mekanizma üzerinde fiziksel adsorpsiyonun katkısının belirlenmesinde önem taşımaktadır (Albrakaty vd., 2018; Toukal vd., 2018; Mert vd., 2014; Mistry vd., 2013). Çizelge 5.5 incelendiğinde HOMO-LUMO orbital bileşenleri (Bkz. Şekil 5.18) göz önüne alınarak adsorpsiyon merkezi olarak davranabileceği düşünülen silanol gruplarındaki toplam negatif yük yoğunluğu artışına paralel olarak koruma etkinliği değerlerinin de yükseldiği görülmektedir ki bu ilişki silan moleküllerinin adsorpsiyonu sırasında fiziksel adsorpsiyon mekanizmasının da katkı sağlayabileceğine işaret etmektedir. Bununla birlikte, aynı alkil zincirine sahip olmalarına rağmen HKS molekülleri ile karşılaştırıldığında HS molekülleri üzerindeki toplam negatif

yük yoğunluğunun daha az olduğu tespit edilmiştir. Aktif adsorpsiyon merkezi üzerindeki negatif yük değeri ne kadar fazla ise oluşan yüzey filmi daha kararlı bir yapıya sahip olacağından (Mert vd., 2014; Mistry vd., 2013), HKS ve UKS molekülünde bulunan klor atomlarının negatif yüklü olması metal yüzeyi ile etkileşerek ek adsorpsiyon merkezi olarak davranmasına neden olmuş ve filmin kararlılığını artırmıştır.



Şekil 5.16. Silan moleküllerinin adsorpsiyonunun şematik gösterimi

Molekül- metal etkileşiminde ve adsorpsiyon mekanizmasında molekülün polarlığı önem taşıdığından kuantum kimyasal hesaplamalar sonucu elde edilen parametrelerden bir diğeri de molekülün polaritesi hakkında bilgi veren dipol moment değeridir (Kathirvel vd., 2014). Çizelge 5.6’da verilen silan moleküllerinin dipol momentleri ile koruma etkinlikleri arasındaki korelasyon incelendiğinde dipol moment değerinin arttıkça koruma etkinliği değerinin arttığı izlenmektedir. Ayrıca, moleküllerin metal yüzeyinde adsorpsiyon geometrisi hakkında yorum yapılabilmesini sağlayan 3 boyutlu dipol momentleri incelendiğinde HKS ve UKS moleküllerinin X ve Y bileşenlerinin, HS molekülünün ise sadece X bileşeninin eksi işaretli olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar, pozitif yüklü metal yüzeyine HS moleküllerinin sadece tek bir geometride adsorplanabilecekken HKS ve UKS moleküllerinin iki farklı geometride tutunma olasılığını düşündürmektedir. Diğer taraftan adsorplanan silan moleküllerinin yüzey yönelimlerini incelemek amacıyla dihedral açı değerleri incelendiğinde; R-Si-O arasındaki dihedral açı değerlerinin HKS, UKS ve HS molekülleri için sırasıyla 39,13°, 5,46° ve 179,91° olduğu belirlenmiştir. Dihedral açı değerlerinin 0° ve ±180°’den farklı olması adsorbe silan moleküllerinin düzlemsellikten saptığını göstereceğinden (Nwankwo vd., 2016) elde edilen dihedral açı değerleri HS moleküllerinin metal yüzeyine dikey yönelirken HKS ve UKS moleküllerinin yatay olarak yönlenebileceğini ortaya koymaktadır. Ancak, HKS ve UKS molekülleri silanol grubu yanında yapılarında bulunan Cl atomu üzerinden de adsorplanabileceğinden adsorpsiyonun O ve/veya Cl üzerinden olmasına bağlı olarak adsorpsiyon geometrisinin yatay/dikey değişkenliği de gözlenebilir (Şekil 5.16).

5.3. Demir elektrot yüzeyinin (silan+hekzil amin) türevleriyle modifikasyonu

5.3.1. Demir yüzeyinde (silan+hekzil amin)/SAM oluşumu

Silan türevleri ile demir elektrot yüzeyinin modifikasyonu amacıyla yapılan çalışmalar sonucunda Si/SAM’lerinin daldırma süresinin artışına paralel olarak hidrofobik karakterinin ve asidik ortamda korozyona karşı demir yüzeyini koruma etkinliğinin yükseldiği belirlenmiştir. Daha kısa modifikasyon süresinde Si/SAM’lerinin özelliklerinin iyileştirilebilmesi için 10^{-3} M silan çözeltisi (1:3-etanol:su) içerisine derişim 10^{-3} M olacak şekilde hekzil amin (HA) molekülleri ilave edilerek hazırlanan yeni çözeltiye

pasifleştirilmiş demir elektrot yüzeyleri 1 saat daldırılarak demir yüzeyinde (silan+hekzil amin)/SAM -(Si+HA)/SAM-'leri oluşturulmuştur. Ayrıca, karma filmdeki sinerjik etkinin incelenmesi için demir elektrot yüzeyi 10^{-3} M HA çözeltisinde 1 saat daldırılarak HA/SAM'i ve pasifleştirilmiş demir elektrot yüzeyi 10^{-3} M silan çözeltisi (1:3-etanol:su) içerisine 1 saat daldırılarak Si/SAM'leri oluşturulmuştur. Demir yüzeyine hazırlanan tekli ve karma SAM'lerinin özellikleri CA, SEM, EDS ve PP tekniklerinden yararlanılarak incelenmiştir.

5.3.1.1. (Si+HA)/SAM oluşumunun CA deneyleriyle izlenmesi

Silan, HA ve (Si+HA) molekülleriyle modifiye edilen demir elektrotların hidrofilik/hidrofobik yüzey özelliklerini araştırmak amacıyla su damlası-yüzey arasındaki temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Yüzeyinde SAM oluşturulmuş ve oluşturulmamış demir elektrot yüzeyleri üzerine saf su damlatılarak yüzeylerin fotoğrafları çekilmiştir. Alınan bu görüntüler ve temas açısı değerleri Şekil 5.17'de verilmiştir.

Şekil 5.17'de görüleceği üzere demir elektrot yüzeyinin su damlası ile oluşturduğu temas açısı değeri $21,85^\circ$ olup bu değer tüm modifikasyon işlemleri sonrasında yükselmektedir. Yüzeyde SAM oluşturabilecek moleküllerin istiflenmeleri ve düzenlilikleri hakkında bilgi veren (Al-Khaldi ve Lyon, 2012) temas açısı ölçüm sonuçları incelendiğinde (Şekil 5.17) HA ile yüzey modifikasyonunun demir yüzeyinde HA/SAM oluşturarak yüzeyin hidrofilik karakterini azalttığını göstermektedir. Karma (Si+HA)/SAM oluşumunda HA moleküllerinin sinerjik etkisi incelendiğinde ise ortamda HA moleküllerinin varlığının SAM oluşumunu engellediği ve yüzeyin hidrofobik özelliğinin azalmasına neden olduğu izlenmektedir. Bu etki, HA ve silan türevlerinin oluşturdukları SAM'ler kıyaslandığında, HA moleküllerinin oluşturduğu SAM'e oranla demir elektrot yüzeyinin daha hidrofobik karakter taşımasına neden olması; silan türevlerinin demir elektrot yüzeyinde HA moleküllerine oranla daha yoğun bir şekilde istiflendiğini işaret etmektedir. Silan türevleri üzerine HA moleküllerinin etkisine bakıldığında ise karma SAM'lerin hazırlandığı demir elektrot yüzeylerinin su damlası ile oluşturduğu temas açısı değerlerinin 90° 'den büyük olması yüzeyin hidrofobik olduğunu belirtmesine rağmen Si/SAM'leri ile karşılaştırıldığında bu değerlerin düştüğü görülmektedir. Bu etki, HA

moleküllerinin yüzeye adsorpsiyonu ile silan moleküllerinin adsorpsiyonunu zorlaştırarak Si/SAM'lerinin hidrofobik özelliğinin azaltılmasına neden olduğunu ortaya koymaktadır.

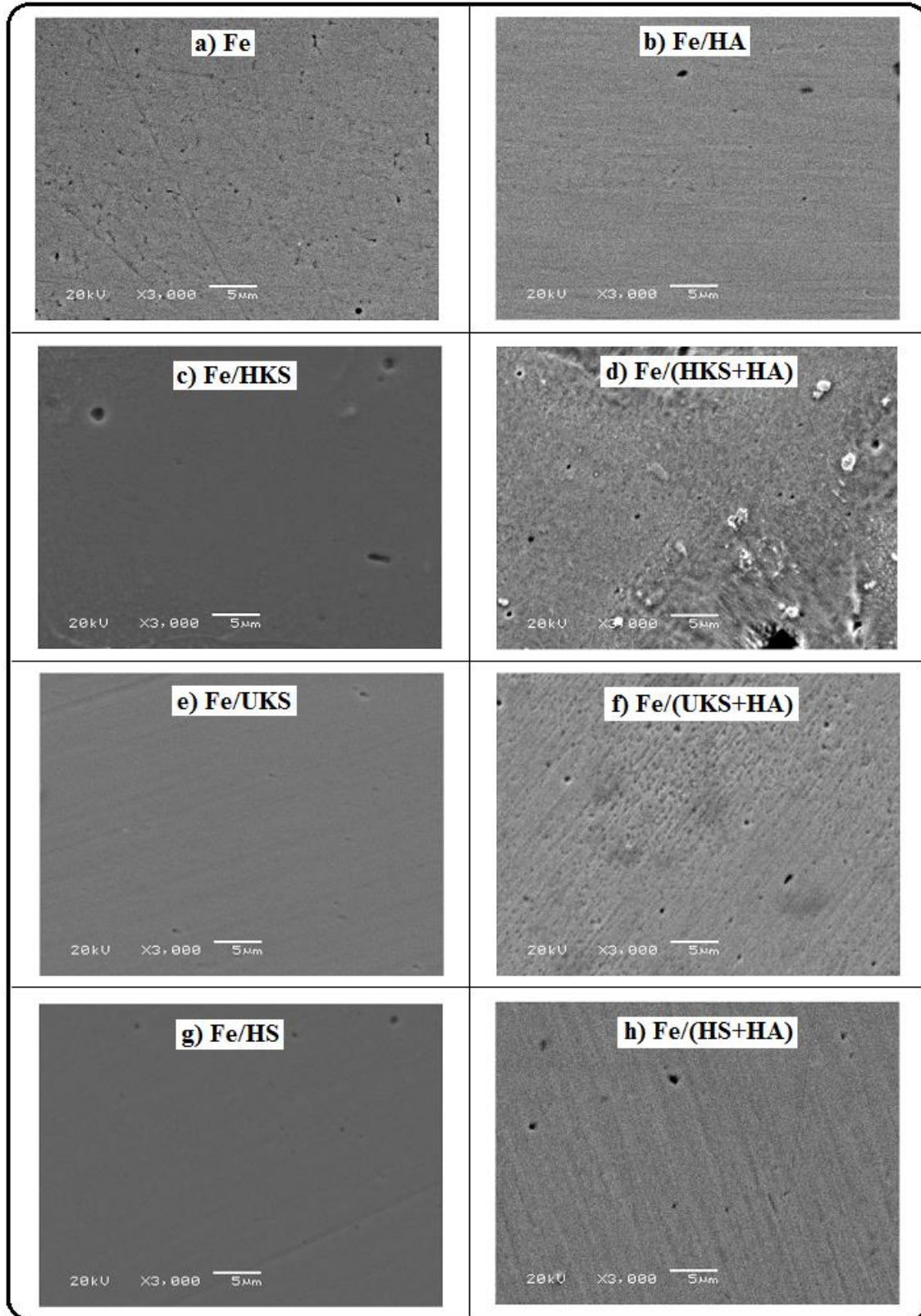
Fe 21,85° 	Fe/HKS 100,57° 	Fe/UKS 107,12° 	Fe/HS 103,59° 
Fe/HA 63,78° 	Fe/(HKS+HA) 57,45° 	Fe/(UKS+HA) 106,33° 	Fe/(HS+HA) 100,51° 

Şekil 5.17. 10^{-3} M HA ve/veya silan çözeltilerine 1 saat daldırılarak modifiye edilmiş ve edilmemiş demir elektrotların yüzeyindeki su damlası görüntüleri ve katı-sıvı arasındaki temas açısı değerleri

5.3.1.2. (Si+HA)/SAM oluşumunun SEM-EDS deneyleriyle izlenmesi

HA ve/veya silan türevleri ile demir elektrot yüzeyinde oluşturulan SAM'lerin oluşumunun incelenmesi amacıyla SEM tekniği ile yüzey görüntüleri alınmış ve Şekil 5.18'de toplu olarak verilmiştir. Ayrıca, karşılaştırılma yapılabilmesi amacıyla yüzeyi zımparalanmış ve temizlenmiş demir elektrot görüntüsü de Şekil 5.18'de bulunmaktadır.

Şekil 5.18 incelendiğinde parlatılmış demir elektrot yüzeyine kıyasla modifiye yüzeylerin pürüzsüz ve daha az gözenek içermesi, HA ve/veya silan molekülleri ile demir yüzeyinin kaplandığını göstermektedir. HA/SAM görüntüsüne oranla Si/SAM'lerinin daha homojen olduğunun izlenmesi silan moleküllerinin demir yüzeyinde daha az gözenekli ve yoğun bir film oluşturduğuna işaret etmektedir. (Si+HA)/SAM'lerin yüzey görüntüleri incelendiğinde ise bu görüntülerde özellikle de (UKS+HA)/SAM ve (HKS+HA)/SAM yüzeylerinin farklılaştığı ve yer yer boşlukların bulunduğu görülmektedir. Bu etki, HA moleküllerinin negatif sinerji ile silan moleküllerinin adsorpsiyonunu engelleyerek SAM yapısının bozulmasına neden olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.18. 10^{-3} M HA ve/veya silan çözeltilerine 1 saat daldırılarak modifiye edilmiş ve edilmemiş demir elektrot için SEM görüntüleri

Çizelge 5.7. 10^{-3} M HA ve/veya silan çözeltilerine 1 saat daldırılarak modifiye edilmiş ve edilmemiş demir elektrot için EDS analiz sonuçları

Elektrot yüzeyi	% Si	% O	% Cl	% N
Fe/HA	-	-	-	2,830
Fe/HKS	0,718	2,375	0,342	-
Fe/(HKS+HA)	0,359	3,922	0,250	0,120
Fe/UKS	0,897	3,591	2,273	-
Fe/(UKS+HA)	0,661	0,282	2,054	0,032
Fe/HS	0,307	2,539	-	-
Fe/(HS+HA)	0,229	0,241	-	0,004

Şekil 5.18’de verilen SEM görüntüleri üzerinden adsorpsiyon merkezi olarak düşünülen atomlar için EDS analizi yapılmış ve elde edilen değerler Çizelge 5.7’de verilmiştir. Çizelge 5.7’de HA molekülleri ile modifiye edilen demir elektrot yüzeyi üzerinde N atomlarının varlığının belirlenmesi HA moleküllerinin demir yüzeyine adsorplandığının bir göstergesidir. (Si+HA)/SAM’lerin hazırlandığı demir elektrot yüzeylerinde Si atomların Si/SAM’lere oranla daha az olması ve N atomlarının da bulunması, HA moleküllerinin de silan molekülleri ile metal yüzeyine adsorplanabileceğini bununla birlikte silan moleküllerinin yüzeye adsorpsiyonunu azaltarak film kalitesini düşürdüğüne işaret etmektedir.

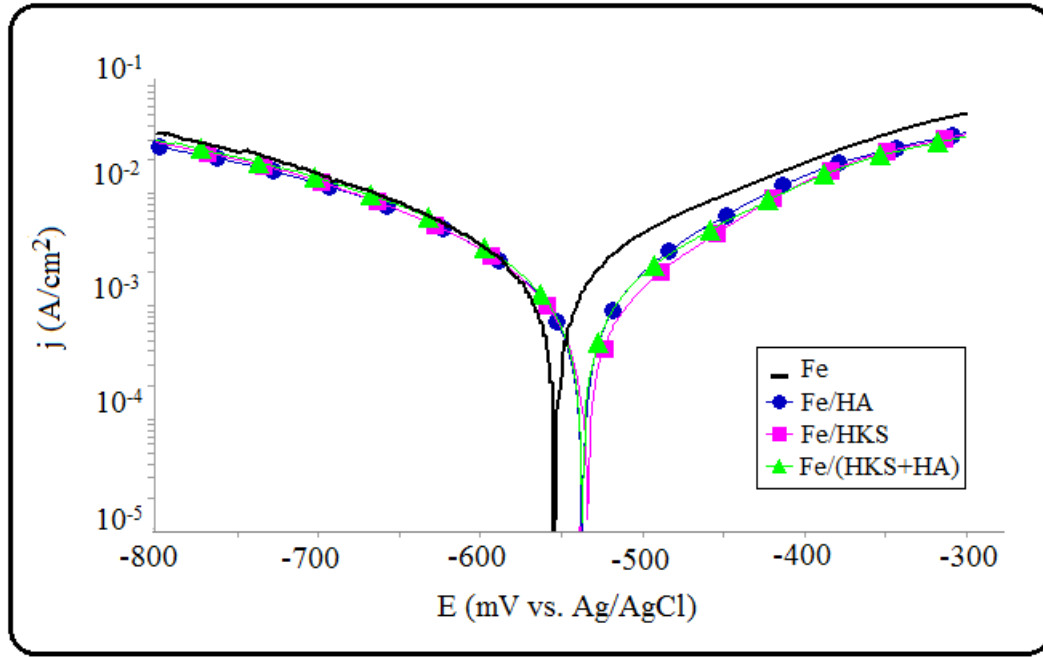
5.3.2. Demir elektrot yüzeyinde oluşturulan (Si+HA)/SAM’lerinin asidik ortamdaki davranışlarının incelenmesi

HA ve silan molekülleri ile demir elektrot yüzeylerine hazırlanan tekli ve karma SAM’lerin asidik ortamdaki davranışlarının incelenmesi için PP ve SEM teknikleri ile deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

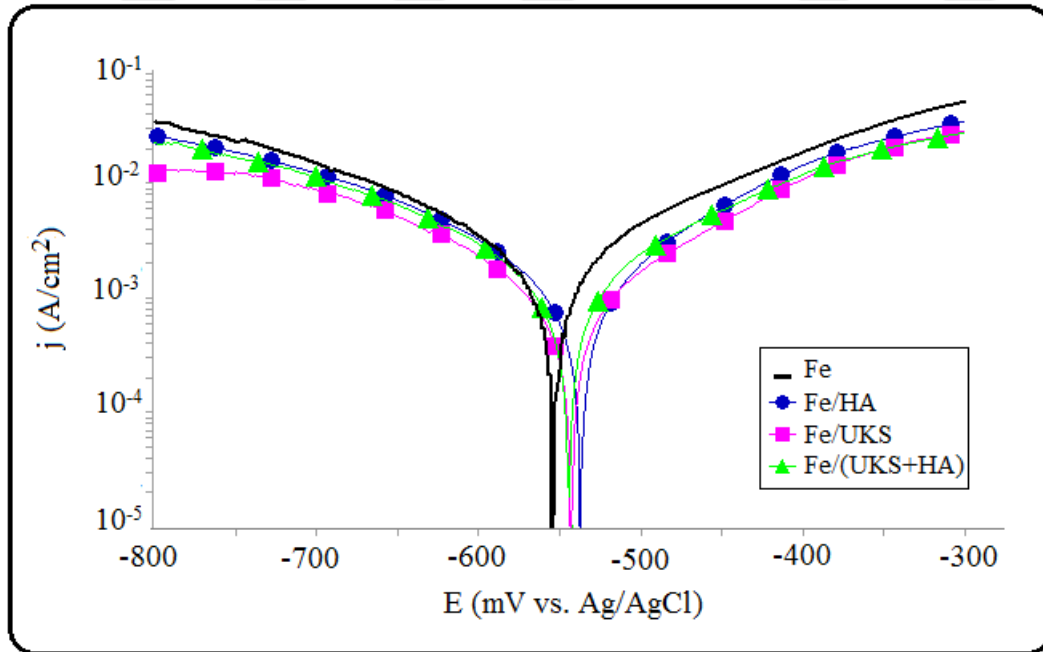
5.3.2.1. (Si+HA)/SAM'lerinin asidik ortamdaki davranışlarının PP ile izlenmesi

Silan ve/veya HA molekülleri ile modifiye edilen ve edilmeyen demir elektrot yüzeylerinin korozi ortamındaki davranışlarının incelenmesi amacıyla PP deneyleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçların polarizasyon eğrileri Şekil 5.19, Şekil 5.20 ve Şekil 5.21'de verilmiştir. Polarizasyon eğrilerinden korozyon potansiyeli, E_{kor} , Tafel ekstrapolasyon yöntemiyle β_a , β_c ve j_{corr} değerleri saptanmış, j_{corr} değerlerinden koruma etkinliği, IE, değerleri hesaplanmıştır. Polarizasyon eğrilerinden korozyon akımları anodik ve katodik Tafel doğrusunun korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemiyle belirlenmiş olup hesaplanan tüm değerler Çizelge 5.8'de verilmiştir. SAM'lerin demir yüzeyini koruma etkinliği Eşitlik 5.6 ile bulunmuştur.

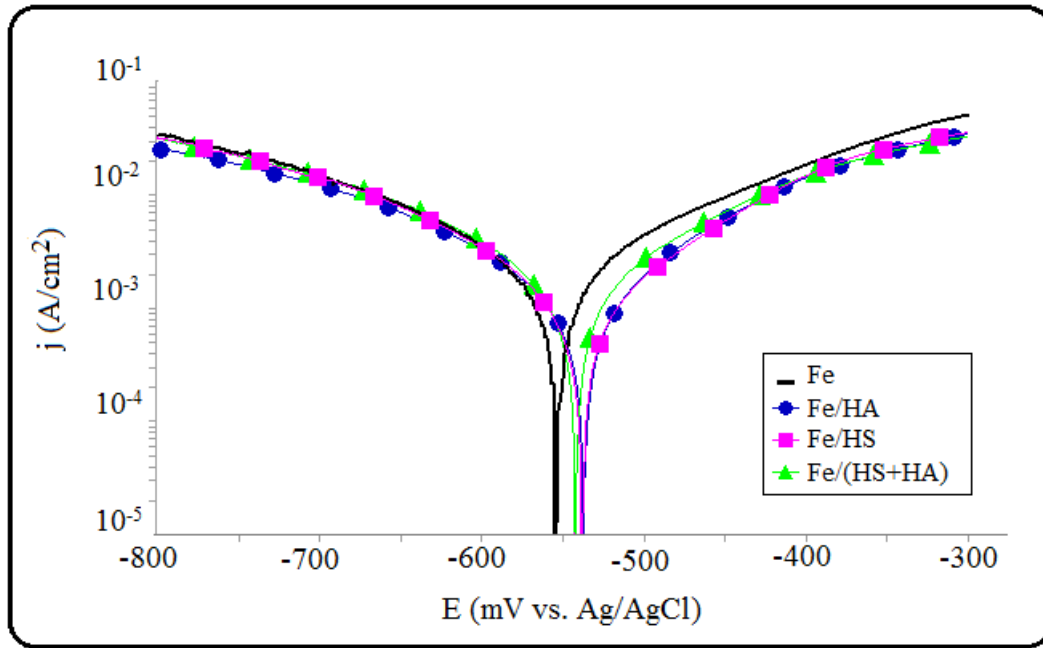
Şekil 5.19, Şekil 5.20, Şekil 5.21 ve Çizelge 5.8'de görüleceği üzere tüm modifikasyon işlemleri sonrasında korozyon akım yoğunluğu azalmış ve korozyon potansiyeli de daha soy değerlere kaymıştır. Bu sonuçlar, HA ve silan molekülleri ile oluşturulan tekli ve karma SAM'lerin demir elektrot yüzeyinde oluştuğunu ve korozi bileşenlerin demir yüzeyine ulaşmasını engelleyebildiğini ortaya koymaktadır. HA/SAM ve Si/ SAM'lerinin oluşturulduğu demir elektrot yüzeylerinde hem anodik hem de katodik akım yoğunluğunun düşmesi HA ve Si moleküllerinin asidik ortamda karma etki ile yüzeyinin aşınmasını yavaşlattığını göstermektedir. Si/SAM yapılarının asidik ortamda demir yüzeyini koruma etkinliğinin (Si+HA)/SAM yapılarına oranla daha yüksek olması HA moleküllerinin Si/SAM'lerinin oluşumu üzerine negatif etki yaptığını ve silan filmlerinin kararlılığını azaltarak korozyon direncinin azalmasına neden olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.19. 0,1 M H_2SO_4 çözeltisi içerisindeki modifiye edilmemiş, 1 saat süreyle 10^{-3} M HA ve/veya HKS molekülleri ile modifiye edilmiş demir elektrot için PP eğrileri



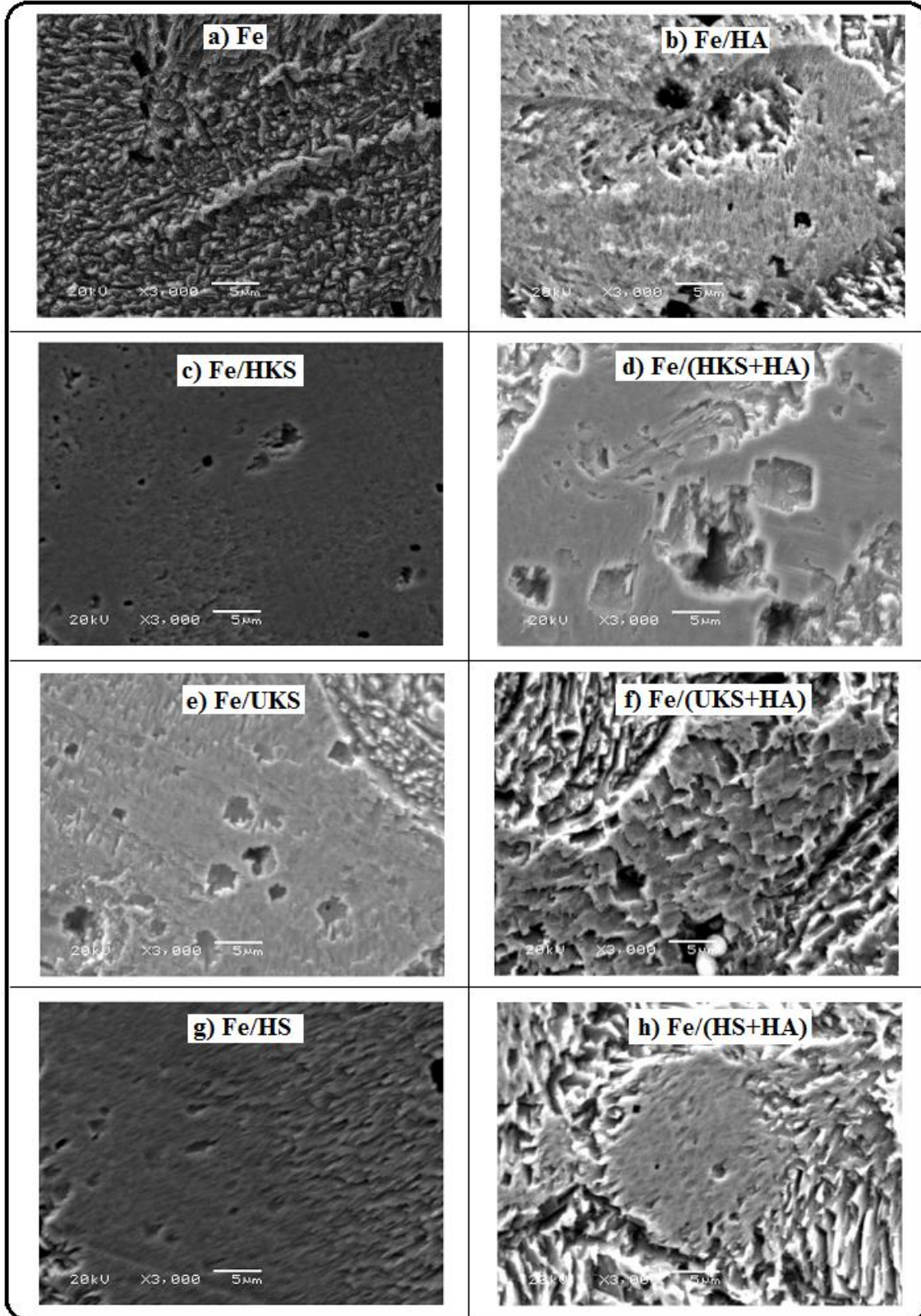
Şekil 5.20. 0,1 M H_2SO_4 çözeltisi içerisindeki modifiye edilmemiş, 1saat süreyle 10^{-3} M HA ve/veya UKS molekülleri ile modifiye edilmiş demir elektrot için PP eğrileri



Şekil 5.21. 0,1 M H_2SO_4 çözeltisi içerisindeki modifiye edilmemiş, 1 saat süreyle 10^{-3} M HA ve/veya HS molekülleri ile modifiye edilmiş demir elektrot için PP eğrileri

Çizelge 5.8. 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde yüzeyi 10^{-3} M HA ve/veya silan çözeltilerine 1 saat daldırılarak modifiye edilmiş ve edilmemiş demir elektrot için elde edilen PP parametreleri

Elektrot yüzeyi	E_{corr} (mV)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	j_{corr} (mA/cm ²)	% IE
Fe	-555,0	161,90	-171,74	2263,00	-
Fe/HA	-537,7	119,22	-143,07	1185,00	47,63
Fe/HKS	-534,0	108,86	-130,63	950,00	58,02
Fe/(HKS+HA)	-538,0	121,30	-124,41	1160,00	48,74
Fe/UKS	-453,0	124,41	-164,84	1000,00	55,81
Fe/(UKS+HA)	-544,0	132,61	-133,74	1416,67	37,40
Fe/HS	-526,0	111,97	-143,07	1230,00	45,45
Fe/(HS+HA)	-542,0	133,74	-130,63	1541,67	31,87



Şekil 5.22 10^{-3} M HA ve/veya silan çözeltilerine 1 saat daldırılarak modifiye edilmiş ve edilmemiş demir elektrotların 0,1 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde 1 saat bekletilerek alınan SEM görüntüleri

5.3.2.2. (Si+HA)/SAM'lerinin asidik ortamdaki davranışlarının SEM ile izlenmesi

Silan türevleri ve/veya HA molekülleri ile modifiye edilmiş ve edilmemiş demir elektrot yüzeyleri 1 saat asidik ortamda bekletilerek korozyon önleyici etkilerini incelemek için SEM tekniği ile yüzey fotoğrafları çekilerek alınan görüntüler Şekil 5.22'de verilmiştir.

Şekil 5.22'de asit içerisinde bekletilerek aşınmaya maruz bırakılan Si/SAM yüzeylerine ait SEM görüntülerinin, asit içerisinde bekletilmiş kaplanmamış demir elektroda oranla daha pürüzsüz olmaları silan filmlerinin demir yüzeyinde etkin bir koruma sağladığını ortaya koymaktadır. Ayrıca HA/SAM'e ait görüntüler incelendiğinde, izlenen kısmi ancak derin aşınma görüntüsü, HA/SAM modifikasyonunun aşınmaya karşı etkisinin olmakla birlikte oldukça zayıf olduğunu göstermektedir. Tekli silan filmlerin görüntüleri ile karma filmlerin SEM görüntüleri karşılaştırıldığında HA modifikasyonunun her üç silan molekülüyle de elde edilen filmlerin de direncini azaltarak korozyon hızını arttırdığı, daha pürüzlü ve aşınmış yüzeye sebep olduğunu göstermektedir.

5.4. Demir elektrot yüzeyinin fosfonik asit türevleriyle modifikasyonu

5.4.1. Demir yüzeyinde fosfonik asit/SAM oluşumu

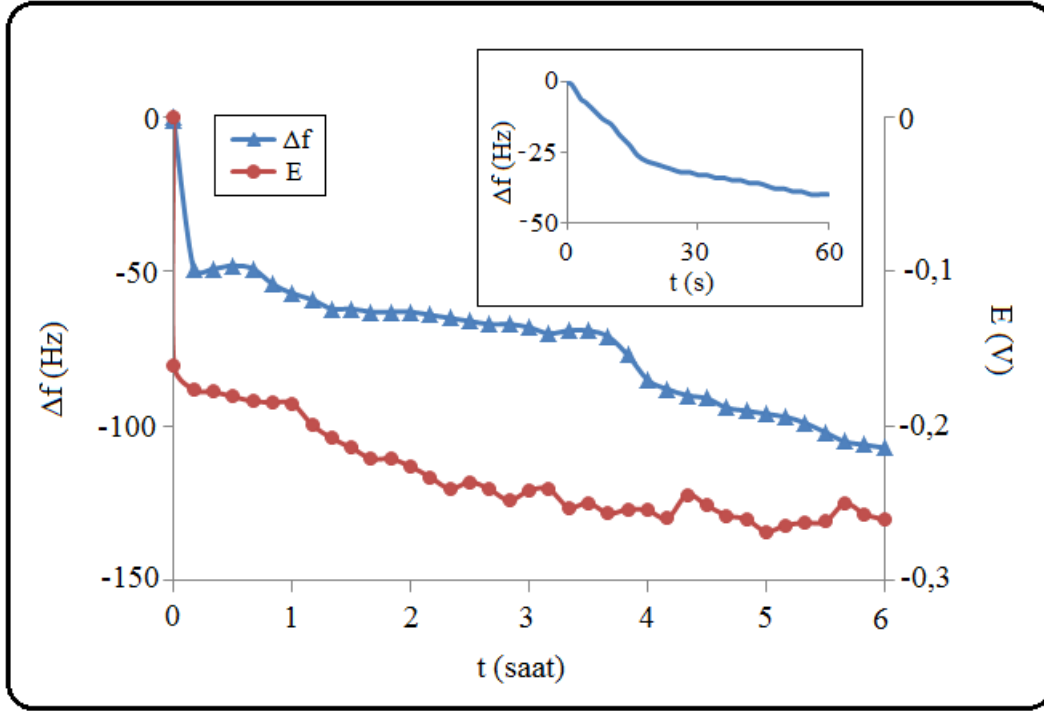
Demir yüzeyinin fonksiyonel özelliklerinin geliştirilebilmesi amacıyla üç farklı fosfonik asit - APA, UPA, HPA - molekülü ile yüzeyde fosfonik asit/SAM (PA/SAM)'leri oluşturulmuştur. Modifikasyon sürecinde molekül yapısının ve daldırma süresinin SAM yapısı özellikleri üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla EQCM, CA, SEM, EDS ve AFM yöntemlerinden yararlanılmıştır.

5.4.1.1. PA/SAM oluşumunun EQCM deneyleriyle izlenmesi

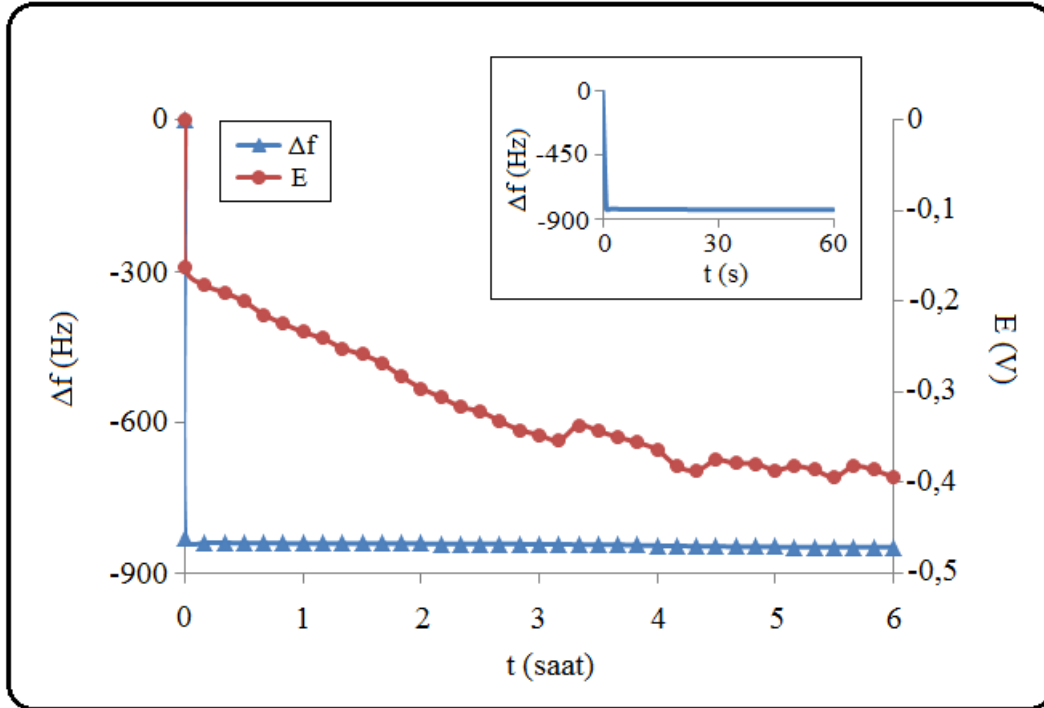
Elektrolitik demir kaplama sonucunda elde edilen Fe/QCM elektrot yüzeyi pasifleştirildikten sonra PA türevlerini içeren sulu çözeltileri içerisine daldırılarak demir yüzeyindeki PA/SAM'lerinin demir yüzeyindeki oluşumu 6 saat süreyle EQCM

yöntemiyle izlenmiştir. APA/SAM, UPA/SAM ve HPA/SAM' lerinin demir üzerinde oluşumu sırasındaki zamana karşı frekans ve potansiyel değişimleri sırasıyla Şekil 5.23, Şekil 5.24 ve Şekil 5.25'de ve bu grafiklerden elde edilen parametreler (Δf ve Δm) Çizelge 5.9'da verilmiştir.

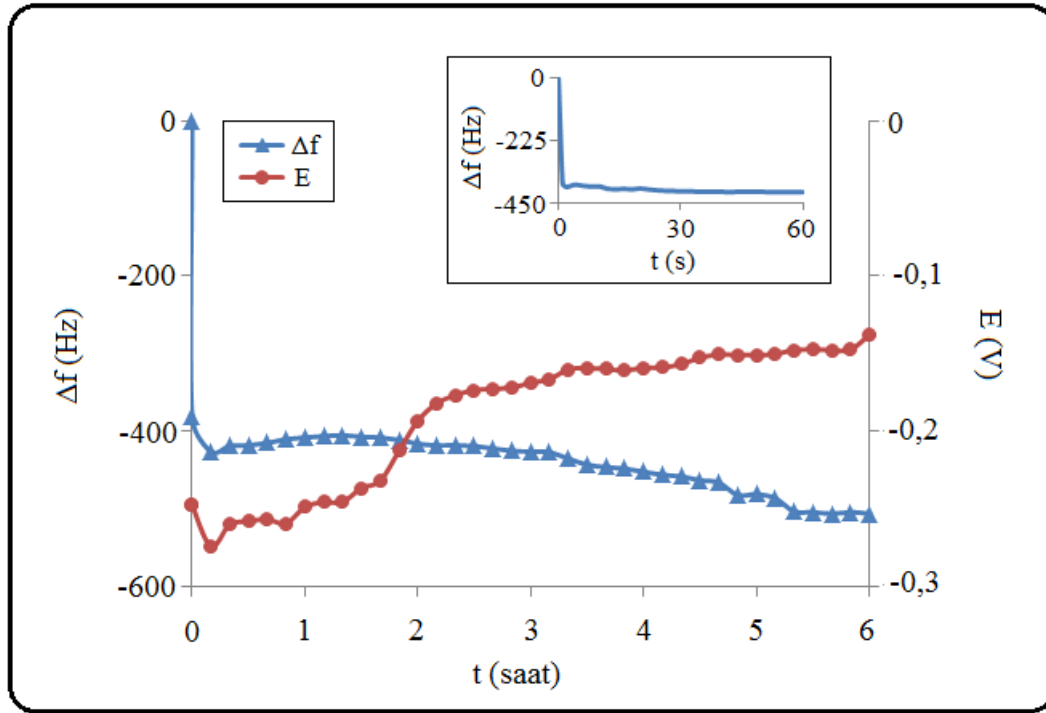
Şekil 5.23 - 5.25 ve Çizelge 5.9 incelendiğinde demir yüzeyinde PA/SAM'lerinin oluşum sürecinde frekans değerlerinin zamana bağlı olarak azaldığı görülmektedir. PA çözeltileri ile temas halinde olan Fe/QCM elektrot yüzeylerindeki frekans değişiminde görülen azalma Sauerbrey Eşitliği (Eşitlik 3.20) uyarınca elektrot yüzeyindeki kütle artışını; bir başka ifade ile her üç PA moleküllerinin elektrot yüzeyine olan adsorpsiyonunu göstermektedir (Yurt ve Aykın, 2011). Modifikasyon süresinin artışına bağlı olarak Fe/QCM elektrot yüzeyindeki kütle artışı devam etmekle birlikte söz konusu artışın zamanla yavaşladığının izlenmesi demir yüzeyindeki PA/SAM oluşumunun hızlı adsorpsiyon ve adsorplanan moleküllerin yüzeyde tekrar düzenlenmesi şeklinde gerçekleşen iki aşamalı bir süreçten oluştuğuna işaret etmektedir (Kim vd., 2001). Çizelge 5.9'da görüleceği üzere Fe/QCM elektrot yüzeyine tutunan PA moleküllerinin neden olduğu kütle değişim değerleri UPA>HPA>APA şeklinde bir sıra takip etmektedir. Modifikasyon süresi ile adsorplanan PA kütlesinin artışı ve bu değişimin her üç molekülde de farklılık göstermesi; demir yüzeyinde oluşan PA/SAM' lerinin özelliklerinin molekül yapısına ve modifikasyon süresine bağlılığını ortaya koymaktadır. Molekül yapılarında benzer fonksiyonel grubu içermelerine rağmen alkil zincirinin daha uzun olması UPA moleküllerinin adsorpsiyonu sonucunda meydana gelen kütle artışının, HPA moleküllerine kıyasla daha fazla olmasını sağlamıştır. Aynı alkil zincir uzunluğuna sahip olmakla birlikte HPA moleküllerinden farklı olarak ikinci bir fonksiyonel grup ($-NH_2$) içeren APA moleküllerinin SAM oluşumu sırasında yüzeyde daha düşük kütle artışı göstermeleri, APA moleküllerinin yüzeye hem fosfonat hem de amin grubu üzerinden adsorplanarak daha fazla yüzey alanı kaplamasının sonucu olabileceğine işaret etmektedir. Ayrıca, Şekil 5.23 - 5.25'e göre potansiyel değerlerinin zamana bağlı değişimleri incelendiğinde, her üç PA molekülü için potansiyel değerlerinin zamanla değiştiği ancak stabilize olmadığı izlenmektedir. Söz konusu potansiyel dalgalanmalara demir oksit yüzeyine adsorplanan PA moleküllerinin yüzey üzerinde tekrar düzenlenmesi ve adsorpsiyon/desorpsiyon dengesinin sürekliliği neden olmaktadır (Schreiber, 2000).



Şekil 5.23. 10^{-3} M APA çözeltisi içerisindeki Fe/QCM elektrot yüzeyindeki zamana bağlı frekans ve potansiyel değişimi



Şekil 5.24. 10^{-3} M UPA çözeltisi içerisindeki Fe/QCM elektrot yüzeyindeki zamana bağlı frekans ve potansiyel değişimi



Şekil 5.25. 10^{-3} M HPA çözeltisi içerisindeki Fe/QCM elektrot yüzeyindeki zamana bağlı frekans ve potansiyel değişimi

Çizelge 5.9. PA/SAM oluşum sürecinde Fe/QCM elektrot yüzeyindeki zamana bağlı frekans ve kütle değişim değerleri

Molekül	Daldırma süresi (saat)	Δf (Hz)	Δm (μg)
APA	1	-57	1,007
	2	-63	1,113
	4	-85	1,502
	6	-107	1,890
UPA	1	-840	14,848
	2	-841	14,860
	4	-845	14,928
	6	-848	14,988
HPA	1	-408	7,208
	2	-416	7,350
	4	-452	7,986
	6	-507	8,958

5.4.1.2. PA/SAM oluşumunun CA deneyleriyle izlenmesi

Farklı daldırma sürelerinde demir elektrot yüzeyinde hazırlanan PA/SAM'lerinin hidrofilik/hidrofobik yüzey özelliklerinin temas açısı ölçümleri ile incelenmesi amacıyla elektrot yüzeylerine saf su damlatılarak yüzey - su sistemlerinin fotoğrafları çekilmiştir. Alınan görüntüler ve temas açısı değerleri Şekil 5.26'da verilmiştir.

Elektrot Yüzeyi Daldırma Süresi(saat)	Fe/APA	Fe/UPA	Fe/HPA
-	21,85° 	21,85° 	21,85° 
1	96,81° 	107,83° 	86,07° 
2	86,74° 	103,27° 	79,56° 
4	76,32° 	87,52° 	68,35° 
6	71,35° 	87,19° 	65,67° 

Şekil 5.26. Farklı daldırma sürelerinde PA türevleriyle modifiye edilen demir elektrotların yüzeyindeki su damlası görüntüleri ve katı-sıvı arasındaki temas açısı değerleri

Şekil 5.26 modifiye edilmemiş demir elektrodun su yüzey temas açısı değeri 21,85° olduğunu; demir yüzeyinin hidrofilik özellik taşıdığını göstermektedir. Farklı daldırma sürelerinde her üç PA türevi ile SAM oluşturulmuş elektrot yüzeylerinin su temas açısının değerlerinin ise 21,85° değerinden yüksek olması PA/SAM'lerinin demir oksit yüzeyinde

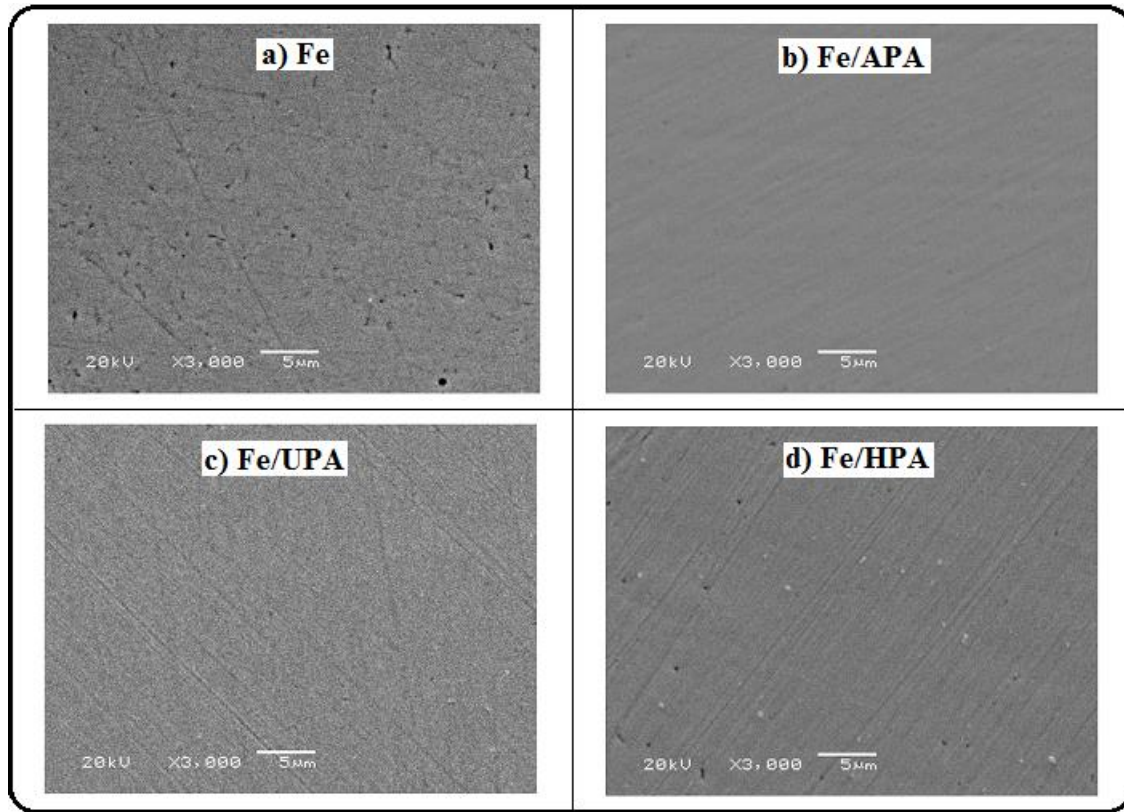
oluşturduğunu kanıtlamaktadır. 1 ve 2 saatlik daldırma süresi elde edilen UPA/SAM ve 1 saatlik daldırma süresi sonucu oluşan APA/SAM'ler için CA değerinin 90° den büyük olması Fe/APA ve Fe/UPA yüzeylerin hidrofobik karakter taşıdığını göstermektedir. Modifikasyon süresinin artması ile PA yüzey filmlerinin hidrofobik karakterlerinin azalarak su yüzey temas açısı değerlerinin düştüğü (Ersoy ve Kuntman 2008; Metoki vd., 2013) ve temas açısı ölçüm sonuçları sıralamasının UPA>APA>HPA şeklinde olduğu izlenmiştir. Bu sonuçlar, PA/SAM modifiye elektrot yüzeylerinin hidrofobik karakterlerinin PA moleküllerinin yapılarında bulunan apolar alkil zincir uzunluğu ile doğru orantılı olduğunu ortaya koymaktadır. UPA moleküllerinin yapısında diğer PA moleküllerine kıyasla alkil zinciri daha uzun olduğundan demir yüzeyinde yoğun bir film oluşturarak polar bir molekül olan su ile yüzey etkileşimi zorlaşmakta ve UPA/SAM ve su damlası arasındaki temas açısının yükselmesine neden olmaktadır. APA molekülleri ile oluşturulan SAM'lerinin temas açısı değerinin aynı alkil zincirine sahip HPA moleküllerine oranla daha yüksektir. Bu sonuç, APA moleküllerinin yapılarındaki ek adsorpsiyon merkezi olarak davranan amin grubunun katkısıyla yüzeye daha kuvvetli tutunarak modifiye yüzeyin su ile etkileşmesini engellediğini göstermektedir.

5.4.1.3. PA/SAM oluşumunun SEM-EDS deneyleriyle izlenmesi

Demir yüzeyinin 1 saat fosfonik asit çözeltilerinde bekletilmesi ile oluşturulan SAM' lerinin yüzey morfolojisinin incelenebilmesi amacıyla SEM yöntemiyle yüzeylerin fotoğrafları çekilmiş ve elde edilen görüntüler Şekil 5.27'de verilmiştir.

Yüzeyde adsorplanmış PA moleküllerinin kantitatif bilgilerinin; dolayısıyla adsorpsiyon miktarları hakkında bilgi veren EDS analizleri için PA molekülleriyle modifiye edilen demir yüzeyinin SEM tekniği ile alınan yüzey görüntüleri üzerinde analizler yapılmış ve modifiye yüzeylerdeki P, O ve N elementlerinin yüzde molar derişimleri belirlenmiş ve elde edilen bulgular Çizelge 5.10'da verilmiştir.

SEM görüntülerinde, demir yüzeyi (Şekil 5.27.a) pürüzlü ve gözenekli iken PA/SAM modifiye elektrot yüzeylerinin (Şekil 5.27.b-d) pürüzsüz ve daha az gözenekli olması, metal yüzeyinin PA molekülleriyle kaplandığını ortaya koymaktadır.



Şekil 5.27. 10^{-3} M PA çözeltilerine 1 saat daldırılarak modifiye edilmiş ve edilmemiş demir elektrot için SEM görüntüleri

Çizelge 5.10. 10^{-3} M PA çözeltilerine 1 saat daldırılarak modifiye edilmiş ve edilmemiş demir elektrot için EDS analiz sonuçları

Elektrot yüzeyi	% P	% O	% N
Fe/APA	0,155	5,169	0,591
Fe/UPA	0,984	7,475	-
Fe/HPA	0,450	10,429	-

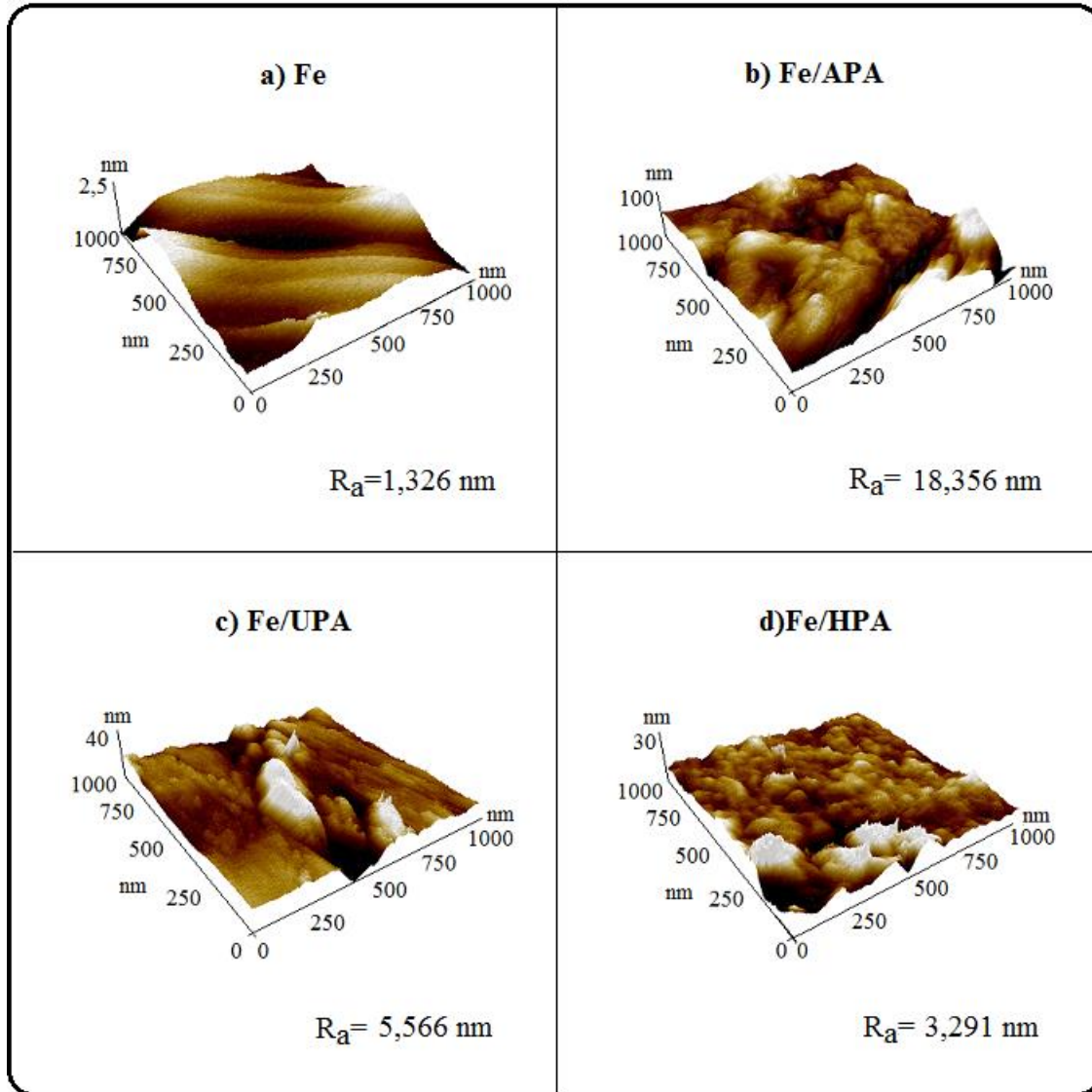
Modifiye edilmiş yüzeylerin EDS analizleri ile yüzeydeki fosfor yüzdelерinin APA, UPA ve HPA için sırasıyla 0,155, 0,984 ve 0,450 olduğu belirlenmiştir (Çizelge 5.10). Bu sonuçların EQCM yöntemiyle belirlenen yüzeydeki kütle artışı değerleriyle uyumlu olması yüzeyde PA/SAM oluşumunu doğrulamaktadır. Ayrıca modifiye elektrot yüzeylerinde tespit edilen fosfor elementinin varlığı, Fe-P kompleksinin oluştuğunu ortaya koymaktadır (Etteyeb vd., 2015; Gheonea vd., 2017). Diğer taraftan, yüzeydeki oksijen yüzdesinin ise APA < UPA < HPA sıralamasını izlemesi (Çizelge 5.10) pasifleştirilmiş demir yüzeyinde

PA ile bağlanmamış oksijen sayısının, bir başka deyişle korozyona açık yüzey alanının APA<UPA<HPA şeklinde olabileceğini göstermektedir.

5.4.1.4. PA/SAM oluşumunun AFM deneyleriyle izlenmesi

Elektrokimyasal olarak pasifleştirilen demir yüzeyi 1 saat PA çözeltilerine daldırılarak PA/SAM'leri oluşturulması ile elde edilen yüzeylerin AFM tekniği ile fotoğrafları çekilmiş ve alınan 3 boyutlu yüzey görüntüleri Şekil 5.28'de verilmiştir. Ayrıca, Şekil 5.28'de bu görüntüler üzerinden hesaplanan ortalama pürüzlülük değerleri (R_a) de bulunmaktadır.

Şekil 5.28.a'da demir yüzeyinin parlatma sırasında oluşan çizikler nedeniyle pürüzlü görülmesine rağmen homojen bir yüzey görüntüsü göze çarpmaktadır. PA molekülleri ile SAM oluşturulmuş yüzeylerinin görüntüleri (Şekil 5.28.b-d) incelendiğinde ve Şekil 5.28.a ile karşılaştırıldığında ise yüzey yapılarının oldukça farklı olduğu, ortalama pürüzlülük değerlerinin SAM yapılarında daha fazla olduğu ve maksimum ortalama pürüzlülük değerinin APA/SAM'inde iken minimum ortalama pürüzlülük değerinin HPA/SAM yapısında olduğu gözlenmektedir. Yüzey morfolojisinde meydana gelen değişiklikler ve bu değişikliklere bağlı olarak ortalama yüzey pürüzlülüğünde oluşan artış fosfonik asit SAM'lerinin demir yüzeyinde oluştuğunu ortaya koymaktadır (Karakaya vd., 2012; Lokesh vd., 2012). APA molekülleri ile aynı sayıda alkil zincirine sahip olmasına karşın HPA moleküllerinin demir yüzeyinde oluşturduğu SAM yapısının kısmen daha homojen olması SAM yüzey özellikleri üzerinde adsorpsiyon geometrisinin etkili olabileceğini düşündürmektedir. APA moleküllerinde bulunan ve fosfonat grubu yanında ek adsorpsiyon merkezi olarak davranabilecek amin grubunda adsorpsiyon sürecine katılması ile APA moleküllerinin yüzeye çok dişli olarak tutunmasına böylece yüzey pürüzlülüğünde bir artış göstereceğine işaret edebilir. Bunun yanında, benzer fonksiyonel kısma sahip olan UPA ve HPA moleküllerinin oluşturduğu SAM yapıları kıyaslandığında, UPA/SAM yapısının pürüzlülük değerinin daha yüksek olduğu alkil zincir uzunluğu ile ilişkili olup, zincir uzunluğunun artması ile yüzeydeki düzensizliğinin dolayısıyla da pürüzlülüğün artacağını ortaya koymaktadır.



Şekil 5.28. 10^{-3} M PA çözeltilerine 1 saat daldırılarak modifiye edilmiş ve edilmemiş demir elektrot için AFM görüntüleri ve ortalama pürüzlülük değerleri

5.4.2. Demir elektrot yüzeyinde oluşturulan PA/SAM'lerinin asidik ortamdaki davranışlarının incelenmesi

PA türevleri ile demir yüzeyine oluşturulan PA/SAM'lerin 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde kararlılıkları ve demir yüzeyini koruma etkinlikleri elektrokimyasal yöntemlerle (EQCM, PP) ve yüzey analizi (SEM) ile incelenmiştir.

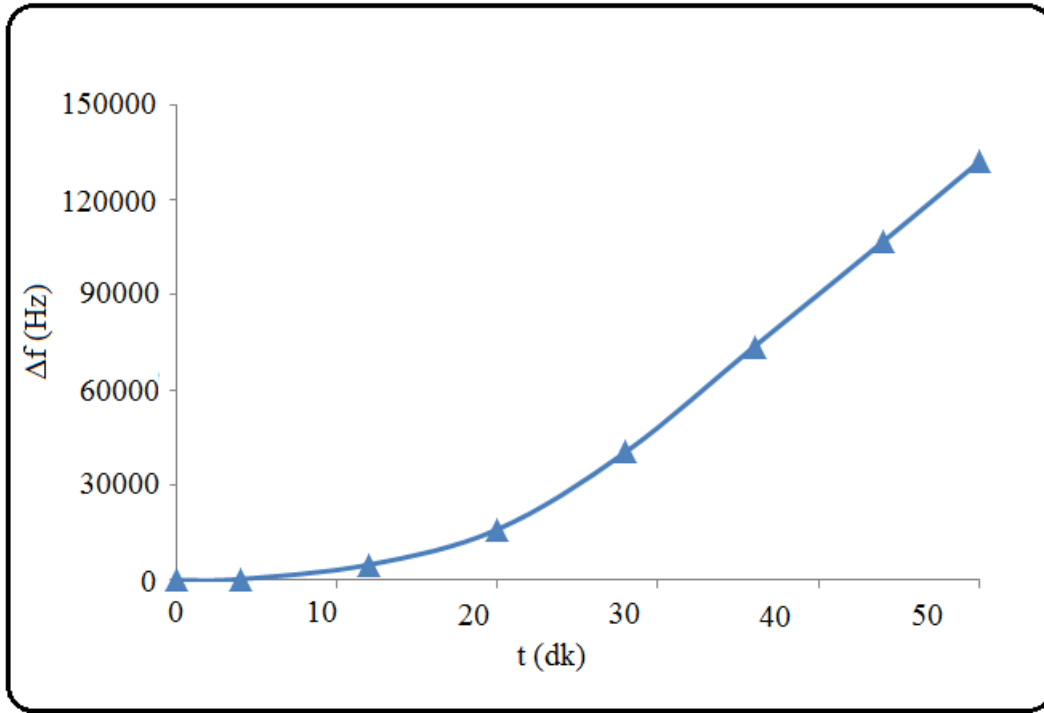
5.4.2.1. PA/SAM'lerinin asidik ortamdaki davranışlarının EQCM ile izlenmesi

Demir yüzeyinde farklı daldırma sürelerinde oluşturulan PA/SAM'lerinin asidik ortamdaki davranışlarının incelenmesi için modifiye elektrotlar 0,1 M H₂SO₄ içerisinde 50 dakika bekletilmiş ve bu süreçteki frekans değişimi EQCM ile izlenmiştir. Şekil 2.29'da modifiye edilmemiş; Şekil 5.30, Şekil 5.31 ve Şekil 5.32'de sırasıyla APA, UPA ve HPA molekülleri ile modifiye edilen demir yüzeyinin asidik ortamdaki zamana bağlı olarak frekans değişimleri ve Çizelge 5.11'de ise EQCM deneyleri sonucunda elde edilen parametreler ile birlikte hesaplanan IE değerleri (Eşitlik 5.7) topluca verilmiştir.

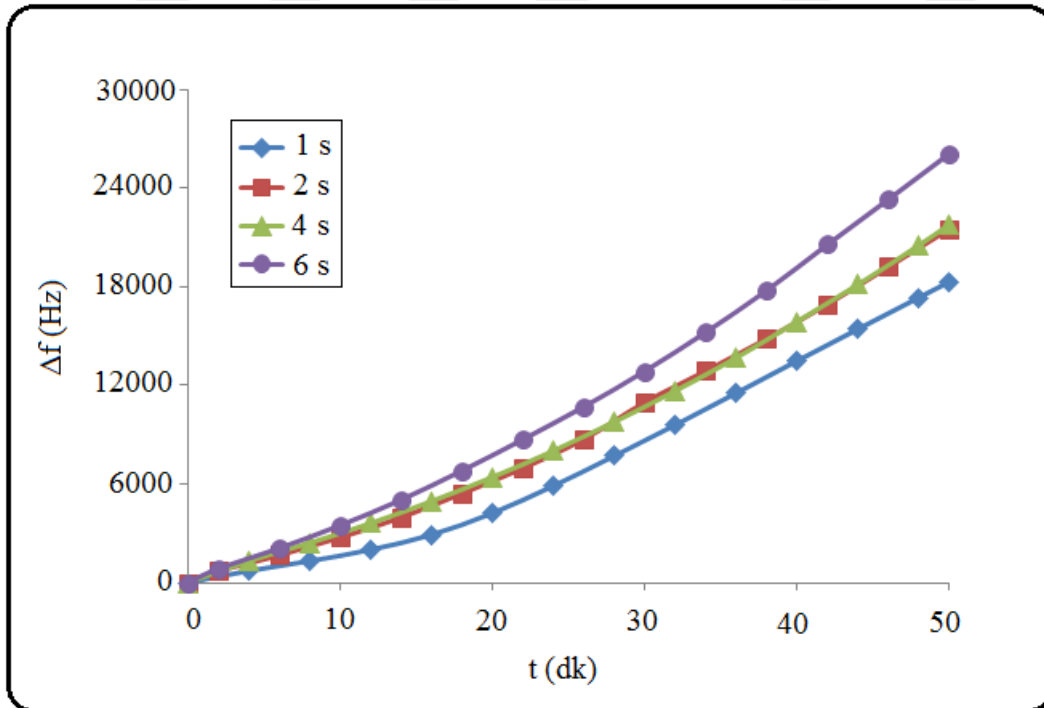
$$\%IE = \frac{(\Delta m_{Fe}) - (\Delta m_{Fe/SAM})}{(\Delta m_{Fe/SAM})} \times 100 \quad (5.7)$$

Eşitlik 5.7'de Δm_{Fe} ve $\Delta m_{Fe/SAM}$ asidik ortamda sırasıyla Fe/QCM ve SAM oluşturulmuş Fe/QCM elektrot yüzeyindeki kütle değişimini göstermektedir.

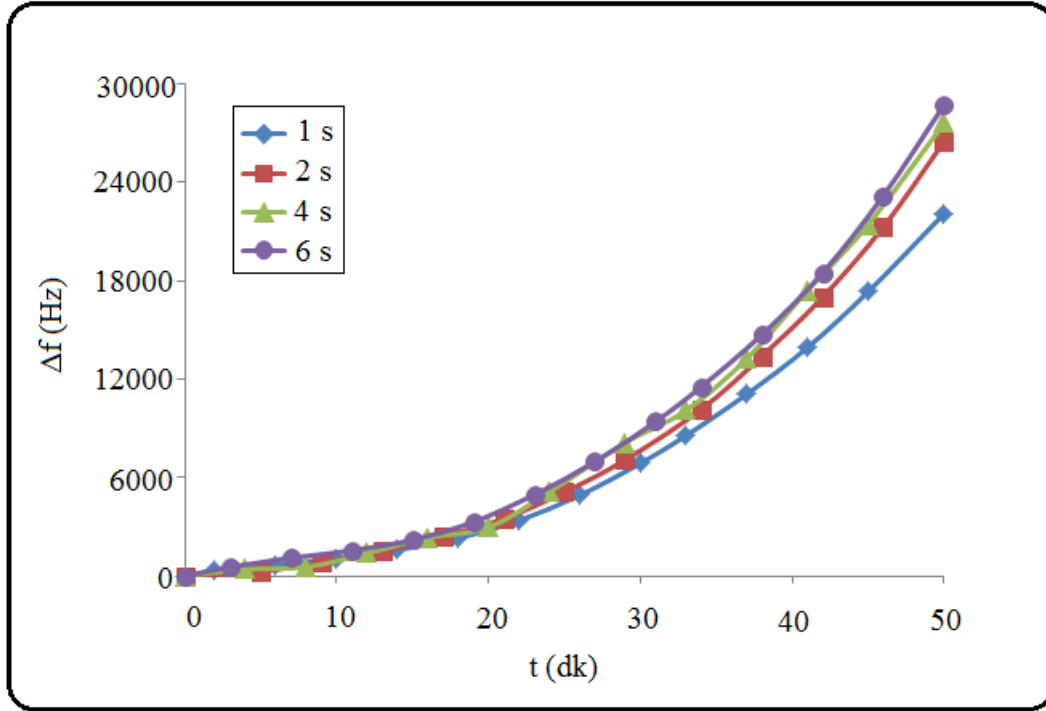
Şekil 5.29-5.32 ve Çizelge 5.11'de korozi ortamda elektrot yüzeyinin çözünmesine bağlı olarak zamanla frekans değerlerinin arttığı görülmektedir. Modifiye edilmemiş Fe/QCM elektrodun asidik çözeltideki korozyonu nedeniyle oluşan kütle kaybının hızlı olması nedeniyle frekans değişimi yaklaşık 20 dakika sonunda oldukça hızlı şekilde yükselmektedir (Şekil 5.29). Fe/QCM elektrotların fosfonik asit molekülleri ile modifiye edilmesinin asidik ortamda korozyon hızını belirgin ölçüde azalttığı ve maksimum korumaya 1 saatlik daldırma süresinde ulaşıldığı Şekil 5.30 - 5.32'de izlenmiştir. Maksimum korozyon direncinin 1 saatte elde edilmesi ve direncin daldırma süresi arttıkça azalması; modifikasyon süresinin artması ile SAM filmlerinin direncinin ve film kararlılığının azaldığına işaret etmektedir. Bu etki organik moleküllerin aktif uçlarının metal yüzeyine adsorpsiyonu ve kendiliğinden düzenlenmesinden oluşan iki aşamalı sürecin yüzeyde düzenlenme (re-organizasyon) aşamasında hidrofobik uçlar arasındaki itme kuvvetleri nedeniyle filmde gözenek oluşumu ve/veya moleküllerin desorpsiyonunun sonucudur.



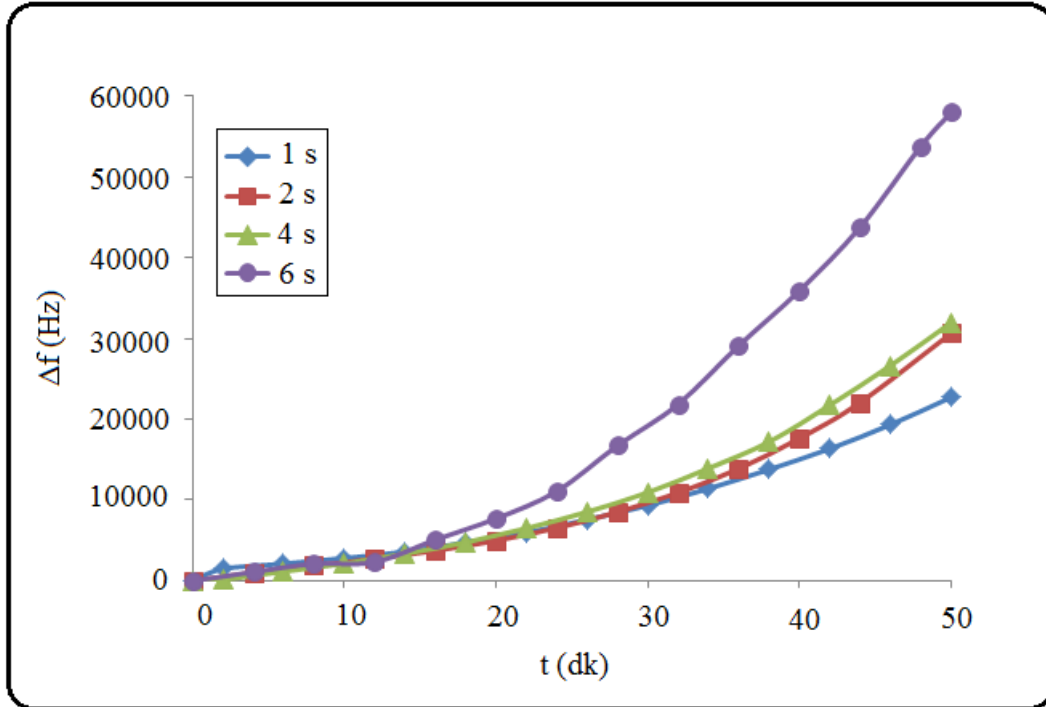
Şekil 5.29. 0,1 M H_2SO_4 içerisinde Fe/QCM elektrot yüzeyindeki zamana bağlı frekans değişimi



Şekil 5.30. 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı daldırma süreleri ile APA molekülleriyle modifiye edilen Fe/QCM elektrot yüzeylerindeki zamana bağlı frekans değişimleri



Şekil 5.31. 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı daldırma süreleri ile UPA molekülleriyle modifiye edilen Fe/QCM elektrot yüzeylerindeki zamana bağlı frekans değişimleri



Şekil 5.32. 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı daldırma süreleri ile HPA molekülleriyle modifiye edilen Fe/QCM elektrot yüzeylerindeki zamana bağlı frekans değişimleri

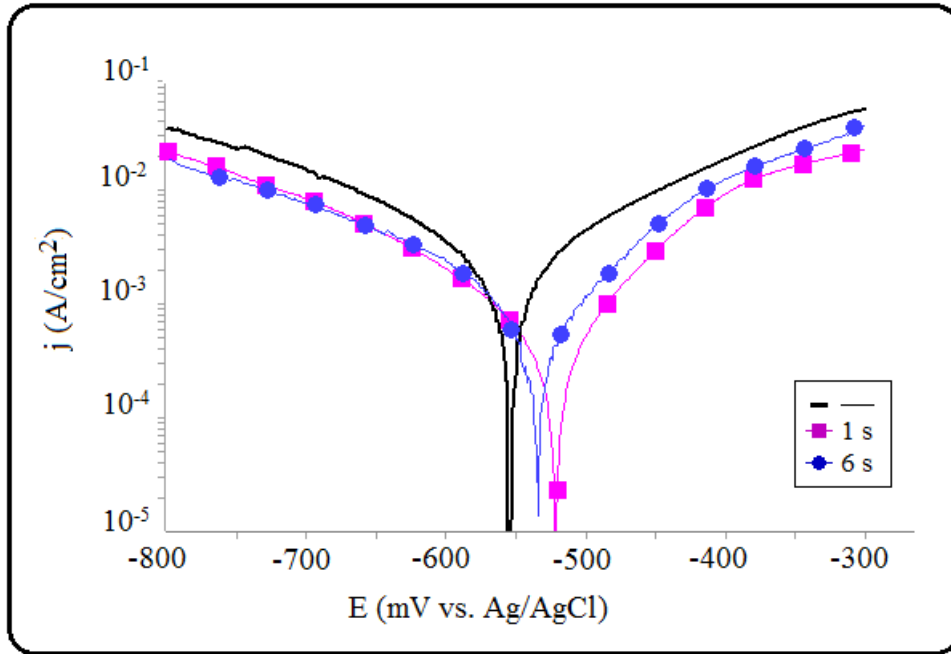
Çizelge 5.11. 0,1 M H₂SO₄ çözeltisinde PA molekülleriyle farklı daldırma sürelerinde modifiye edilmiş ve edilmemiş demir elektrotlar ile elde edilen EQCM parametreleri

Elektrot yüzeyi	Daldırma süresi (saat)	Δf (Hz)	Δm (μg)	% IE
Fe	-	131918	-2330,710	-
Fe/APA	1	18295	-323,233	86,13
	2	21509	-380,018	83,70
	4	21783	-384,859	83,49
	6	26088	-460,919	80,22
Fe/UPA	1	22084	-390,177	83,26
	2	26482	-467,880	79,93
	4	27589	-487,438	79,09
	6	28710	-507,244	78,24
Fe/HPA	1	22714	-401,838	82,76
	2	30648	-541,484	76,77
	4	31957	-564,611	75,78
	6	57965	-1024,120	56,06

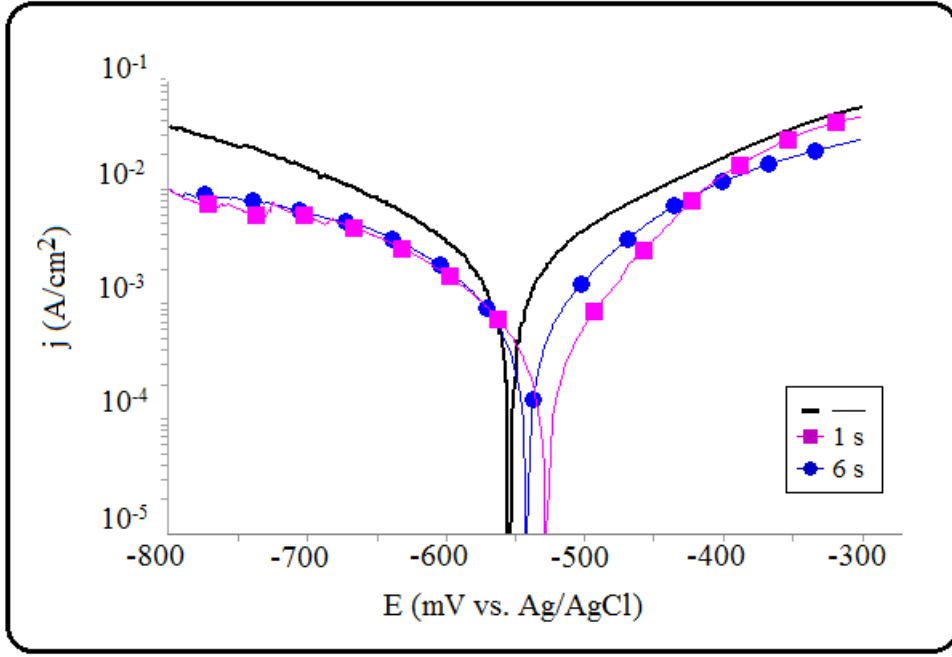
PA/SAM oluşumu sırasında APA moleküllerinin elektrot yüzeyine UPA ve HPA moleküllerinden daha az kaplanmasına rağmen; APA/SAM modifikasyonunun demirin korozyon direncine katkısı UPA ve HPA ile modifikasyondan fazladır. Bu etki, yüzeye kütleye daha az APA adsorplanmasına rağmen; moleküllerin aynı anda hem oksijen hem de azot atomu üzerinden adsorpsiyonunun sonucu olarak yüzeyde kaplayacağı alanla ve/veya oluşan Fe-PA kompleksinin kararlılığı ile ilişkili olarak açıklanabilir. UPA moleküllerinin koruyucu etkisinin ve HPA moleküllerinden fazla olması ise UPA moleküllerinin yapısındaki hidrofobik alkil zincir uzunluğunun HPA moleküllerinden fazla olması nedeniyle UPA/SAM' in daha yoğun bir hidrofobik tabaka oluşturduğunu ve SAM koruyuculuğunun zincir uzunluğu ile arttığını göstermektedir.

5.4.2.2. PA/SAM'lerinin asidik ortamdaki davranışlarının PP ile izlenmesi

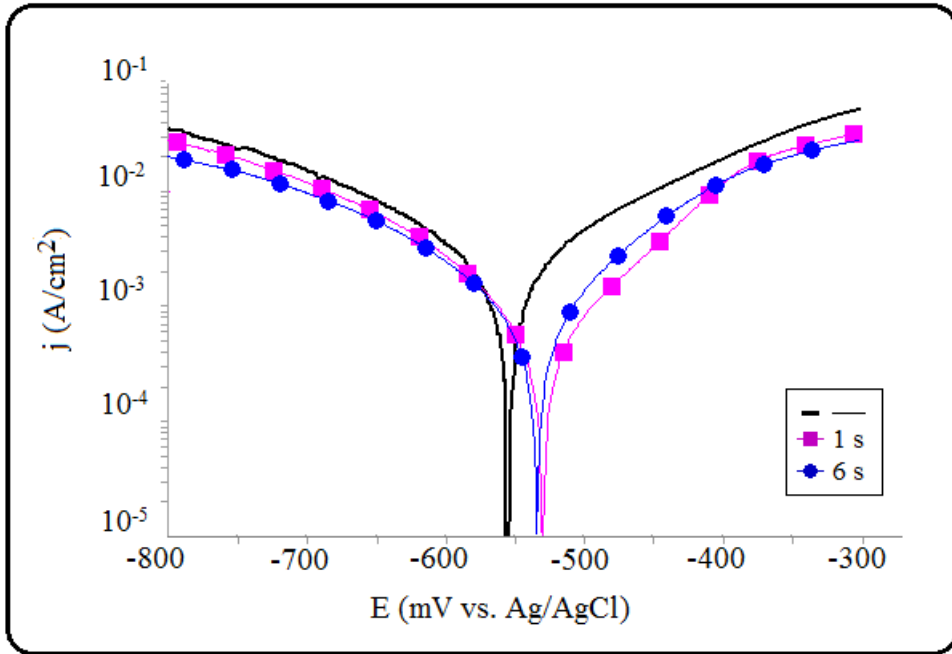
Farklı daldırma süreleri ile demir yüzeyinde hazırlanan PA/SAM'lerinin 0,1 M H_2SO_4 çözeltisindeki davranışlarını incelemek için potansiyodinamik polarizasyon çalışmaları yapılmış ve elde edilen polarizasyon eğrileri sırasıyla Şekil 5.33, Şekil 5.34 ve Şekil 5.35'de verilmiştir. Ancak, şekillerde karmaşayı önlemek amacıyla sadece fosfonik asit çözeltisinde 1 ve 6 saat bekletilerek hazırlanan PA/SAM'lerinin polarizasyon eğrileri verilmiştir. Polarizasyon eğrilerinden Tafel ekstrapolasyon yöntemiyle korozyon potansiyeli, E_{kor} , β_a , β_c ve j_{corr} değerleri saptanmış, j_{corr} değerlerinden ise koruma etkinliği, %IE, değerleri (Eşitlik 5.6) hesaplanmıştır. Polarizasyon eğrilerinden elde edilen tüm polarizasyon parametreleri Çizelge 5.12'de toplu olarak verilmiştir.



Şekil 5.33. 0,1 M H_2SO_4 çözeltisi içerisindeki modifiye edilmemiş 1 ve 6 saat süreyle 10^{-3} M APA molekülleri ile modifiye edilmiş demir elektrotla elde edilen PP eğrileri



Şekil 5.34. 0,1 M H_2SO_4 çözeltisi içerisindeki modifiye edilmemiş 1 ve 6 saat süreyle 10^{-3} M UPA molekülleri ile modifiye edilmiş demir elektrotla elde edilen PP eğrileri



Şekil 5.35. 0,1 M H_2SO_4 çözeltisi içerisindeki modifiye edilmemiş 1 ve 6 saat süreyle 10^{-3} M HPA molekülleri ile modifiye edilmiş demir elektrotla elde edilen PP eğrileri

Çizelge 5.12. 0,1 M H₂SO₄ çözeltisinde PA molekülleriyle farklı daldırma sürelerinde modifiye edilmiş ve edilmemiş demir elektrotlar ile elde edilen PP parametreleri

Elektrot yüzeyi	Daldırma süresi (saat)	E _{corr} (mV)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	j _{corr} (mA/cm ²)	% IE
Fe	-	-555,0	161,90	-171,74	2263,00	-
Fe/APA	1	-521,9	87,33	-118,33	440,00	80,56
	2	-524,0	79,67	-116,67	660,00	70,84
	4	-533,8	92,86	-116,67	750,00	66,86
	6	-534,0	88,70	-160,24	800,00	64,65
Fe/UPA	1	-542,0	100,00	-128,57	666,67	70,54
	2	-535,2	116,67	-171,43	686,21	69,68
	4	-538,9	115,82	-132,85	760,00	66,42
	6	-528,0	86,86	-197,73	770,00	65,97
Fe/HPA	1	-529,8	102,38	-119,22	675,00	70,02
	2	-542,0	102,19	-132,85	700,00	69,07
	4	-531,0	107,14	-174,69	775,00	65,75
	6	-532,0	102,72	-138,53	820,00	63,76

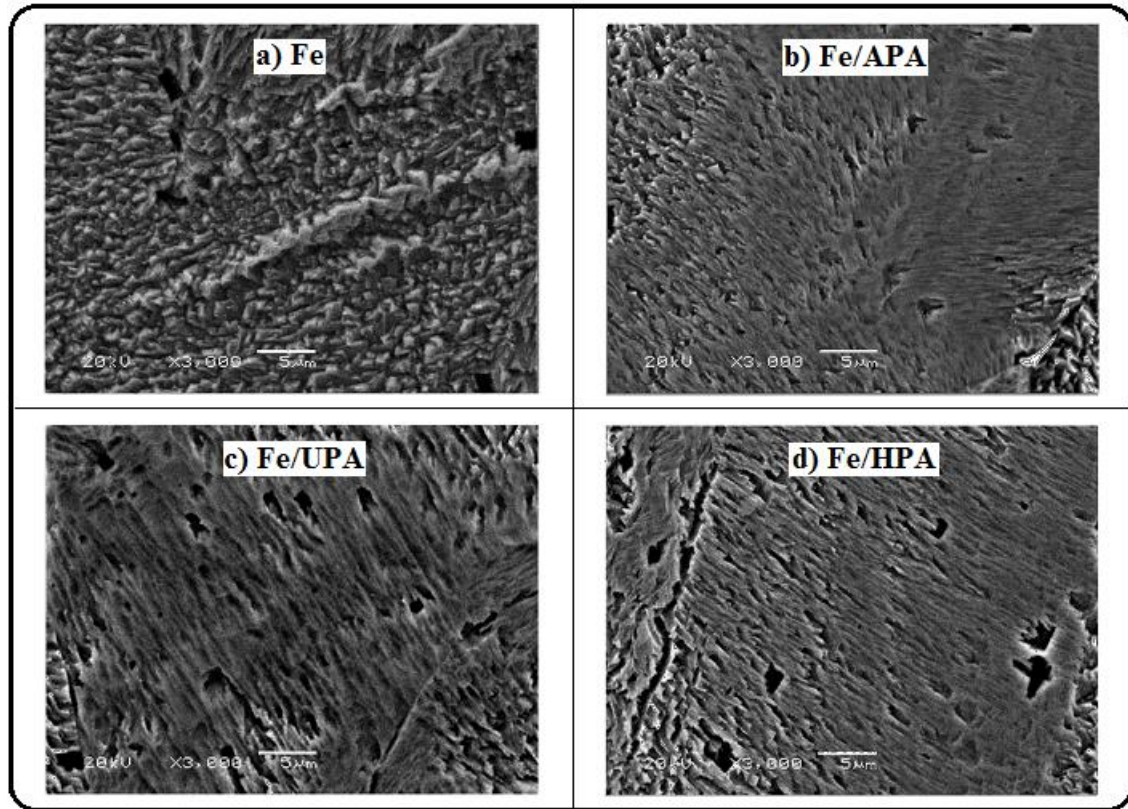
Şekil 5.33-5.35 ve Çizelge 5.12'ye göre, demir yüzeyi ile kıyaslandığında her üç PA/SAM'lerinin oluşturulduğu yüzeylerde; korozyon akım yoğunluklarının düştüğü, ancak bu etkinin modifikasyon süresi ile azaldığı görülmektedir. PA/SAM'lerinin aynı anda hem anodik hem de katodik akım yoğunluklarını düşürmesi PA moleküllerinin koroziv ortamda anodik reaksiyonda demirin çözünmesini ve katodik reaksiyonda ise hidrojen çıkışını engelleyerek karma inhibitör olarak davrandığını göstermektedir (Banu ve Rjendran, 2015). Ayrıca, PA/SAM'lerinin korozyon potansiyellerinin daha pozitif yöne kaydırması PA/SAM'lerinin karma etkisine rağmen, PA moleküllerinin ağırlıklı olarak anodik reaksiyonun baskılanmasında etkin olduğunu ortaya koymaktadır (Zhou vd., 2007).

PA/SAM'lerinin koruma etkinliği değerleri incelendiğinde; EQCM ile elde edilen sonuçlar ile uyumlu olarak asidik ortamda APA>UPA>HPA şeklinde bir sıralamasını izlediği saptanmıştır. Bu sonuçlar fosfonik asit SAM'lerinin pasifleştirilmiş demir

yüzeyinde oluşumunu ve bariyer etkisi ile korozif iyonların demir yüzeyine ulaşmasını engellediğini kanıtlamaktadır.

5.4.2.3. PA/SAM'lerinin asidik ortamdaki davranışlarının SEM ile izlenmesi

1 saatlik daldırma süresi ile pasifleştirilmiş demir yüzeyine oluşturulan PA/SAM'lerinin 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde korozyon önleyici etkilerini incelemek amacıyla PA/SAM oluşturulmuş yüzeyler 1 saat asidik çözeltiye daldırılmasının ardından SEM yüzey analizleri gerçekleştirilmiş ve alınan yüzeylerinin görüntüleri Şekil 5.36'da verilmiştir.



Şekil 5.36. 10^{-3} M PA çözeltilerine 1 saat daldırılarak modifiye edilmiş ve edilmemiş demir elektrotların 0,1 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde 1 saat bekletilerek alınan SEM görüntüleri

Şekil 5.36.a'da asidik ortama maruz bırakılan demir elektrot yüzeyin çok fazla aşınmaya uğradığı görülmektedir. Buna rağmen PA/SAM'lerinin oluşturulduğu yüzeylerin daha az aşınması demir yüzeyinde koruyucu bir PA/SAM yapısının oluştuğunu ortaya

koymaktadır. APA molekülleriyle modifiye edilen demir elektrot yüzeyinin asidik ortamda daha az korozyona uğraması (Şekil 5.36.b) demir yüzeyini UPA ve HPA moleküllerine (Şekil 5.36.c-d) göre daha iyi koruduğunu göstermektedir.

5.4.3. PA/SAM oluşumu ve kararlılığı üzerine molekül yapısının etkisinin kuantum kimyasal hesaplamalar ile incelenmesi

Fosfonik asit türevleri ile yapılan deneysel çalışmalar sonucunda demir yüzeyine oluşturulan PA/SAM'lerinin özelliklerinin molekül yapısına ve daldırma süresine bağlı olarak değiştiği tespit edilmiştir. Moleküler yapı ve metal arasındaki ilişkinin ve adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılmasında deneysel çalışmalarla birlikte kuantum kimyasal hesaplamalarında yapıldığı Bölüm 5.2.3'te tartışılmıştır. Bu amaç doğrultusunda her üç fosfonik asit türevi için sıvı fazda MP2/LAN2DZ yöntemi kullanılarak kuantum kimyasal hesaplamalar yapılmıştır. Kuantum kimyasal hesaplamalar sonucunda elde edilen parametrelerden E_H , E_L ve $E_L - E_H$, ve EQCM yöntemi ile elde edilen % IE değerleri Çizelge 5.13'te; % IE değerlerine karşı çizilen sırasıyla E_H , E_L ve $E_L - E_H$ grafikleri ise Şekil 5.37'de; HOMO-LUMO orbital yoğunlukları Şekil 5.38'de; dipol moment değerleri Çizelge 5.14'te ve adsorpsiyon merkezi olarak düşünülen atomların (P, O, N) Mullikan yük yoğunlukları (q) Çizelge 5.15'te verilmiştir.

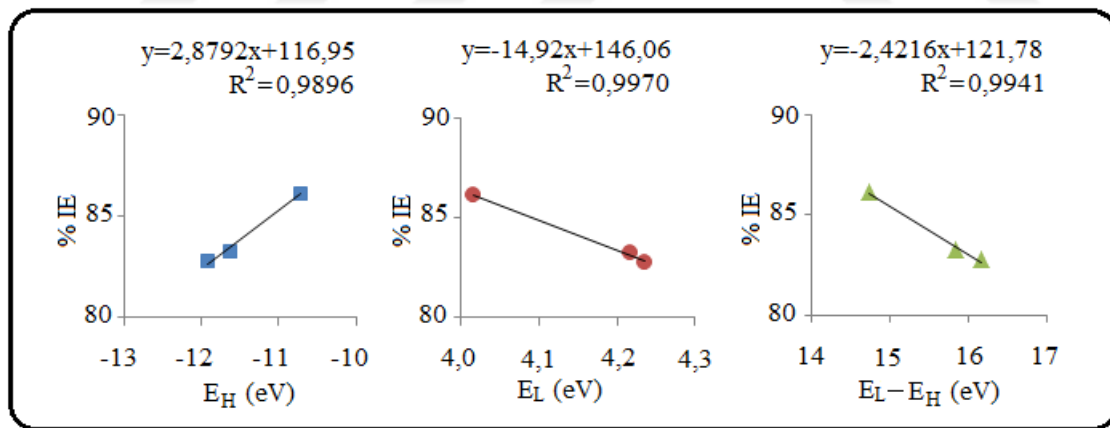
Şekil 5.37 ve Çizelge 5.13'te görüldüğü gibi E_H değerlerinin yükselmesi ile koruma etkinliği artmasına rağmen E_L ve $E_L - E_H$ değerlerinin düşmesi koruma etkinliği değerleri artmaktadır. Bu ilişkiler ile fosfonik asit moleküllerinin demir yüzeyine adsorpsiyonun kimyasal mekanizma üzerinden yürüyebileceğini ve fosfonik asit molekülleri ile metal yüzeyi arasında koordine kovalent bağlar kurularak kararlı PA/SAM yapılarının oluşumunun söz konusu olduğu söylenebilir. Diğer taraftan, PA molekülleri için hesaplanan toplam dipol moment değerleri ve koruma etkinliği değerleri arasında doğrusal bir ilişki bulunmamakla birlikte; organik moleküllerin adsorpsiyon geometrisi hakkında bilgi veren üç boyutlu dipol moment değerleri (Çizelge 5.14) incelendiğinde HPA molekülü için Y bileşeninin, UPA molekülleri için X bileşeninin ve APA molekülü için X, Y ve Z olmak üzere üç bileşenin de negatif değere sahip olduğu görülmektedir. Bu veriler, demir yüzeyine HPA moleküllerinin dikey, UPA moleküllerinin yatay adsorpsiyonuna

karşın ve APA moleküllerinin ise üç farklı geometride yönlendirilerek adsorplanabileceğine işaret etmektedir.

Şekil 5.38'e göre üç her PA molekülü için de HOMO-LUMO orbital yoğunluklarının moleküllerin $-PO(OH)_2$ kısmında bulunması HOMO-LUMO orbitallerinin PA moleküllerinin fonksiyonel baş kısmında yoğunlaştığının dolayısıyla adsorpsiyon merkezlerinin bu bölgelerde daha aktif olduğunun bir göstergesidir (Ayukayeva vd., 2019; Shahabi vd., 2019).

Çizelge 5.13. PA moleküllerinin MP2/LAZL2DZ yöntemi kullanılarak elde edilen teorik kuantum kimyasal parametreleri

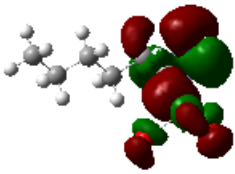
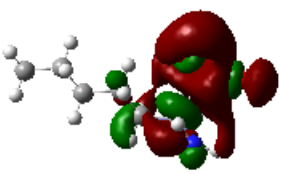
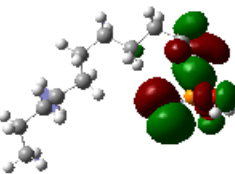
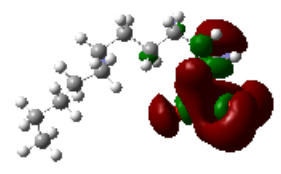
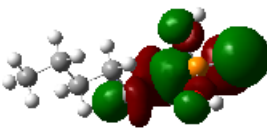
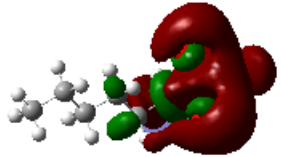
Molekül	E_H (eV)	E_L (eV)	E_L-E_H (eV)	% IE
APA	-10,7207	4,015858	14,736606	86,13
UPA	-11,6282	4,215862	15,844110	83,26
HPA	-11,9273	4,235999	16,163299	82,76



Şekil 5.37. PA molekülleri ve olası hidroliz ürünleri için yüzde koruma etkinliğine karşı E_H , E_L ve E_L-E_H grafikleri

Çizelge 5.14. PA moleküllerinin MP2/LAZL2DZ yöntemi kullanılarak elde edilen dipol moment değerleri

Molekül	μ (D)				% IE
	Toplam	X	Y	Z	
APA	6,1303	-6,0822	-0,4343	-0,6316	86,13
UPA	6,9166	-6,0541	3,2754	0,6770	83,26
HPA	3,2871	3,2176	-0,4098	0,5329	82,76

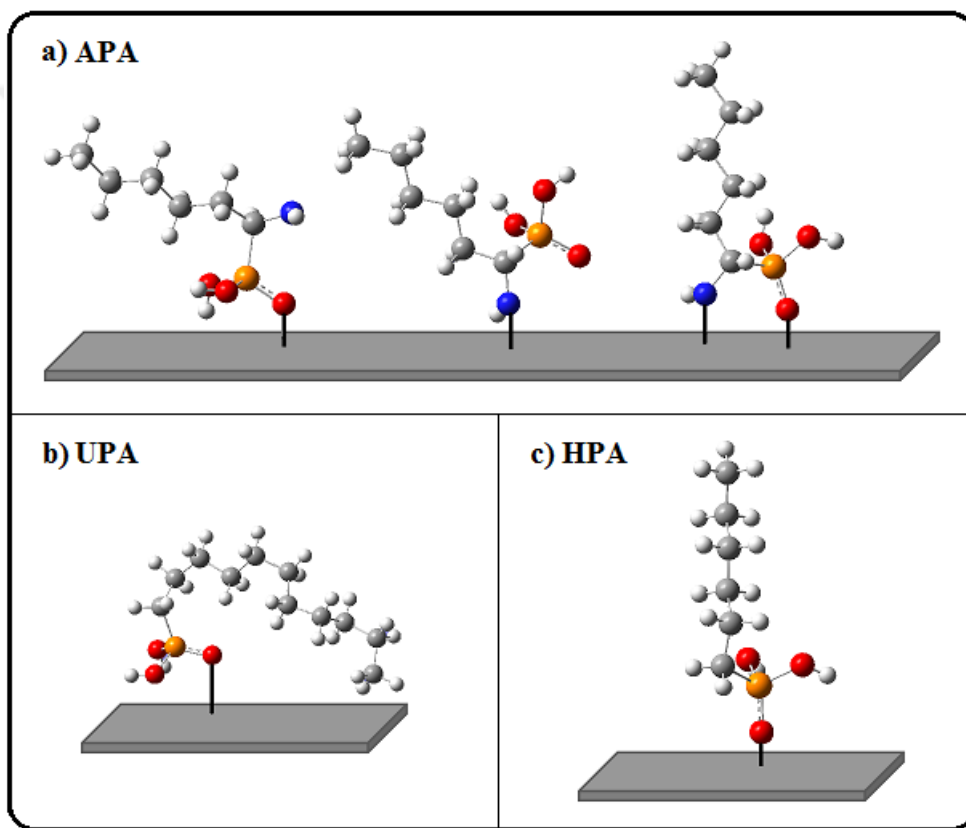
Molekül	HOMO	LUMO
APA		
UPA		
HPA		

Şekil 5.38. PA molekülleri için sınır moleküler orbital yoğunluk dağılımı

Çizelge 5.15. PA moleküllerinin MP2/LAZL2DZ yöntemi kullanılarak elde edilen Mullikan yük dağılımları

Molekül	P	O ₁	O ₂	O ₃	N	% IE
APA	1,698	-0,947	-0,913	-0,917	-0,756	86,13
UPA	1,721	-0,935	-0,909	-0,912	-	83,26
HPA	1,713	-0,944	-0,906	-0,915	-	82,76

Aktif adsorpsiyon merkezi olarak davranabileceği düşünülen atomların Mullikan yük yoğunluklarının verildiği Çizelge 5.15 incelendiğinde koruma etkinliği ile 2 numaralı oksijen atomları üzerindeki negatif yük yoğunluğunun artış göstermesi fiziksel adsorpsiyonun da adsorpsiyon mekanizmasına katkı sağladığını ortaya koymaktadır. Bu sonuç, APA, UPA ve HPA moleküllerinin demir metali yüzeyine fosfat grubundaki oksijen atomları ile adsorplandığını ve ek olarak APA molekülünde bulunan azot atomlarının negatif yüklü olması metal yüzeyi ile etkileşerek ek adsorpsiyon merkezi olarak davranmasına neden olup ve filmin kararlılığını arttırdığını göstermektedir.



Şekil 5.39. PA moleküllerinin adsorpsiyonunun şematik gösterimi

Yüzey modifikasyonu sürecinde adsorpsiyon ve reorganizasyon aşamalarında moleküllerin adsorpsiyon geometrileri ve yüzeyde yönlenmeleri; SAM özelliklerini belirleyen önemli parametrelerdir. Bu nedenle, PA moleküllerinin adsorpsiyon sürecinde yüzey yönlenmelerinin incelenmesi amacıyla APA, HPA ve UPA moleküllerinin yapılarında bulunan R-P=O bileşenleri arasındaki dihedral açılar hesaplanmış ve elde

edilen değerlerin sırasıyla 156,27°, 161,46° ve 59,74° olduğu belirlenmiştir. Söz konusu dihedral açılara sahip PA moleküllerinin olası adsorpsiyon geometrileri Şekil 5.39’de verilmektedir. Dihedral açı değerleri ve Şekil 5.39 göz önüne alındığında UPA molekülünün yüzeyde yatay yönlendirme ihtimalinin HPA molekülünün ise yüzeyde dikey yönlendirme ihtimalinin olduğu sonucuna varılabilir. Ancak, APA molekülünde N atomlarının varlığı ve ek adsorpsiyon merkezi olarak davranabilecek olması nedeniyle N-C-P=O arasındaki dihedral açı hesaplanmış ve 31,39° olarak bulunmuştur. İki farklı sübsitütent grubu içeren APA moleküllerinin P ve/veya N atomu üzerinden adsorplanma olasılığı yüzeye farklı geometrilerde yönelebileceğini düşündürmektedir.

5.5. Demir elektrot yüzeyinin (fosfonik asit + hekzil amin) türevleriyle modifikasyonu

5.5.1. Demir yüzeyinde (fosfonik asit + hekzil amin)/SAM oluşumu

Farklı daldırma sürelerinde demir elektrot yüzeylerinde hazırlanan PA/SAM’lerinin demir yüzeyinin, hidrofilik karakterini azalttığı ve asidik ortamda korozyon direncini yükselttiği ve 1 saatlik daldırma süresi ile hazırlanan APA/SAM’inin % 86 maksimum koruma etkinliğine sahip olduğu belirlenmiştir. PA/SAM yapılarının aşındırıcı ortamda koruma etkinliklerinin artırılabilmesi amacıyla PA ve HA molekülleri ile demir yüzeyinde (fosfonik asit + hekzil amin)/SAM -(PA+HA/SAM)-’leri oluşturulmuştur. HA/SAM’lerinin hazırlanması için demir elektrot yüzeyleri HA çözeltisine ve PA/SAM ve (PA+HA)/SAM’lerinin hazırlanması için ise pasifleştirilmiş demir elektrot yüzeyleri PA ve (PA+HA) çözeltilerine (pH=7) 1 saat daldırılmıştır. PA ve/veya HA molekülleriyle demir elektrot yüzeylerine hazırlanan SAM’lerin özellikleri EQCM, CA, SEM ve EDS yöntemleri ile araştırılmıştır.

5.5.1.1. (PA+HA)/SAM oluşumunun EQCM deneyleriyle izlenmesi

PA ve HA molekülleriyle Fe/QCM elektrot yüzeylerine hazırlanan tekli ve karma SAM’lerin oluşumu EQCM yöntemi ile takip edilmiştir. APA/SAM, HA/SAM ve (APA+HA)/SAM; UPA/SAM, HA/SAM ve (UPA+HA)/SAM; HPA/SAM, HA/SAM ve (HPA+HA)/SAM’lerinin oluşum sürecinin zamana bağlı frekans değişimleri sırasıyla Şekil

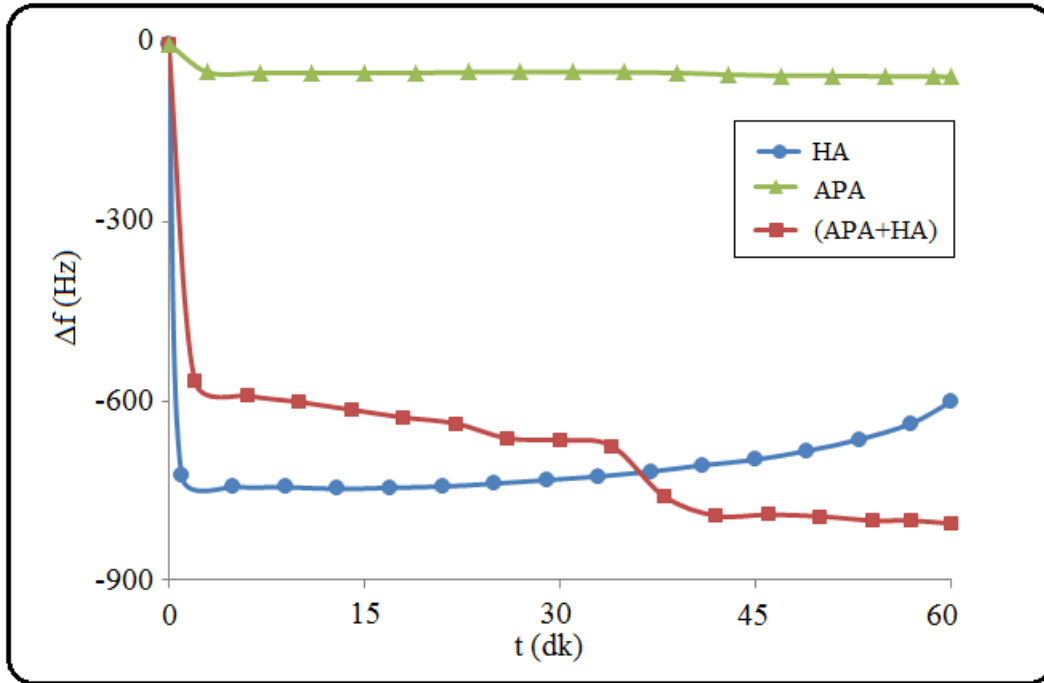
5.40, 5.42 ve 5.44’de, potansiyel değişimleri sırasıyla Şekil 5.41, 5.43 ve 5.45’te ve Şekil 5.40-5.45’de bulunan grafiklerden elde edilen EQCM parametreleri (Δf ve Δm) ise Çizelge 5.16’da toplu olarak verilmiştir.

Şekil 5.40-5.45 ve Çizelge 5.16’da görüleceği üzere HA/SAM oluşumu sırasında ise ilk birkaç dakikada Fe/QCM elektrot yüzeyinde frekans değişimin azaldığının izlenmesi demir yüzeyine HA moleküllerinin adsorpsiyonu ortaya koymaktadır. Ancak, yaklaşık 30 dakika sonra gözlenen frekans değişimi yüzey düzenlenmeleri sırasında izlenen adsorpsiyon/desorpsiyon süreci ile ilişkilendirilebilir.

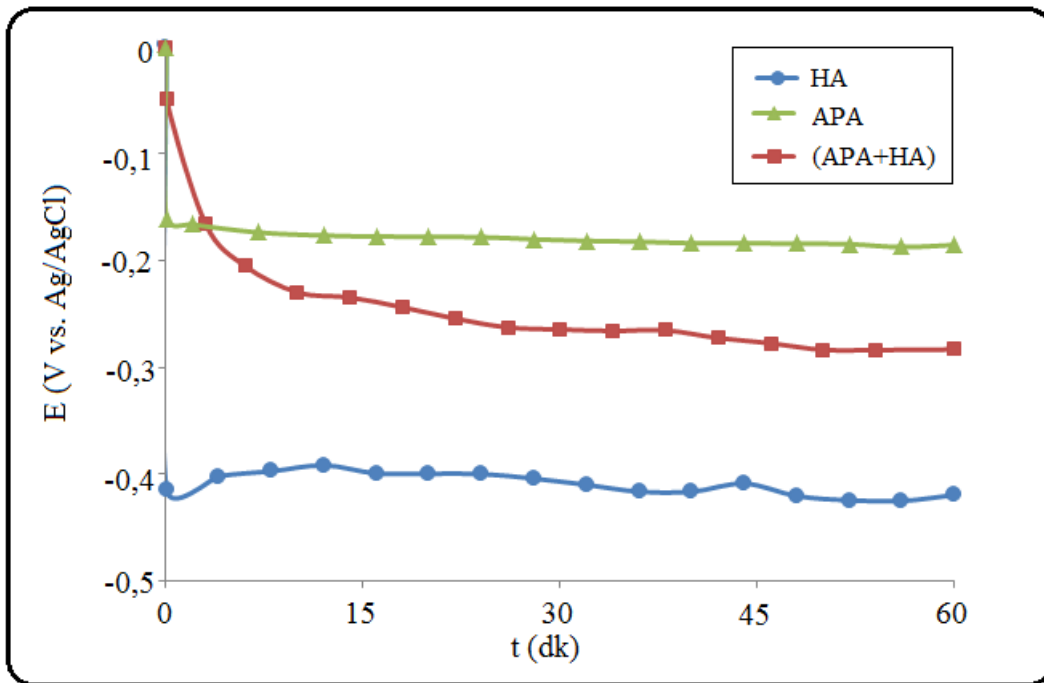
Şekil 5.40’da APA ile HA molekülleri içeren çözeltilerden adsorplanan moleküllerinin neden olduğu frekans değişimi incelendiğinde 1 saat boyunca frekansın sürekli azaldığı ve bu değişiminin APA molekülleri ile kıyaslandığında çok daha fazla olduğu görülmektedir. Diğer taraftan, APA ve HA tekli ve karma SAM’lerinin oluşumu sırasındaki potansiyel değişimlerinin bulunduğu Şekil 5.41 incelendiğinde ise demir üzerinde tekli SAM’lerin oluşum sürecindeki potansiyel değişimlerinin karma SAM yapısına göre daha stabil olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar, yüzeyde silan molekülleri yanında HA moleküllerinin de adsorpsiyonunu doğrularken, oluşan karma/SAM’in PA/SAM’e oranla daha kararsız olduğunu ortaya koymaktadır.

Şekil 5.42, 5.43 ve Çizelge 5.16’da Fe/QCM elektrot yüzeyine (UPA+HA)/SAM oluşumu sırasında frekans değişiminin, UPA ve HA/SAM’lerinin oluşumları sırasındaki frekans değişimlerinden çok daha düzensiz ve daha fazla olduğu; potansiyel değerlerinde ise sürekli bir değişimin olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar, UPA ve HA moleküllerinin demir yüzeyinde tekli SAM oluştururken yüzeye daha fazla adsorplanmasına karşın bu iki molekülün aynı ortamda bulunmaları halinde yüzeye tutunan moleküllerin azaldığını ve moleküllerin birbirinin adsorpsiyonunu engellediğine işaret etmektedir.

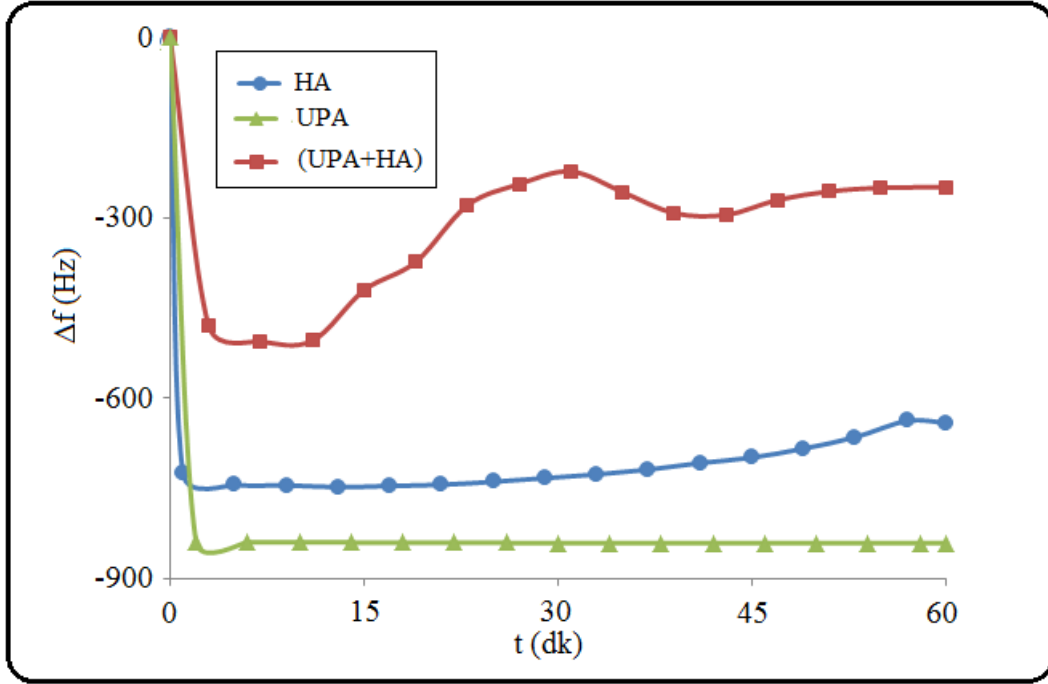
Şekil 5.44’te görüldüğü gibi HPA ve HA/SAM oluşum sürecine göre (HPA+HA)/SAM oluşumu sırasında Fe/QCM elektrot yüzeyindeki frekans değişiminden daha az olduğu izlenmekte, dolayısıyla HPA ve HA moleküllerinin negatif sinerji ile birbirlerinin adsorpsiyonunu inhibe ederek yüzeyde adsorplanarak HA ve HPA molekül



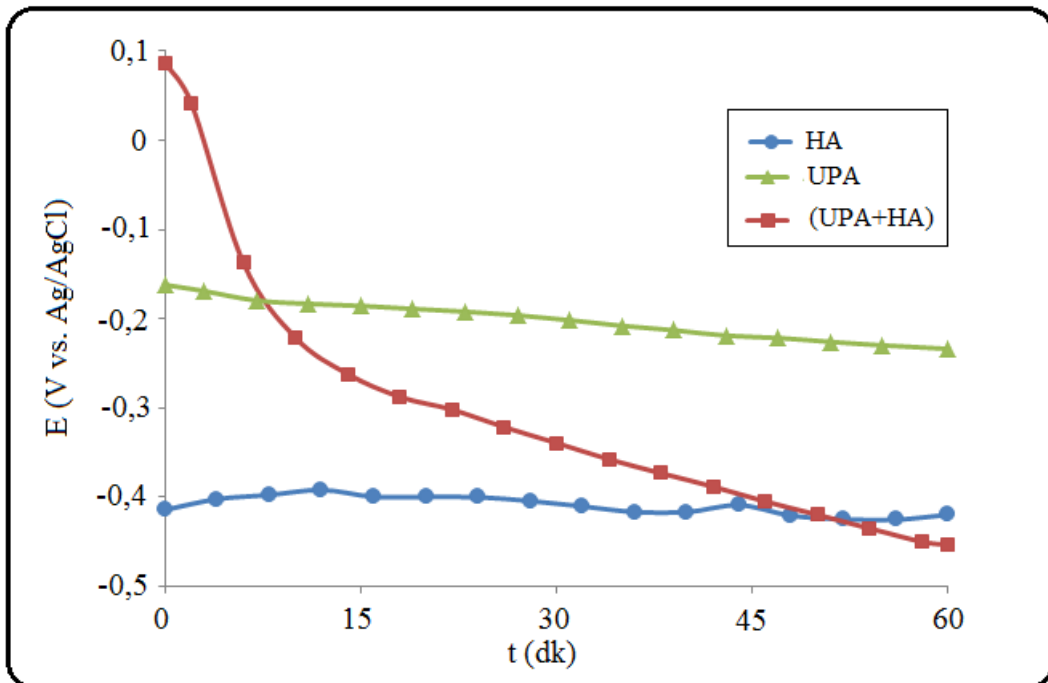
Şekil 5.40. 10^{-3} M HA ve/veya APA çözeltisi içerisindeki Fe/QCM elektrot yüzeyindeki zamana bağlı frekans değişimi



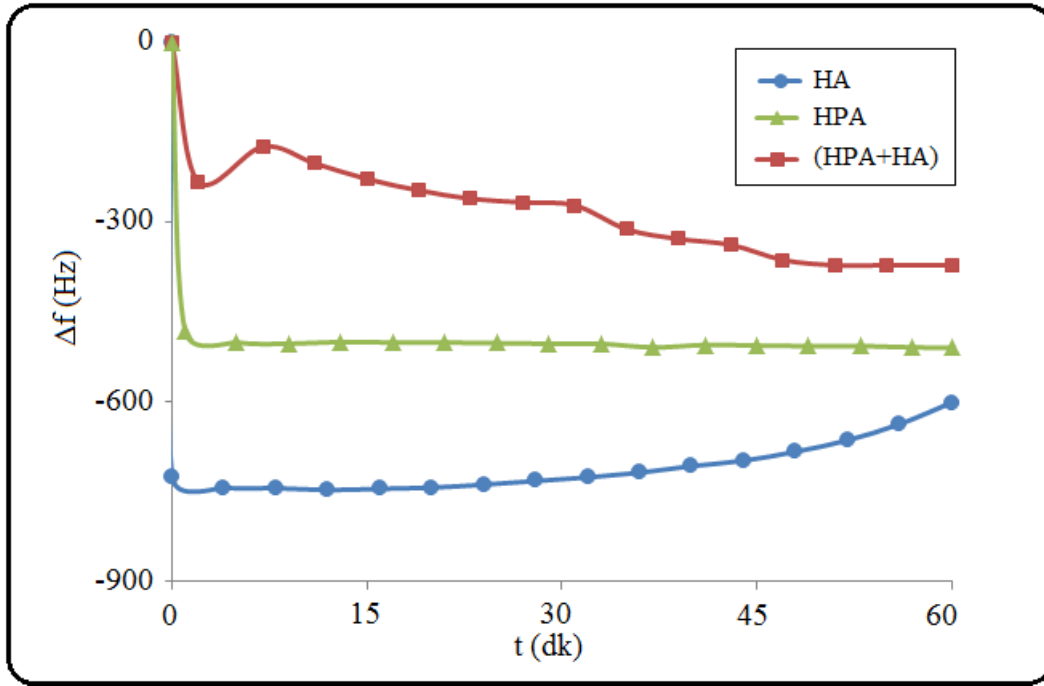
Şekil 5.41. 10^{-3} M HA ve/veya APA çözeltisi içerisindeki Fe/QCM elektrot yüzeyindeki zamana bağlı potansiyel değişimi



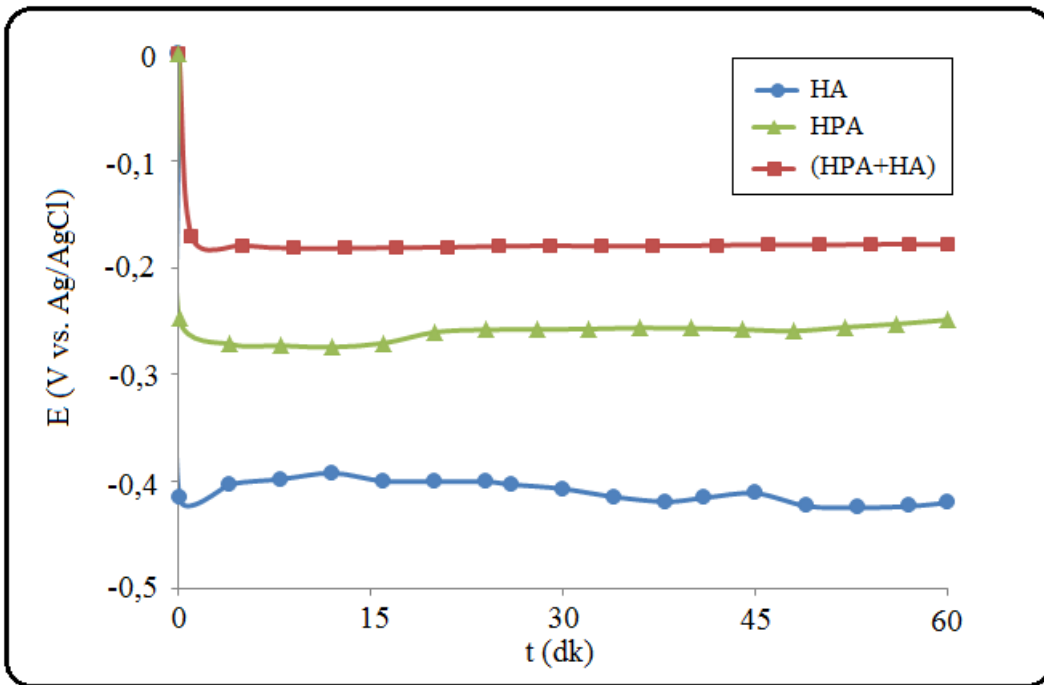
Şekil 5.42. 10^{-3} M HA ve/veya UPA çözeltisi içerisindeki Fe/QCM elektrot yüzeyindeki zamana bağlı frekans değişimi



Şekil 5.43. 10^{-3} M HA ve/veya UPA çözeltisi içerisindeki Fe/QCM elektrot yüzeyindeki zamana bağlı potansiyel değişimi



Şekil 5.44. 10^{-3} M HA ve/veya HPA çözeltisi içerisindeki Fe/QCM elektrot yüzeyindeki zamana bağlı frekans değişimi



Şekil 5.45. 10^{-3} M HA ve/veya HPA çözeltisi içerisindeki Fe/QCM elektrot yüzeyindeki zamana bağlı potansiyel değişimi

sayısının azalmasına neden olduğunu ortaya koymaktadır (Çizelge 5.16). Ancak, modifikasyon sürecindeki potansiyel değişimleri (Şekil 5.45) incelendiğinde (HPA+HA) karma SAM'in potansiyel değişiminin HPA/SAM gibi stabil oluşu karma filmin de daha ince olmasına karşın kararlı olduğu ifade edilebilir.

Çizelge 5.16. HA ve/veya UPA SAM' lerinin oluşum sürecinde Fe/QCM elektrot yüzeyindeki zamana bağlı frekans ve kütle değişim değerleri

Molekül	Δf (Hz)	Δm (μg)
HA	-601	10,618
APA	-57	1,007
(APA+HA)	-800	14,134
UPA	-840	14,848
(UPA+HA)	-249	4,399
HPA	-408	7,208
(HPA+HA)	-372	6,572

5.5.1.2. (PA+HA)/SAM oluşumunun CA deneyleriyle izlenmesi

HA, PA ve (PA+HA) molekülleriyle modifiye edilen demir elektrotların hidrofilik/hidrofobik yüzey özelliklerini incelemek amacıyla su damlası-yüzey arasındaki temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Modifiye edilmiş ve edilmemiş demir elektrot yüzeyleri üzerine saf su damlatılarak yüzey - su sistemlerinin fotoğrafları çekilmiş; alınan görüntüler ve temas açısı değerleri Şekil 5.46'da verilmiştir.

Şekil 5.46 görüleceği üzere HA/SAM, PA/SAM ve (PA+HA)/SAM'leri oluşturulmuş demir elektrotlar yüzeyleri ile su damlası arasındaki CA değerlerinin modifiye edilmemiş elektrot yüzeyinden daha yüksektir ki, bu sonuç; tekli ve karma SAM'lerinin demir yüzeyinin hidrofilik karakterini azalttığını ortaya koymaktadır. HA/SAM'inin oluşturulduğu demir elektrot yüzeyinin su damlası ile oluşturduğu CA değerinin PA/SAM'lerine göre daha düşük olması PA moleküllerinin demir yüzeyine daha sıkı istiflendiğini ortaya koymaktadır (Al-Khaldi ve Lyon, 2012). UPA/SAM ve APA/SAM'lerine göre (UPA+HA)/SAM ve (APA+HA)/SAM'lerinin CA değerlerinden

daha büyük olması, HA moleküllerinin UPA/SAM ve APA/SAM yüzeylerinin hidrofobik karakterinin azalmasına sebep olduğunu göstermektedir. Diğer yandan, HPA/SAM ve HA/SAM hazırlandığı demir yüzeyleri ile kıyaslandığında (HA+HPA)/SAM yüzeyinin temas açısı değerinin artışı ve $>90^\circ$ olması HA moleküllerinin yüzeye adsorpsiyonu ile HPA/SAM yüzeyinin iyileştirilmesine katkıda bulunarak yüzeyin hidrofobik özelliğini arttırdığı görülmektedir.

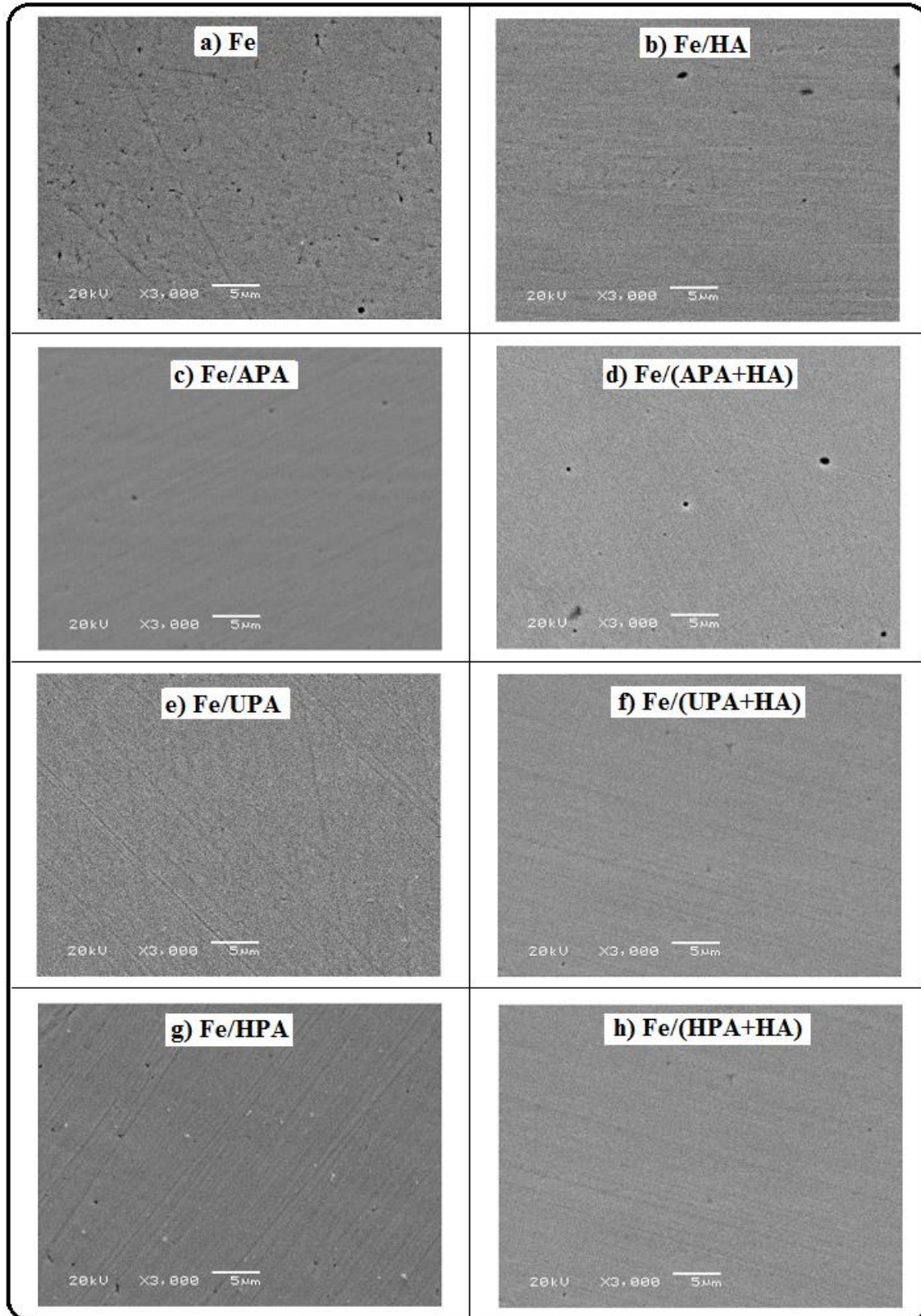
Fe	Fe/APA	Fe/UPA	Fe/HPA
21,85°	96,81°	107,83°	86,07°
			
Fe/HA	Fe/(APA+HA)	Fe/(UPA+HA)	Fe/(HPA+HA)
63,78°	51,98°	98,31°	92,43°
			

Şekil 5.46. 10^{-3} M HA ve/veya PA çözeltilerine 1 saat daldırılarak modifiye edilmiş ve edilmemiş demir elektrotların yüzeyindeki su damlası görüntüleri ve katı-sıvı arasındaki temas açısı değerleri

5.5.1.3. (PA+HA)/SAM oluşumunun SEM-EDS deneyleriyle izlenmesi

HA, PA ve (PA+HA) molekülleriyle demir elektrot yüzeylerine oluşturulan tekli ve karma SAM'lerin yüzey morfolojisinin belirlenmesi amacıyla SEM tekniği ile yüzey fotoğrafları çekilmiş ve alınan görüntüler Şekil 5.47'de verilmiştir. Ayrıca, bu görüntüler üzerinden EDS analizleri yapılarak adsorpsiyon merkezi olarak davranabileceği düşünülen atomların yüzde molar derişimleri belirlenmiş ve elde edilen bulgular Çizelge 5.17'de verilmiştir.

Şekil 5.47.a'da görüleceği üzere demir elektrot pürüzlü ve gözenekli olmasına rağmen modifiye yüzeylerin ise pürüzsüz ve gözeneksiz olması, demir elektrot yüzeylerinin PA ve/veya HA molekülleriyle kaplandığını ortaya koymaktadır.



Şekil 5.47. 10^{-3} M HA ve/veya PA çözeltilerine 1 saat daldırılarak modifiye edilmiş ve edilmemiş demir elektrot için SEM görüntüleri

Çizelge 5.17'ye göre HA ve PA moleküllerinin birlikte kullanılarak modifiye edilen yüzeylerdeki P, O ve N atomlarının miktarları incelendiğinde verilerin EQCM verileriyle uyumlu olduğu ve ortamda HA varlığının APA adsorpsiyonunu arttırarak P ve N yüzdesinde artışa neden olurken, UPA ve HPA adsorpsiyonunu azaltarak yüzeyde P ve N yüzdesinin düşmesine neden olduğu görülmektedir.

Çizelge 5.17. 10^{-3} M HA ve/veya PA çözeltilerine 1 saat daldırılarak modifiye edilmiş ve edilmemiş demir elektrot için EDS analiz sonuçları

Elektrot yüzeyi	% P	% O	% N
Fe/HA	-	-	2,830
Fe/APA	0,155	5,169	0,591
Fe/(APA+HA)	0,174	0,424	2,905
Fe/UPA	0,984	7,475	-
Fe/(UPA+HA)	0,089	2,018	0,282
Fe/HS	0,450	10,429	-
Fe/(APA+HA)	0,232	3,028	0,301

5.5.2. Demir elektrot yüzeyinde oluşturulan (PA+HA)/SAM'lerinin asidik ortamdaki davranışlarının incelenmesi

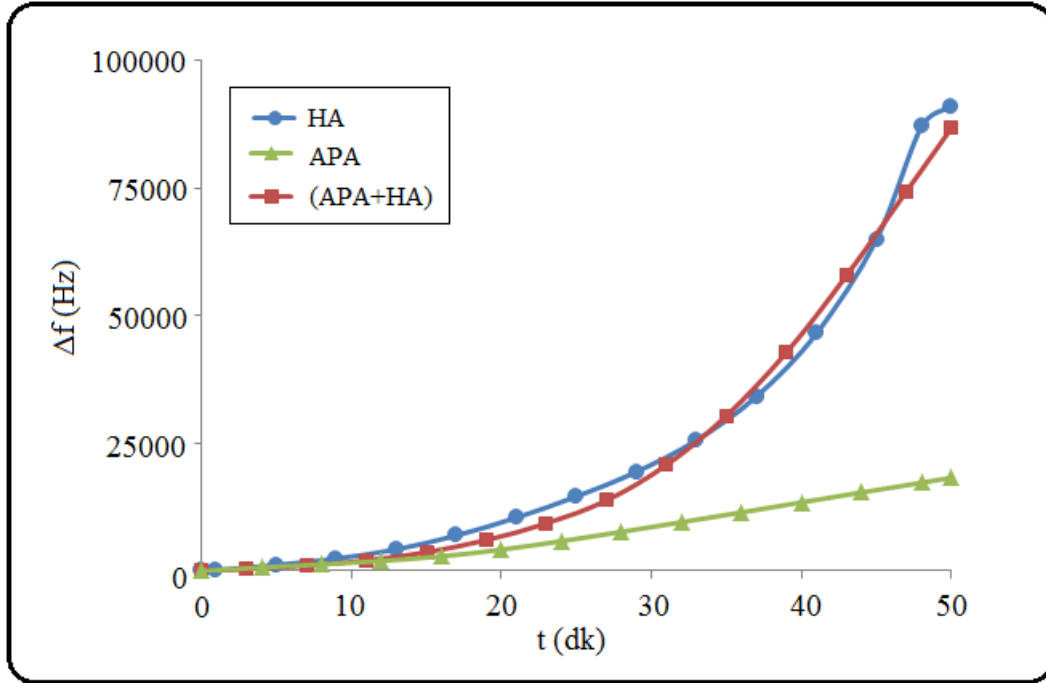
PA ve HA molekülleri ile demir elektrot yüzeylerine hazırlanan tekli ve karma SAM'lerin asidik ortamdaki kararlılıkları ve demir yüzeyini koruma etkinlikleri EQCM, PP ve SEM teknikleri ile araştırılmıştır.

5.2.2.1. (PA+HA)/SAM'lerinin asidik ortamdaki davranışlarının EQCM ile izlenmesi

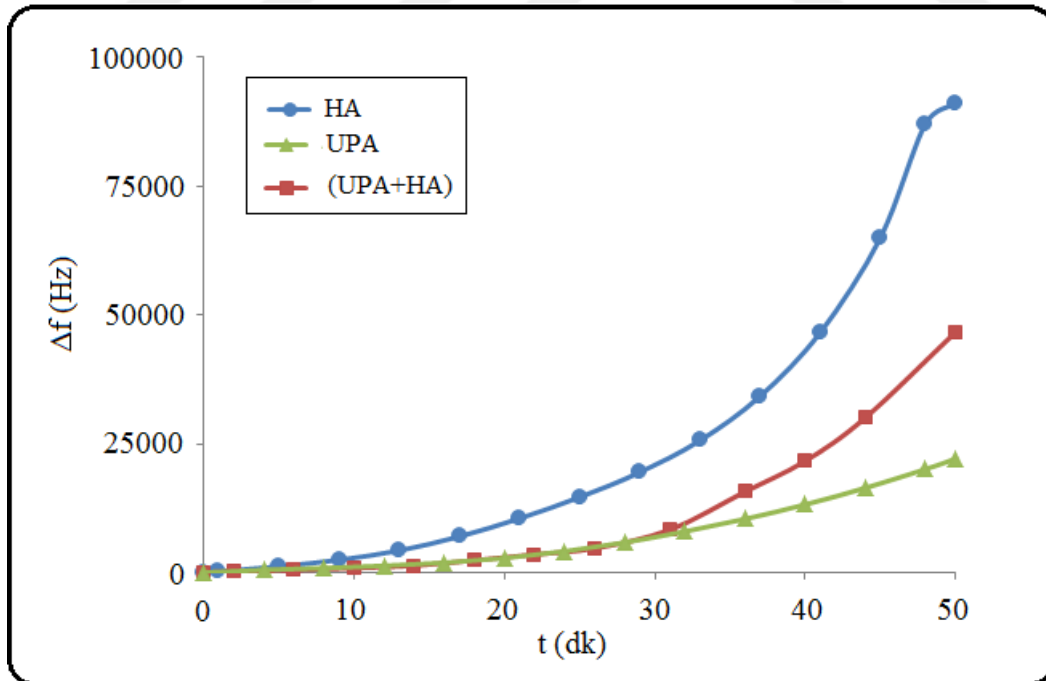
Hekzil amin ve fosfonik asit molekülleri ile tekli ve karma SAM'lerin oluşturulduğu Fe/QCM elektrot yüzeyleri, 50 dakika boyunca 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde bekletilmiş ve süreç EQCM ile takip edilerek frekans değişimleri kaydedilmiştir. 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde, Şekil 5.48'de APA/SAM, HA/SAM ve (APA+HA)/SAM; Şekil 5.49'da UPA/SAM, HA/SAM ve (UPA+HA)/SAM ve Şekil 5.50'de HPA/SAM, HA/SAM ve (HPA+HA)/SAM'lerinin oluşturulmuş Fe/QCM elektrot yüzeylerinde zamana bağlı

olarak görülen frekans değişimleri verilmiştir. EQCM ölçümlerinden elde edilen parametreler ise Çizelge 5.18’de toplu olarak verilmiştir.

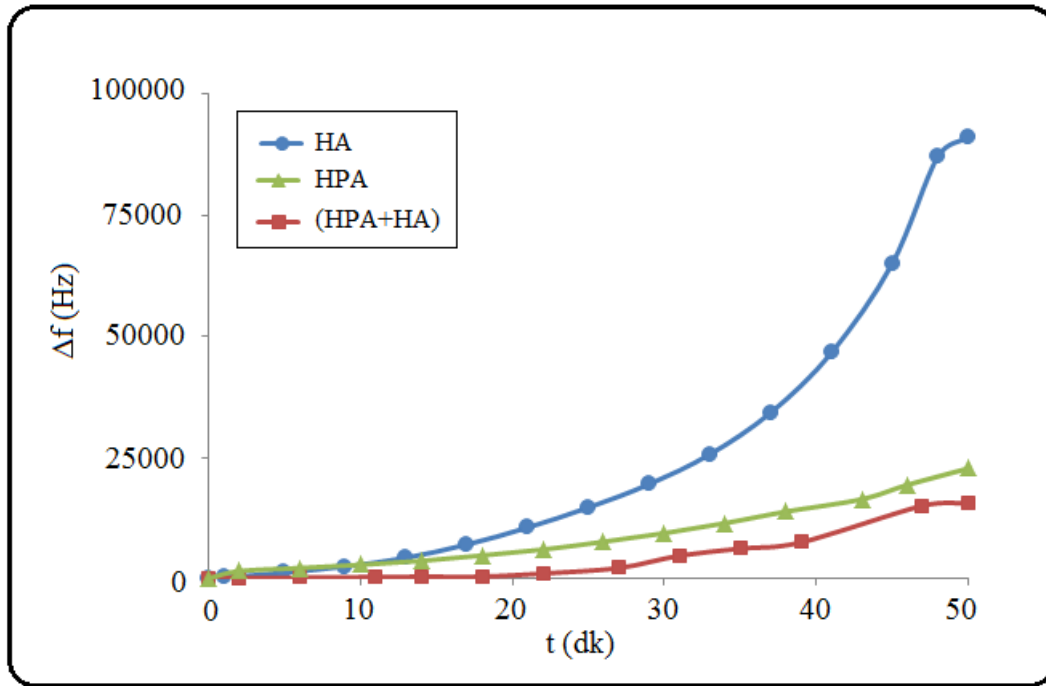
Şekil 5.48- 5.50 ve Çizelge 5.18 incelendiğinde korozif bileşenlerin etkisi ile Fe/QCM elektrot yüzeyinde gerçekleşen çözünme nedeniyle frekans değişimi değerinin arttığı görülmektedir. Modifiye edilmiş yüzeylere göre Fe/QCM demir elektrot yüzeyindeki frekans değişiminin daha yüksek olması Fe/QCM elektrot yüzeyine hazırlanan tekli ve karma SAM’lerin asidik ortamda bariyer bir tabaka gibi davranarak demir yüzeyinin çözünme hızını azalttığını ortaya koymaktadır. PA türevleri ile modifiye edilen Fe/QCM elektrot yüzeyinde frekans değişimi, HA/SAM’i oluşturulan Fe/QCM elektrot üzerindeki frekans değişimine oranla daha azdır. Bu sonuç, PA moleküllerinin Fe/QCM elektrot yüzeylerinde daha kararlı SAM yapıları oluşturduğu anlamına gelmektedir. APA/SAM ve UPA/SAM’lerinin demir yüzeyini asidik ortamda koruma etkinliğinin sırasıyla (APA+HA)/SAM ve (UPA+HA)/SAM’lerine göre daha yüksek olması HA moleküllerinin APA ve UPA filmlerinin kararlı yapısını bozduğuna işaret etmektedir. HA moleküllerinin APA ve UPA molekülleri ile oluşturulan SAM’lerinin aksine, aşındırıcı ortamda HPA/SAM’ inin demir yüzeyini koruma etkisi % 82,24’ den % 88,24’e yükselttiği belirlenmiştir. Bu etki, HPA moleküllerinin demir yüzeyinin tümüne adsorplanmadığını ya da gözenekli bir yapı oluşturduğunu ve bu gözeneklere HA moleküllerinin adsorplanarak demir yüzeyinde daha yoğun ve kararlı bir SAM yapısı oluşumuna sebep olduğunun bir göstergesi olabilir.



Şekil 5.48. 0,1 M H_2SO_4 çözeltisi içerisindeki 1 saat süreyle 10^{-3} M HA ve/veya APA çözeltisinde bekletilerek modifiye edilmiş Fe/QCM elektrot yüzeylerindeki zamana bağlı frekans değişimleri



Şekil 5.49. 0,1 M H_2SO_4 çözeltisi içerisindeki 1, saat süreyle 10^{-3} M HA ve/veya APA çözeltisinde bekletilerek modifiye edilmiş Fe/QCM elektrot yüzeylerindeki zamana bağlı frekans değişimleri



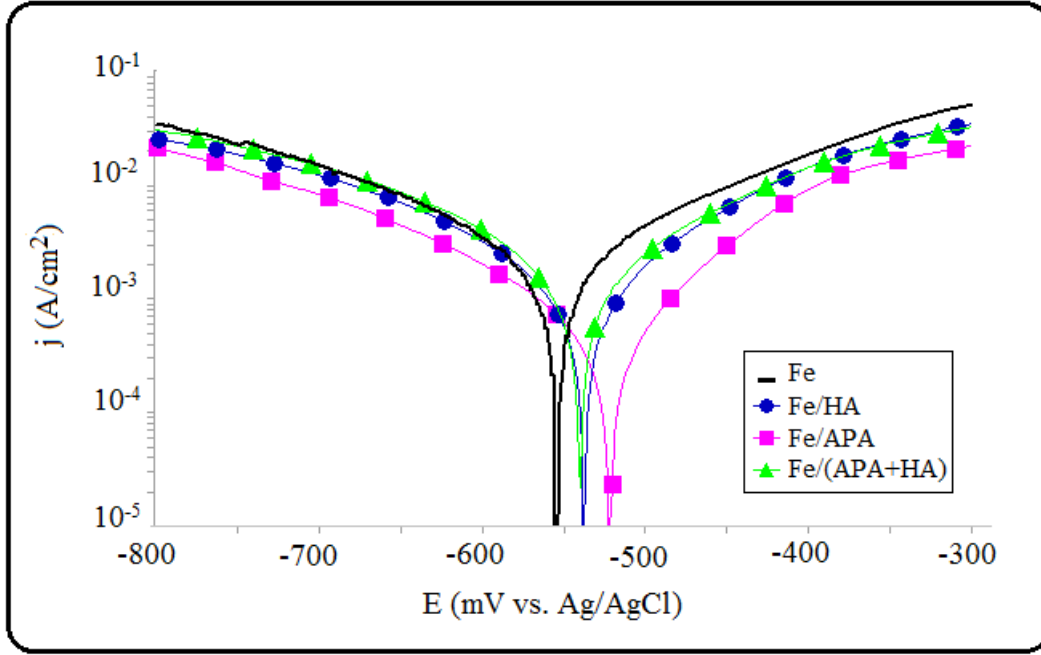
Şekil 5.50. 0,1 M H_2SO_4 çözeltisi içerisindeki 1 saat süreyle 10^{-3} M HA ve/veya HPA çözeltisinde bekletilerek modifiye edilmiş Fe/QCM elektrot yüzeylerindeki zamana bağlı frekans değişimleri

Çizelge 5.18. 0,1 M H_2SO_4 HA ve/veya PA çözeltilerine 1 saat daldırılarak modifiye edilmiş ve edilmemiş Fe/QCM elektrot ile elde edilen EQCM parametreleri

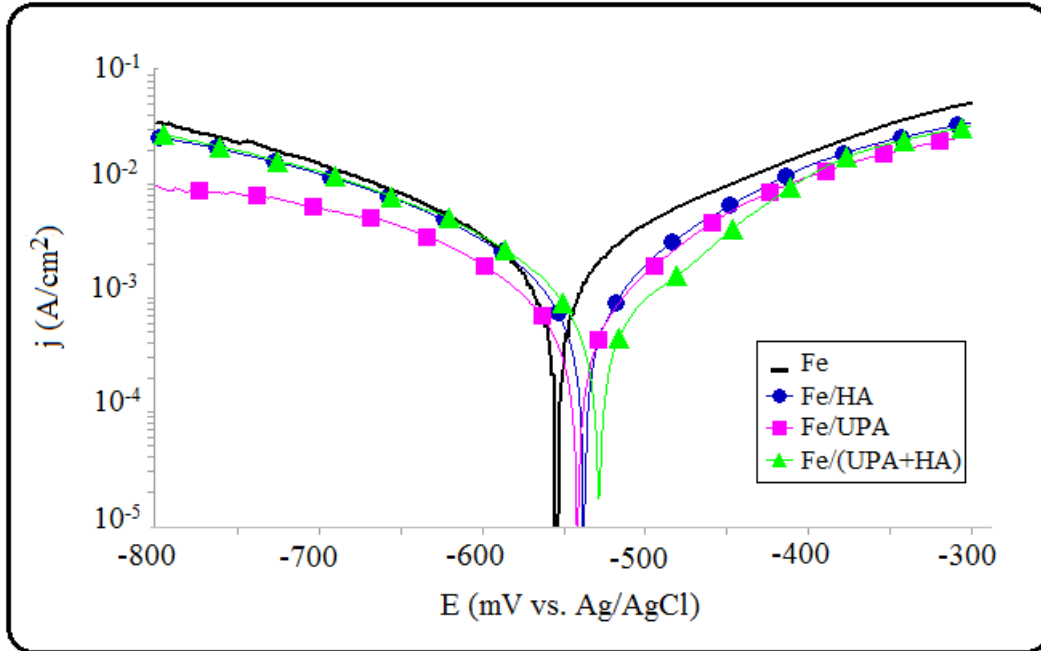
Elektrot yüzeyi	Δf (Hz)	Δm (μg)	% IE
Fe	131918	-2330,710	-
Fe/HA	91100	-1609,540	30,94
Fe/APA	18295	-323,233	86,13
Fe/(APA+HA)	86866	-1534,735	34,15
Fe/UPA	18295	-390,177	83,26
Fe/(UPA+HA)	46691	-829,929	64,61
Fe/HPA	22714	-401,838	82,76
Fe/(HPA+HA)	15539	-274,540	88,24

5.2.2.2. (PA+HA)/SAM'lerinin asidik ortamdaki davranışlarının PP ile izlenmesi

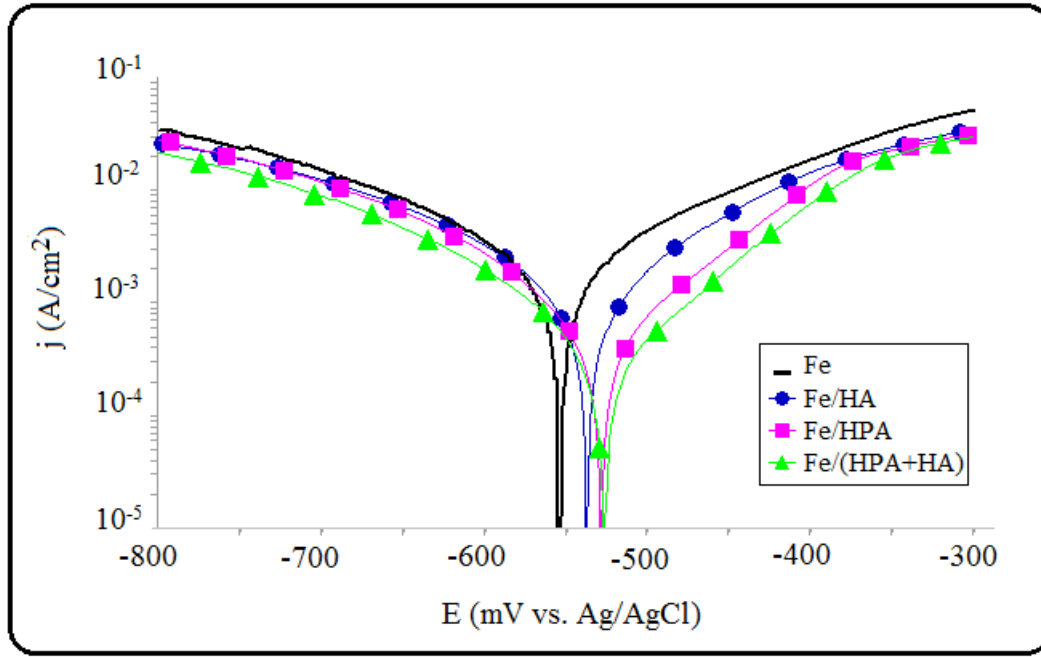
PA türevleri ve HA molekülleri ile modifiye edilen ve edilmeyen demir elektrot yüzeylerinin asidik ortamdaki davranışları PP yöntemi ile incelenmiştir. Şekil 5.51'de



Şekil 5.51. 0,1 M H_2SO_4 çözeltisi içerisindeki modifiye edilmemiş, 1 saat süreyle 10^{-3} M HA ve/veya APA molekülleri ile modifiye edilmiş demir elektrot için PP eğrileri



Şekil 5.52. 0,1 M H_2SO_4 çözeltisi içerisindeki modifiye edilmemiş, 1 saat süreyle 10^{-3} M HA ve/veya UPA molekülleri ile modifiye edilmiş demir elektrot için PP eğrileri



Şekil 5.53. 0,1 M H₂SO₄ çözeltisi içerisindeki modifiye edilmemiş, 1 saat süreyle 10⁻³ M HA ve/veya HPA molekülleri ile modifiye edilmiş demir elektrot için PP eğrileri

Çizelge 5.19. 0,1 M H₂SO₄ çözeltisinde yüzeyi 10⁻³ M HA ve/veya PA çözeltilerine 1 saat daldırılarak modifiye edilmiş ve edilmemiş demir elektrot için elde edilen PP parametreleri

Elektrot yüzeyi	E _{corr} (mV)	β _a (mV/dec)	β _c (mV/dec)	j _{corr} (mA/cm ²)	% IE
Fe	-555,0	161,90	-171,74	2263,00	-
Fe/HA	-537,7	119,22	-143,07	1185,00	47,63
Fe/APA	-521,9	87,33	-118,33	440,00	80,56
Fe/(APA+HA)	-539,3	122,63	-126,04	1423,08	37,71
Fe/UPA	-542,0	100,00	-128,57	666,67	70,54
Fe/(UPA+HA)	-528,8	90,14	-149,29	925,00	59,13
Fe/HPA	-529,8	102,38	-119,22	675,00	70,02
Fe/(HPA+HA)	-526,8	94,42	-134,00	475,00	79,01

APA/SAM, HA/SAM ve (APA+HA)/SAM; Şekil 5.52’de UPA/SAM, HA/SAM ve (UPA+HA)/SAM ve Şekil 5.53’te HPA/SAM, HA/SAM ve (HPA+HA)/SAM’leri için elde edilen polarizasyon eğrileri verilmiştir. Polarizasyon eğrilerinden Tafel ekstrapolasyon yöntemiyle korozyon potansiyeli, E_{kor}, β_a, β_c ve j_{corr} değerleri saptanmış,

j_{corr} değerlerinden ise koruma etkinliği, % IE, değerleri (Eşitlik 5.2) hesaplanmıştır. Polarizasyon eğrilerinden elde edilen tüm polarizasyon parametreleri Çizelge 5.19’de toplu olarak görülmektedir.

Şekil 5.51-5.53 ve Çizelge 5.19’da görüleceği gibi modifikasyon işlemi sonrasında demir elektrot yüzeylerindeki anodik ve katodik akım yoğunlukları düşmekte ve korozyon potansiyeli değerleri daha pozitif değerlere kaymaktadır. Bu sonuçlar, PA ve/veya HA molekülleri ile modifikasyon sonucunda yüzeyde koruyucu bir SAM bariyeri oluşturarak yüzeyi korozyondan koruduğu ancak koruma etkinliğini SAM’ in tekli veya karma SAM oluşuna bağlı olarak SAM yapısıyla ilişkili olduğunu göstermektedir. HA/SAM’inin koruma etkinliğinin PA/SAM’leri ile karşılaştırıldığında daha düşük olması PA türevlerinin demir yüzeyinde daha kararlı SAM’ ler oluşturduğunu ve molekül yapısının SAM oluşumunda önemli bir parametre olduğunu ortaya koymaktadır. Asidik ortamda APA/SAM ve UPA/SAM’lerinin sırasıyla (APA+HA)/SAM ve (UPA+HA)/SAM’lerine göre demir yüzeyinin aşınmasını daha fazla önlemelerine rağmen (HPA+HA)/SAM’i demir yüzeyini HPA/SAM’inden daha yüksek oranda koruduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, HA moleküllerinin UPA ve APA moleküllerinin demir elektrot yüzeyinde oluşturduğu SAM’lerin yapısını bozduğunu, HPA/SAM’lerinin ise daha kararlı ve koruyucu olmasına katkı sağladığını ortaya koymaktadır.

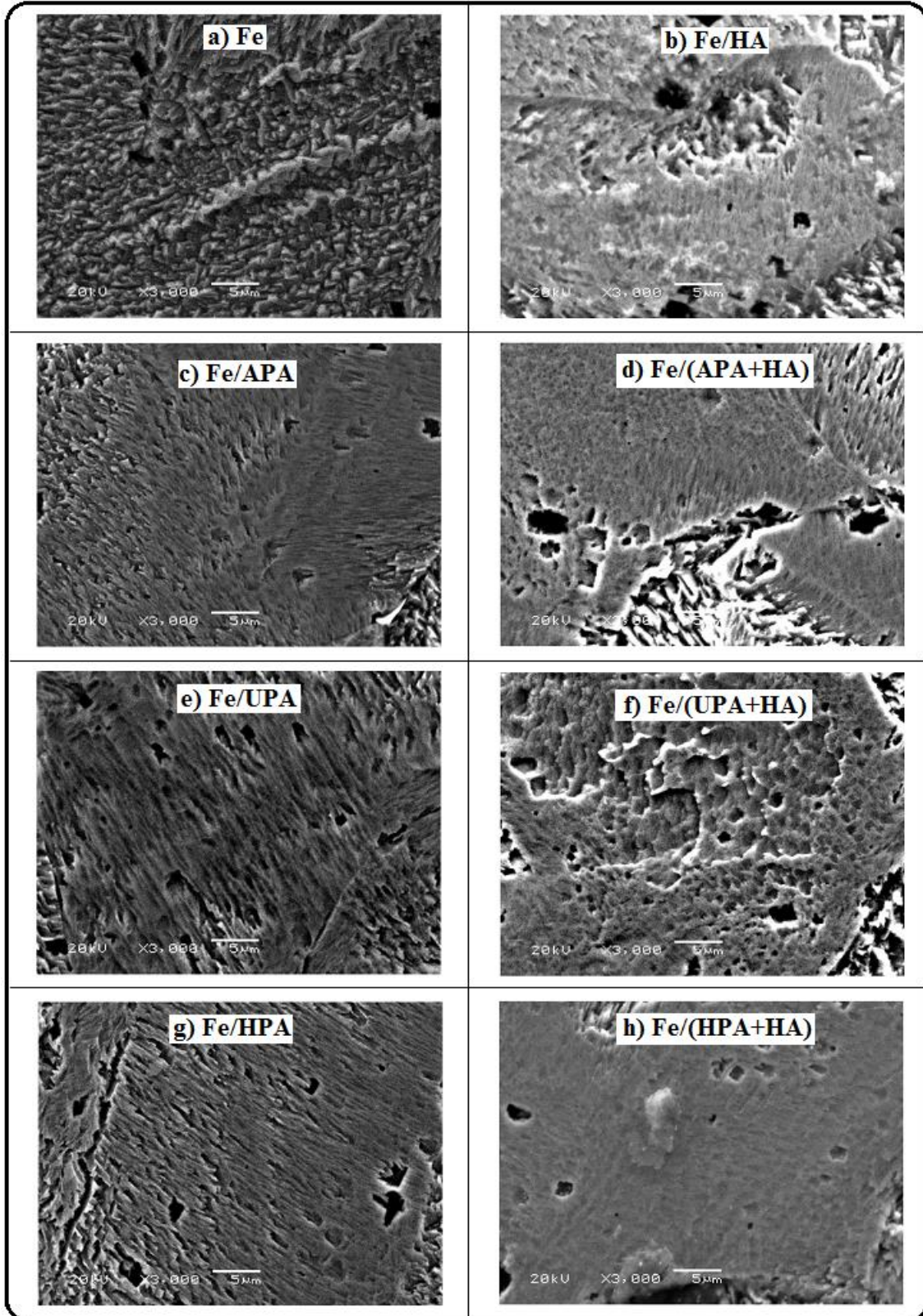
5.2.2.3. (PA+HA)/SAM’lerinin asidik ortamdaki davranışlarının SEM ile izlenmesi

HA ve/veya PA molekülleri ile modifiye edilen demir elektrot yüzeyleri 1 saat boyunca 10^{-3} M H_2SO_4 çözeltisinde bekletilerek modifiye elektrot yüzeylerinin SEM tekniği ile yüzey fotoğrafları çekilmiş ve alınan görüntüler Şekil 5.54’de verilmiştir.

Asit içerisinde bekletilerek aşınmaya maruz bırakılan PA/SAM yüzeylerine ait SEM görüntülerinin (Şekil 5.54. c, e, g) modifiye edilmeyen yüzeye (Şekil 5.54.a) oranla daha pürüzsüz olmaları PA filmlerinin demir yüzeyinde etkin bir koruma sağladığını ortaya koymaktadır. Ayrıca, HA molekülleri ile modifiye edilen demir yüzeyinde (Şekil 5.54.b) izlenen kısmi ancak derin aşınma görüntüsü, HA/SAM modifikasyonunun aşınmaya karşı etkisinin olmakla birlikte oldukça zayıf olduğunu göstermektedir. PA

türevleri ve (PA+HA) ile modifiye edilen demir elektrot yüzeyleri karşılaştırıldığında ise HA moleküllerinin APA/SAM ve UPA/SAM'lerinin direncini azaltarak korozyonu hızlandırmasına karşın; HPA/SAM yapısının daha gözeneksiz olmasına sebep olduğu ve koruyucu özelliğini artırdığını göstermektedir.





Şekil 5.54. 10^{-3} M HA ve/veya PA çözeltilerine 1 saat daldırılarak modifiye edilmiş ve edilmemiş demir elektrotların 0,1 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde 1 saat bekletilerek alınan SEM görüntüleri

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Demir elektrot yüzeyinin modifiye edilerek fonksiyonel özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla hazırlanan bu tez çalışmasında, silan ve fosfonik asit türevleri kullanılarak SAM yöntemiyle organik yüzey filmleri hazırlanmıştır. Demir elektrot yüzeyindeki SAM'lerin oluşumu ve özellikleri elektrokimyasal yöntemler (EQCM ve PP), yüzey analizler (CA, SEM, EDS ve AFM) ve kuantum kimyasal hesaplamalar ile incelenmiş olup elde edilen bulgular aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- ❖ Molekül yapısında bulunan N ve Cl gibi heteroatomların varlığının ve alkil zincir uzunluğunun SAM oluşumunda ve özelliklerinde önemli bir parametre olduğu sonucuna ulaşılmıştır.
- ❖ Si/SAM ve PA/SAM'lerinin demir yüzeyinin hidrofilik özelliğini azalttığı bulunmuştur. Fosfonik asit molekülleriyle karşılaştırıldığında silan türevlerinin demir yüzeyinin daha hidrofobik karakter sergilemesine neden olduğu bulunmuştur.
- ❖ SAM'lerin asidik ortamda demir yüzeyinin aşınma hızını azalttığı ve silan SAM'lerinin korozyon direncinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir.
- ❖ Artan daldırma süresi ile Si/SAM'lerinin hidrofobik özelliği ve asidik ortamdaki koruma etkinliği belirgin bir şekilde artış gösterirken; PA/SAM'lerinin özelliklerinin azaldığı sonucuna varılmıştır.
- ❖ Farklı moleküler yapıya sahip olan silan ve fosfonik asit moleküllerinin demir yüzeyine adsorplandığı ve adsorpsiyon sürecinin kimyasal mekanizma ile gerçekleştiği saptanmıştır. Ayrıca, her iki molekül grubu için de kimyasal adsorpsiyonun ön basamağı olan fiziksel adsorpsiyonun da bu süreçte etkin rol

oynadığı belirlenmiştir. HKS ve UKS moleküllerinin yatay ve/veya dikey; HA ve HPA moleküllerinin dikey; UPA moleküllerinin yatay ve APA moleküllerinin ise üç farklı geometri ile yönelerek demir yüzeyine tutunabileceğini ortaya koymuştur.

- ❖ Demir üzerinde silan modifikasyonu sırasında silan türevlerinin kuvars kristal ile etkileşmelerinin demir ile olan etkileşimlerinden fazla olması nedeniyle, EQCM yönteminin Si/SAM oluşum süreçlerinin izlenmesinde kullanılabilir bir yöntem olmadığı belirlenmiştir.
- ❖ PA/SAM'leri ile kıyaslandığında Si/SAM'lerinin demir yüzeyinin daha hidrofobik ve asidik ortamda korozyona karşı daha fazla dirençli olmaları sebebiyle Si/SAM'lerinin daha avantajlı ve uygulamada kullanılabilir olduğu sonucuna varılmıştır.
- ❖ Si/SAM ve PA/SAM'lerinin niteliklerini ve koruma etkinliklerini arttırabilmek amacıyla HA ile aynı anda kullanılarak karma filmleri hazırlanmış; HA moleküllerinin HPA/SAM'i üzerine sinerjik etkiyle olumlu katkıda bulunarak film kalitesini ve koruma etkinliğini arttırmasına rağmen diğer beş molekülle oluşturulan SAM'lerin yapılarının bozulmasına ve filmlerin kararlılığının azalmasına neden olduğu saptanmıştır.

Tüm bu sonuçlar üç farklı silan ve üç farklı fosfonik asit molekülünün demir elektrot yüzeyinin hidrofilik karakterini azaltan ve asidik ortamda korozyona karşı dirençli SAM'ler oluşturduğunu ve sulu ortamdaki korozyon uygulamalarında kullanılabilirliğini göstermiştir. Demir yüzeyine oluşturulan SAM'lerin farklı özellikleri incelenerek sensör, iyon pilleri ve benzeri uygulamalardaki kullanımı geliştirilebilir. Silan türevleri ile daha kısa daldırma sürelerinde maksimum etkili SAM'lerin oluşturulması ve karma SAM'lerinin özelliklerinin iyileştirilmesi için ek çalışmalar yapılabilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abohalkuma, T., Telegdi, J., 2015, Corrosion protection of carbon steel by special phosphonic acid nano-layers, *Materials and Corrosion*, 66, 12, 1382-1390.
- Akinbulu, I. A., Ozoemena, K. I., Nyokong, T., 2011, Formation, surface characterization, and electrocatalytic application of self-assembled monolayer films of tetra-substituted manganese, iron, and cobalt benzylthio phthalocyanine complexes, *Journal Solid State Electrochem*, 15, 2239–2251.
- Alagta, A., Felho'si, I., Bertoti, I., Ka'lma'n, E., 2008, Corrosion protection properties of hydroxamic acid self-assembled monolayer on carbon steel, *Corrosion Science*, 50, 1644–1649.
- Albrakaty, R., H., Wazza, N., A., Obot, I. B., 2018, Theoretical Study of the Mechanism of Corrosion Inhibition of Carbon Steel in Acidic Solution by 2-aminobenzothiazole and 2 Mercatobenzothiazole, *International Journal of Electrochemical Science*, 13, 3535 – 3554.
- Alghunaim, A., Kirdponpattara, S., Newby, B.Z., 2016, Techniques for determining contact angle and wettability of powders, *Powder Technology*, 287, 201– 215.
- Al-Khaldi, T.A., Lyon, S.B., 2012, The effect of interfacial chemistry on coating adhesion and performance: A mechanistic study using aminobutylphosphonic acid, *Progress in Organic Coatings*, 75, 449– 455.
- Al-Saadi, S., Raman, R.K. S., 2019, A long aliphatic chain functional silane for corrosion and microbial corrosion resistance of steel, *Progress in Organic Coatings*, 127, 27–36.
- Amalric, J., Mutin, P. H., Guerrero, G., Ponche, A., Sotto, A., vd., 2009, Phosphonate monolayers functionalized by silver thiolate species as antibacterial nanocoatings on titanium and stainlesssteel, *Journal of Materials Chemistry*, 19, 141-149.
- Anac, I., McCarthy, T. J., 2009, Chemical modification of chromium oxide surfaces using organosilanes, *Journal of Colloid and Interface Science*, 331, 138–142.
- Appa Rao, B.V., Yakub Iqbal, Md. Y., Sreedhar, B., 2009, Self-assembled monolayer of 2-(octadecylthio)benzothiazole for corrosion protection of copper, *Corrosion Science*, 51, 1441–1452.
- Appa Rao, B.V., Yakub Iqbal, Md. Y., Sreedhar, B., 2010, Electrochemical and surface analytical studies of the self-assembled monolayer of 5-methoxy-2-(octadecylthio)benzimidazole in corrosion protection of copper, *Electrochimica Acta*, 55, 620–631.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ayukayeva, V. N., Boiko, G. I., Lyubchenko, N. P., Sarmurzina, R., G., Mukhamedova, R. F. vd., 2019, Polyoxyethylene sorbitan trioleate surfactant as an effective corrosion inhibitor for carbon steel protection, *Colloids and Surfaces, A* 579 , 123636, 9 page, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123636>.
- Banu , V. R. N., Rajendran , S., Kumaran, S. S., 2016, Investigation of the inhibitive effect of Tween 20 self assembling nanofilms on corrosion of carbon steel, *Journal of Alloys and Compounds*, 675,139-148.
- Banu, V. Rajendran, S., 2015, Corrosion Inhibition of Carbon Steel by Tween 20 Self-Assembling Monolayers, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 7(10S), 127-132.
- Bart S. C., Lobkovsky E., Chirik P.J., 2004, Preparation and molecular and electronic structures of iron dinitrogen and silane complexes and their application to catalytic hydrogenation and hydrosilation., *Journal of American Chemical Society*, 126, 42,13794-807.
- Birinci, F., 2014, İnşaat Mühendisliğinde Malzeme, Cilt: 1, Malzeme Bilimi, 338s, Ascopy Kopyalama Yayınevi, Samsun, s: 38 - 39.
- Bose, S., Robertson, S. F., Bandyopadhyay, A., 2018, Surface modification of biomaterials and biomedical devices using additive manufacturing, *Acta Biomaterialia*, 66, 6–22.
- Caballero, D. , Pla-Roca, M. , Bessueille, F. , Mills, C. A. Samitier, J., Errachid, A., 2006, Atomic Force Microscopy Characterization of a Microcontact Printed, Self-Assembled Thiol Monolayer for Use in Biosensors, *Analytical Letters*, 39, 1721–1734.
- Cai, L., Liu, A., Yuan, Y., Dai, L., Li, Z., 2017, Self-assembled perfluoroalkylsilane films on silicon substrates for hydrophobic coatings, *Progress in Organic Coatings*, 102, 247–258.
- Casti, P., Mencattini, A., Sammarco, I., Velappa, S., Magna, G., Cricenti, A., Luce, M., vd., 2017, Robust classification of biological samples in atomic force microscopy images via multiple filtering cooperation, *Knowledge-Based Systems*, 133, 221–233.
- Chen, D., Li, J., 2006, Interfacial design and functionization on metal electrodes through self-assembled monolayers, *Surface Science Reports*, 61, 445–463.
- Choudhary O. P., Priyanka, 2017, Scanning Electron Microscope: Advantages and Disadvantages in Imaging Components, *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 6(5): 1877-1882.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Chow, E., Gengenbach, T. R., Wieczorek, L., Raguse, B., 2010, Detection of organics in aqueous solution using gold nanoparticles modified with mixed monolayers of 1-hexanethiol and 4-mercaptophenol, *Sensors and Actuators B*, 143, 704–711.
- Cichomski, M., Kośla, K., Pawlak, W., Kozłowski, W., Szmaja, W., 2014, Stability and tribological investigations of 1H,1H,2H, 2H-perfluoroalkyl trichlorosilane on titania surface, *Tribology International*, 77, 1–6.
- Cichomski, M., Kośla, K., Grobelny, J., Kozłowski, W., Szmaja, W., 2013, Tribological and stability investigations of alkylphosphonic acids on alumina surface, *Applied Surface Science*, 273, 570– 577.
- Çavuşoğlu, K., Gündoğan, Y., Çakır Arıca, Ş., Kırındı, T., 2007, *Mytilus Sp (Midye), Gammarus Sp (Nehir Tırnağı) Ve Cladophora Sp (Yeşil Alg) Örnekleri Kullanılarak Kızılırmak Nehrindeki Ağır Metal Kirliliğinin Araştırılması*, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 9, 1, 52-60.
- Diaz, S., L., Calderan, J., A., Barcia, O., E., Mattas, O., R., 2008, Electrodeposition of iron in sulphate solutions, *Electrochimica Acta*, 53, p: 7426 – 7435.
- Dikeç, G., 2013, *Malzeme Bilgisi ve İmal Usulleri*, 332s, Gedik Üniversitesi Yayınları:1, İstanbul, s:35.
- Doruk, M., 1982, *Korozyon ve Önlenmesi*, 248s, OTDÜ Mühendislik Fakültesi, yayın no:70, Ankara, s:1-2.
- Doruk, M., 2014, *Metalik Malzemeler ve Korozyon*, 502s, Korozyon Derneği Yayınları, 1. Baskı, s: 87,179.
- Dubey, M., Weidner, T., Gamble, L. J., Castner, D. G., 2010, Structure and Order of Phosphonic Acid-Based Self-Assembled Monolayers on Si(100), *Langmuir*, 26, 18, 14747–14754.
- Erayman, Y., Korkmaz, y., 2017, Süperhidrofob tekstil yüzeylerin florsuz bileşikler kullanılarak sol-jel yöntemi ile modifikasyonu, *Journal of Textiles and Engineer*, 24 (105), 41-52.
- Erinosho, M. F., Akinlabi, E. T., Johnson, O. T., 2018, Characterization of surface roughness of laser deposited titanium alloy and copper using AFM, *Applied Surface Science*, 435, 393–397.
- Ersoy, Y. A., Kuntman, A., 2008, Polimerik yalıtkanlarda yüzey özelliklerinin temas açısı ile incelenmesi, *Elektrik-elektronik-bilgisayar Mühendisliği Sempozyumu (ELECO2008)*, Bursa, Türkiye, 107-111.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ersöz, A., 2010, Aletli Analiz, e-kitap, 305-308, <http://kitap.okur-yazar.net/e-kitap/aof/KIM201U-aletli-analiz.pdf>, erişim tarihi:01.11.2018.
- Etteyeb, N., Dhouibi, L., Takenouti, H., Triki, E., 2015, Protection of reinforcement steel corrosion by phenyl phosphonic acid pre-treatment PART I: Tests in solutions simulating the electrolyte in the pores of fresh concrete, *Cement & Concrete Composites*, 55, 241–249.
- Fan, H., Li, S., Zhao, Z., Wang, H., Shi, Z., vd., 2011, Inhibition of brass corrosion in sodium chloride solutions by self-assembled silane films, *Corrosion Science*, 53, 4273–4281.
- Feng, Y., Chen, S., You, J., Guo, W., 2007, Investigation of alkylamine self assembled films on iron electrodes by SEM, FT-IR, EIS and molecular simulations, *Electrochimica Acta*, 53, 1743–1753.
- Feng, Y., Chen, S., Zhang, H., Li, P., Wu, L., 2006, Characterization of iron surface modified by 2-mercaptobenzothiazole self-assembled monolayers, *Applied Surface Science*, 253, 2812–2819.
- Flamini, D., O., Saidman, S., B., 2014, Corrosion behaviour of Nitinol alloy coated with alkylsilanes and polypyrrole, *Materials Science and Engineering, C* 44, 317–325.
- Garcia-Hernandez, C., Medina-Plaza, C., Garcia-Cabezon, C., Martin-Pedrosa, F., Valle, I., vd., 2015, An Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Multisensor System Based on Phthalocyanine Nanostructured Films: Discrimination of Musts, *Sensors*, 15, 29233-29249.
- Gheonea, R., Mak, C., Crasmareanu, E., C., Simulescu, V., Plesu, N., vd., 2017, Surface Modification of SnO₂ with Phosphonic Acids, *Journal of Chemistry*, 2017, Article ID 2105938, <https://doi.org/10.1155/2017/2105938>.
- Ghosh, A. K., Bertels, E., Goderis, B., Smet, M., 2015, Optimisation of wet chemical silane deposition to improve the interfacial strength of stainless steel/epoxy, *Applied Surface Science*, 324, 134–142.
- Gnanappa, A. K., O'Murchu, C., Slattey, O., Peters, F., O'Hara, T., vd., 2011, Improved aging performance of vapor phase deposited hydrophobic self-assembled monolayers, *Applied Surface Science*, 257, 4331–4338.
- Gooding, J. J., Mearns, F., Yang, W., Liu, J., 2003, Self-Assembled Monolayers into the 21st Century: Recent Advances and Applications, *Electroanalysis*, 15, 2, 81-96.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Grubač, Z., Metikoš-Huković, M., Babić, R., Rončević, I., Petravić, M., Peter, R., 2013, Functionalization of biodegradable magnesium alloy implants with alkylphosphonate self-assembled films, *Materials Science And Engineering, C* 33, 2152–2158.
- Guo, W.J. , Chen, S.H. , Huang, B.D., Ma, Yang, H.Y., 2006, Protection of self-assembled monolayers formed from triethyl phosphate and mixed self-assembled monolayers from triethyl phosphate and cetyltrimethyl ammonium bromide for copper against corrosion, *Electrochimica Acta*, 52, 108–113.
- Hai-ren, W., Yan, J., Jun-e, Q., Zhi-yong, C., Shao-bo, L., Xing-peng, G., 2013, Adsorption and corrosion inhibition performances of 1-tetradecyl phosphonic acid self-assembled monolayers on 430 stainless steel surface, *Journal of Iron and Steel Research, International*, 20, 9, 93-98.
- Hancer, M., 2008, The effect of humidity on the stability of octadecyltrichlorosilane for the self-assembled monolayer coating applications, *Progress in Organic Coatings*, 63, 395–398.
- Heath, J., Taylor, P., 2015, *Energy Dispersive Spectroscopy*, John Wiley & Sons Ltd, 6.
- Hellal, A., Chafaa, S., Chafai, N., 2016, Synthesis, characterization and computational studies of three α -amino-phosphonic acids derivatives from Meta, Ortho and Para aminophenol, *Journal of Molecular Structure*, 1103, 110-124.
- Hintze, P., Calle, L., 2006, Electrochemical properties and corrosion protection of organosilane self-assembled monolayers on aluminum 2024-T3, *Electrochimical Acta*, 51, 1761–1766.
- Horst, V., 2002, Iron Plating, *Metal Finishing*, 100, p: 253 – 256.
- Huo, L., Du, P., Zhou, H., Zhang, K., Liu, P., 2017, Fabrication and tribological properties of self-assembled monolayer of n-alkyltrimethoxysilane on silicon: Effect of SAM alkyl chain length, *Applied Surface Science*, 396, 865–869.
- Idczak, K., Idczak, R., Konieczny, R., 2016, An investigation of the corrosion of polycrystalline iron by XPS, TMS and CEMS, *Physica B*, 491, 37–45.
- Ishizaki, T., Teshima, K., Masuda, Y., Sakamoto, M., 2011, Liquid phase formation of alkyl- and perfluoro-phosphonic acid derived monolayers on magnesium alloy AZ31 and their chemical properties, *Journal of Colloid and Interface Science*, 360, 280–288.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Izaki, M., 2010, Electrodeposition of Iron and Iron Alloys, Modern Electroplating, Fifth Edition, John Wiley & Sons, Inc., p: 309 - 313.
- Jun-e, Q., Geng, C., Hai-ren, W., Zhi-yong, C., 2017, The protection of TDPA deposited from mixed solutions with different water/ethanol ratios for aluminum alloy against corrosion in NaCl solution, Anti-Corrosion Methods and Materials, 64/2, 233–240, DOI 10.1108/ACMM-09-2015-1576.
- Jussila, P., Ali-Löytty, H., Lahtonen, K., Hirsimäki, M., Valden, M., 2010, Effect of surface hydroxyl concentration on the bonding and morphology of aminopropyl silane thin films on austenitic stainless steel, 2010, Surface and Interface Analysis, 42, 157-164.
- Kanoza, M., Flis-Kabulska, I., Flis, J., 2012, Effect of aging in air and immersion into phosphate solution on protectiveness and transformations of vinyltriethoxy silane nanofilms on iron, Corrosion Science, 61, 224–230.
- Kapakin, T., 2006, Scanning- Elektron Mikroskopu, YYÜ Veterinerlik Fakültesi Dergisi, 17 (1-2), 55-58.
- Karakaya, S., Gençyılmaz, O., Özbaş, Ö., 2012, In Katkılı Cds Filmlerinin Optik, Elektrik ve Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 14(2,) 52-58.
- Kathirvel, K., Thirumalairaj, B., Jaganathan, M., 2014, Quantum Chemical Studies on the Corrosion Inhibition of Mild Steel by Piperidin-4-One Derivatives in 1 M H₃PO₄, Open Journal of Metal, 4, 73-85.
- Katsonis, N., Marchenko, A., Fichou, D., Barrett, N., 2008, Investigation on the nature of the chemical link between acetylenic organosilane self-assembled monolayers and Au(111) by means of synchrotron radiation photoelectron spectroscopy and scanning tunneling microscopy, Surface Science, 602, 9–16.
- Kaur, I., Zhao, X., Bryce, M., R. , Schauer, P., A. , Low, P., J. vd., 2013, Modification of Electrode Surfaces by Self Assembled Monolayers of Thiol-Terminated Oligo(Phenyleneethynylene)s, Chem Phys Chem, 14, 431 – 440.
- Kaya, S., Guo, L., Kaya, C., Tüzün, B., Obot, I.B., vd, 2016, Quantum chemical and molecular dynamic simulation studies for the prediction of inhibition efficiencies of some piperidine derivatives on the corrosion of iron, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 65, 522-529.
- Khalidi, T.A., Lyon, S. B., 2012, The effect of interfacial chemistry on coating adhesion and performance: A mechanistic study using aminobutylphosphonic acid, Progress of Organic Coatings, 75, 449-455.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kibar, A., 2016, Süperhidrofobik ve hidrofobik yüzeyler üzerinde sıvı damlası gaz kabarcığı ve sıvı jeti dinamiğinin incelenmesi, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 22, 7, 613-619.
- Kim, D., Noh, J., Hara, M., Lee, H., 2001, An Adsorption Process Study on the Self Assembled Monolayer Formation of Octadecanethiol Chemisorbed on Gold Surface, Bulletin of the Korean Chemical Society, 22, 3, 276-280.
- Kim, H. G., Lee, J. G., Kim, S. S., 2018, Self-assembled monolayers as a defect sealant of Al₂O₃ barrier layers grown by atomic layer deposition, Organic Electronics, 52, 98-102.
- King, A.D., Birbilis, N., Scully, J.R., 2014, Accurate Electrochemical Measurement of Magnesium Corrosion Rates; a Combined Impedance, Mass-Loss and Hydrogen Collection Study, Electrochimica Acta, 121, 394-406.
- Kooli, W. M., Comensoli, L., Maillard, J., Albini, M., Gelb, P., J., Joseph, E., 2018, Bacterial Iron Reduction and Biogenic Mineral Formation for the Stabilisation of Corroded Iron Objects, Scientific Reports, 8:764.
- Kowalczyk, D., Slomkowski, S., 1996, Adsorption of aminopropyltriethoxy silane on quartz: an XPS and contact angle measurements study, International Journal of Adhesion and Adhesives, 16, 227-232.
- Kruszewski, K. M., Nistico, L., Longwell, M. J., Hynes, M. J., Maurer, J. A., vd., 2013, Reducing Staphylococcus aureus biofilm formation on stainless steel 316L using functionalized self-assembled monolayers, Materials Science and Engineering C, 33, 2059-2069.
- Laibinis, P., Whitesides, G., Allara, D., Tao, Y., Parikh, S., vd., 1991, Comparison of the Structures and Wetting Properties of Self-Assembled Monolayers of n-Alkanethiols on the Coinage Metal Surfaces, Cu, Ag, Au, Journal of American Chemical Society, 113, 7152-7167.
- Last, J. A., Russell, P., Nealey, P. F., Murphy, C. J., 2010, The Applications of Atomic Force Microscopy to Vision Science, Investigative Ophthalmology & Visual Science, 51, 12, 6083-6094.
- Li, D., Yu, X., Dong, Y., 2007, The different self-assembled way of n- and t-dodecyl mercaptan on the surface of copper, Applied Surface Science, 253, 4182-4187.
- Li, F., Zhong, H., Zhao, G., Wang, S., Liu, G., 2016, Adsorption of α -hydroxyoctyl phosphonic acid toilmenite/water interface and its application in flotation, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 490, 67-73.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Li, J., Ecco, L., Fedel, M., Ermini, V., Delmas, G., Pan, J., 2015, In-situ AFM and EIS study of a solventborne alkyd coating with nanoclay for corrosion protection of carbon steel, *Progress in Organic Coatings*, 87, 179–188.
- Liakos, L. L., Newman, R. C., McAlpine, E., Alexander, M. R., 2004, Comparative study of self-assembly of a range of monofunctional aliphatic molecules on magnetron-sputtered aluminium, *Surface and Interface Analysis*, 36, 347–354.
- Liang, Y., Wang, D., Wu, Y., Qingling, L., Xue, L., Feng, S., 2011, Perylene – Containing Polysiloxane: An Effective Candidate for Corrosion Protection of Iron Surface, *Applied Surface Science*, 257, 10576 – 10580.
- Lim, M., S., Smiley, K., J., Gawalt, E., S., 2010, Thermally Driven Stability of Octadecylphosphonic Acid Thin Films Grown on SS316L, *Scanning*, 32(5): 304–311.
- Liu, X., Chen, S., Ma, H., Liu, G., Shen, L., 2006, Protection of iron corrosion by stearic acid and stearic imidazoline self-assembled monolayers, *Applied Surface Science*, 253, 814–820.
- Lokesh, V., Keersmaecker, M., Adriaens, A., 2012, Self Assembled Films of Porphyrins with Amine Groups at Different Positions: Influence of Their Orientation on the Corrosion Inhibition and the Electrocatalytic Activity, *Molecules*, 17, 7824-7842.
- Lou, H. H., Huang, Y., 2006, Electroplating, *Encyclopedia of Chemical Processing*, DOI: 10.1081/E-ECHP-120007747, p: 1-10.
- Lushtinetz, R., Oliveira, A. F., Duarte, H. A., Seifert, G., 2010, Self-assembled Monolayers of Alkylphosphonic Acids on Aluminum Oxide Surfaces – A Theoretical Study, *Zeitschrift für Anorganische Chemie*, 636, 1506–1512.
- Ma, H., Y., Yang, C., Yin, B.S., Li, G.Y., Chen, S.H., vd., 2003, Electrochemical characterization of copper surface modified by n-alkanethiols in chloride-containing solutions, *Applied Surface Science*, 218, 143–153.
- Mahapatro, A., 2015, Bio-functional nano-coatings on metallic biomaterials, *Materials Science and Engineering C*, 55, 227–251.
- Mahapatro, A., Johnson, D. M., Patel, D. N., Feldman, M. D., Ayon, A. A., vd., 2006, The use of alkanethiol self-assembled monolayers on 316L stainless steel for coronary artery stent nanomedicine applications: an oxidative and in vitro stability study, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*, 2, 182–190.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Mahapatro, A., Negrón, T. D. M., Nguyen, A., 2015, Spectroscopic Evaluations of Interfacial Oxidative Stability of Phosphonic Nanocoatings on Magnesium, *Journal of Spectroscopy*, Article ID 350630, 8 pages, <http://dx.doi.org/10.1155/2015/350630>.
- Mani, G., Feldman, M., D., Oh, S., Agrawal, C., 2009, Surface modification of cobalt chromium–tungsten–nickel alloy using octadecyltrichlorosilanes, *Applied Surface Science*, 255, 5961–5970.
- Mastrangelo, F., Fioravanti, G., Quaresima, R., Vinci, R., Gherlone, E., 2011, Self-Assembled Monolayers (SAMs): Which Perspectives in Implant Dentistry?, *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, 2, 533-543.
- Maza, E., Fernández, H., Zon, M., A., Moressi, M., B., 2017, Electrochemical determination of fisetin using gold electrodes modified with thiol self-assembled monolayers, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 790, 1–10.
- Mert, B., Yüce, A., Kardaş, G., Yazıcı, B., 2014, Inhibition effect of 2-amino-4 methylpyridine on mildsteel corrosion: Experimental and theoretical investigation, *Corrosion Science*, 85, 287–295.
- Metoki, N., Liu, L., Beilis, E., Eliaz, N., Mandler, D., 2013, Preparation and Characterization of Alkylphosphonic Acid Self- Assembled Monolayers on Titanium Alloy by Chemisorption and Electrochemical Deposition, *Langmuir*, 30, 23, 6791-6799.
- Mioč, E., K., Gretić, Z., H., Čurković, H., O., 2018, Modification of cupronickel alloy surface with octadecylphosphonic acid self–assembled films for improved corrosion resistance, *Corrosion Science*, 134, 189–198.
- Mirmohseni, A., Oladegaragoze, A., Fotoohifar, F., 2007, New Aspects of Polyaniline Doping: A Study Based on Using Electrochemical Quartz Crystal Nanobalance, *Iranian Polymer Journal*, 16, 1, 3-12.
- Mistry, B., Sahoo, S., Jauhari, S., 2013, Experimental and theoretical investigation of 2-mercaptoquinoline-3-carbaldehyde and its Schiffbase as an inhibitor of mildsteel in 1 M HCL, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 704, 118–129.
- Neves, R. S., Silva, D. P. B., Motheo, A. J., 2013, Corrosion Protection of AA7075 Aluminium Alloy by Trimethoxy-Silanes Self-Assembled Monolayers, 2013, Article ID 142493, 9 pages, <http://dx.doi.org/10.1155/2013/142493>.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Njobuenwu, D., Oboho, E., Gumus, R., 2007, Determination of Contact Angle from Contact Area of Liquid Droplet Spreading on Solid Substrate, *Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies*, 10, 29–38.
- Nwankwo, H., U., Ateba, C., N., Olasunkanmi, L., O., Adekunle, A., S., Isabirye, D., A., vd., 2016, Synthesis, Characterization, Antimicrobial Studies and Corrosion Inhibition Potential of 1,8-dimethyl-1,3,6,8,10,13-hexaazacyclotetradecane: Experimental and Quantum Chemical Studies, *Materials*, 9, 107; doi:10.3390/ma9020107.
- O’Sullivan, C.K., Guilbault, G.G., 1999, Commercial quartz crystal microbalances – theory and Applications, *Biosensors & Bioelectronics*, 14, 663–670.
- Pang, X., Li, C., Li, X., Zhu, B., Gao, J., 2018, Electrochemiluminescence, Quantum Chemical Calculation, Electrochemical Impedance Spectroscopy, Electrochemical Potentiodynamic Polarization Study on the Corrosion Inhibition and Mechanism of Organic Inhibitors for Q235 Carbon Steel in 3.5% NaCl, *CPQ Medicine*, 2, 1, 01-24.
- Paszternak, A., Felhősi, I., Paszti, Z., Kuzmann, E., Vertes, A., vd., 2010, Surface analytical characterization of passive iron surface modified by alkyl-phosphonic acid layers, *Electrochimica Acta*, 55, 804–812.
- Paszternák, A., Felhősi, I., Keresztes, Z., Kálmán, E., 2007, Formation and Structure of Alkyl-Phosphonic Acid Layers on Passive Iron, *Materials Science Forum*, 537-538, 239-246.
- Paunovic, M., Schlesinger, M., Snyder, D., D., 2010, *Fundamental Considerations*, John Wiley & Sons, Inc, p: 29-32.
- Prakash, S., Karacor, M.B., Banerjee, S., 2009, Surface modification in microsystems and nanosystems, *Surface Science Reports*, 64, 233-254.
- Prashar, D., 2012, Self Assembled Monolayers -A Review, *International Journal of ChemTech Research*, 4, 1, 258-265.
- Protsenko, V., Danilov, F., 2014, Kinetics Study and Influence of Water-Soluble Polymer on the Electrodeposition of Iron From a Citrate-Chloride Electrolyte on the Basis of Fe(III), *Turkish Journal of Chemistry*, 39, p: 610 – 619.
- Pujari, S., P., Scheres, L., Marcelis, A., T., M., Zuilhof, H., 2014, Covalent Surface Modification of Oxide Surfaces, *Angewandte Chemie International Edition*, 53, 6322 – 6356.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Qiang, Y., Fu, S., Zhang, S., Chen, S., Zou, X., 2018, Designing and fabricating of single and double alkyl-chain indazole derivatives self-assembled monolayer for corrosion inhibition of copper, *Corrosion Science*, *Corrosion Science*, 140, 111–121,
- Qu, J., Chen, G., Wang, H., Nie, D., 2013, Effect of water content on corrosion inhibition behavior of self-assembled TDPA on aluminum alloy surface, *Transactions of Nonferrous Metals Society China*, 23, 3137–3144.
- Quiñones, R., Raman, A., Gawalt, E. S., 2008, Functionalization of nickel oxide using alkylphosphonic acid self-assembled monolayers, *Thin Solid Films*, 516, 8774–8781.
- Rajendran, S., Sribharathy, V., Krishnaveni, A., Sathiyabama, J., Robert Kennedy, Z. vd., 2012, Corrosion inhibitive property of self assembled Nano Films formed by Adipic Acid molecules on carbon steel surface, *Elixir Thin Film Technology*, 50, 10509-10513.
- Rončević, I. Š., Vladislavić, N., Buzuk, M., 2018, Surface Modifications of the Biodegradable Magnesium Based Implants with Self-Assembled Monolayers Formed by T-BAG Method, *Acta Chimica Slovenica*, 65, 11 sayfa, DOI: 10.17344/acsi.2018.4400.
- Ruckenstein, E., Li, Z. F., 2005, Surface modification and functionalization through the self- assembled monolayer and graft polymerization, *Advances in Colloid and Interface Science*, 113, 43– 63.
- Saraç, S., 1995, *Metal Kaplama Ve Elektrokimyasal Teknolojiler*, 249s, Çağlayan Kitabevi, İstanbul, s: 48-57.
- Schreiber, F., 2000, Structure and growth of self-assembling monolayers, *Progress in Surface Science*, 65, 151-256.
- Sinapi, F., Delhalle, J., Delhalle, Z., 2002, XPS and electrochemical evaluation of two dimensional organic films obtained by chemical modification of self-assembled monolayers of (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane on copper surfaces, *Materials Science And Engineering, C* 22, 345–353
- Shahabi, S., Hamidi, S., Ghasemi, J. B., Norouzi, P., Shakeri, A., 2019, Synthesis, experimental, quantum chemical and molecular Dynamics study of carbon steel corrosion inhibition effect of two Schiff bases in HCl solution, *Journal of Molecular Liquids*, 285, 626–639.
- Shouqing, X., Xiaohui, L., 2017, Preparation and Anticorrosion of Octadecyl Trichlorosilane SAMs for Copper Surface, *International Journal of Analytical Chemistry*, Article ID 4975714, 5 pages , <https://doi.org/10.1155/2017/4975714>.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Szociński, M., Darowicki, K., 2016, Performance of zinc-rich coatings evaluated using AFM-based electrical properties imaging, *Progress in Organic Coatings* 96, 58–64.
- Şeker, A., Gürten, A., A., 2015, Asidik Ortamda Yumuşak Çeliğin Korozyonu Üzerine Melia Azedarach Özütünün İnhibitör Davranışı, *El-Cezerî Fen ve Mühendislik Dergisi*, 2, 3, 1-13.
- Telegdi, J., A. Shaban, A., E. Ka'İma'n, E., 2000, EQCM study of copper and iron corrosion inhibition in presence of organic inhibitors and biocides, *Electrochimica Acta*, 45, 3639–3647.
- Tezcan, R., Tezcan, H., 2007, *Metaller Kimyası*, 288s, Nobel yayınları, Ankara, s: 216, 220 - 224.
- Toukal, L., Keraghel, S., Benghanem, F., Ourari, A., 2018, Electrochemical, Thermodynamic and Quantum Chemical Studies of Synthesized Benzimidazole Derivative as an Eco-Friendly Corrosion Inhibitor for XC52 Steel in Hydrochloric Acid, *International Journal of Electrochemical Science*, 13, 951 – 974.
- Tsai, W., Taberna, P., Simon, P., 2014, Electrochemical Quartz Crystal Microbalance (EQCM) Study of Ion Dynamics in Nanoporous Carbons. (2014) *Journal of the American Chemical Society*, 136, 24, 8722-8728.
- Tsubasa K., Teppei H., Naoya S., Kazuki N., Kazuo Y., 2016, Substituent Effects at the Benzyl Position and Aromatic Ring of Silane-Coupling Agents Containing 2-Nitrobenzyl Esters on Photosensitivity and Hydrophobic Surface of a Self-Assembled Monolayer (SAM), *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 89, 125-134.
- Üneri, S., 2011, Korozyon ve Önlenmesi, *Korozyon Derneği Yayınları*, 442s, s: 8-12, 40-43, 70-95, 123, 129, 245.
- Vahabi, S., Salman, B., N., Javanmard, A., 2013, Atomic Force Microscopy Application in Biological Research: A Review Study, *Iranian Journal of Medical Sciences*, 38, 2, 76-83.
- Vuori, L., Hannula, M., Lahtonen, K., Jussila, Ali-Löytty, P., 2014, Controlling the synergetic effects in (3-aminopropyl)trimethoxysilane and (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane adsorption on stainless steel surfaces, *Applied Surface Science*, 317, 856–866.
- Wan, Y., Wang, Y., Zhang Q., Wang, Z., Xu, Z., Liu, C., 2012, Enhanced tribology durability of a self-assembled monolayer of alkylphosphonic acid on a textured copper substrate, *Applied Surface Science*, 259, 147– 152

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Wang, D., Ni, Y., Huo, Q., Tallman, D. E., 2005, Self-assembled monolayer and multilayer thin films on aluminum 2024-T3 substrates and their corrosion resistance study, *Thin Solid Films*, 471, 177–185.
- Wang, H., Li, M., Qu, J., Cao, Z., Chen, G., vd., 2014, Corrosion protection of stainless steel by a self-assembled organosilane bilayer, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 61, 5, 307-313.
- Watson, S., Nie, M., Wang, L., Stokes, K., 2015, Challenges and developments of self-assembled monolayers and polymer brushes as a green lubrication solution for tribological applications, *Royal Society of Chemistry Advances*, 5, 89698–89730.
- Yalçın, H., Koç, T., 1999, *Katodik Koruma*, Palme Yayınları, Ankara, 356s, s: 87, 179.
- Yang, W., Li, T., Zhou, H., Huang, Z., Fu, C., vd., 2016, Electrochemical and anti-corrosion properties of octadecanethiol and benzotriazole binary self-assembled monolayers on copper, *Electrochimica Acta*, 220, 245–251.
- Yoshioka, T., Tsuru, K., Hayakawa, S., Osaka, A., 2003, Preparation of alginic acid layers on stainless-steel substrates for biomedical applications, *Biomaterials*, 24, 2889–2894.
- Yurt, A., Aykın, Ö., 2011, Diphenolic Schiff bases as corrosion inhibitors for aluminium in 0.1 M HCl: Potentiodynamic polarisation and EQCM investigations, *Corrosion Science*, 53, 3725–3732.
- Yurt, A., Pınarbaşı, A., 2010, Yumuşak Çeliğin Asidik Korozyonuna Bir Salisilaldimin Schiff Bazının İnhibitör Etkisi, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, XXIII, 2, 95-114.
- Yurt, A., Bereket, G., Öğretir, C., 2005, Quantum chemical studies on inhibition effect of amino acids and hydroxycarboxylicacids on pitting corrosion of Aluminium alloy 7075 in NaCl solution, *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 725, 215–221.
- Yüksel Aydar, A., Bağdatlıoğlu, N., 2014, Yemeklik Yağların Yüzey Gerilimi ve Temas Açılarının Belirlenmesinde Uygulanan Yöntemler, *Akademik Gıda*, 12, 1, 108-114.
- Zhang, C., Awasthi, A. P., Geubelle, P. H., Grady, M. E., Sottos, N. R., 2017, Effects of interface roughness on cohesive strength of self-assembled monolayers, *Applied Surface Science*, 397, 192–198.
- Zhang, B., Feng, H., Lin, F., Wang, Y., Wang, L., Dong, Y., Li, W., 2016, Superhydrophobic Surface Fabricated on Iron Substrate by Black Chromium Electrodeposition and Its Corrosion Resistance Property, *Applied Surface Science*, 378, 388 – 396.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Zhang, J., Qiao, G., Hu, S., Yan, Y., Ren, Z., Yu, L., 2011, Theoretical evaluation of corrosion inhibition performance of imidazoline compounds with different hydrophilic groups, *Corrosion Science*, 53, 147–152.
- Zhang, Z., Chen, S., Feng, Y., Ding, Y., Zhou, J., Jia, H., 2009, Electrochemical and Molecular Studies on the Corrosion Inhibition of L-Glutamine Monolayers on an Iron Surface, *Journal of Serbian Chemical Society*, 74 (4), 407 – 415.
- Zhang, Z., Chen, S., Li, Y., Li, S., Wang, L., 2009, A study of the inhibition of iron corrosion by imidazole and its derivatives Self-assembled films, *Corrosion Science*, 51, 291–300.
- Zhang, Z., Tian, N., Zhang, L., Wu, L., 2015, Inhibition of the Corrosion of Carbon Steel in HCl Solution by Methionine and its Derivatives, *Corrosion Science*, 98, 438–449.
- Zhou, J., Chen, S., Zhang, L., Feng, Y., Zhai, H., 2007, Studies Of Protection Of Self Assembled Films By 2-Mercapto-5-Methyl-1,3,4-Thiazdizaole On Iron Surface In 0,1 M H₂SO₄ Solution, *Journal of Electroanalytic Chemistry*, 612, 257-268.
- Zhu, Z., Xu, Gu., An, Y., He, C., 2014, Construction of octadecyltrichlorosilane self-assembled monolayer on stainless steel 316L surface, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 457, 408–413.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler:

Ad-Soyad: Kezban AYKUT
Uyruğu: T.C.
Doğum Yeri: Eskişehir
Doğum Tarihi: 01.05.1988

Eğitim bilgileri:

2013- :Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizikokimya
Anabilim Dalında Bütünleşik Doktora Programı-Eskişehir
2006-2011 : Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-Eskişehir
2002-2005 : Cumhuriyet Lisesi-Eskişehir

Bilimsel çalışmalar:

Projeler:

Demir yüzeyinin fosfonik asit, silan ve amin türevleriyle modifikasyonu, Eskişehir
Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi, Proje No: 2015-616.

Bilimsel Toplantılarda Sunulan Bildiriler:

A. Yurt, K. Aykut, EQCM study of protective phosphonic acid nanolayers for acidic
corrosion of iron, European Materials Research Society, 2016 Spring Meeting, 2016.

A. Yurt, K. Aykut, In-situ monitoring of undecylphosphonic acid self-assembled
monolayer chemisorption with combined EQCM and polarisation techniques, 3rd
International Conference On Pure And Applied Sciences (ICPA3), United Arab Emirates,
2017.