T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYASAL KOROZYON DİRENCİNE SAHİP ÇOK KATMANLI FİLMLERİN HAZIRLANMASI ve KARAKTERİZASYONU

Aleyna Nur BAŞEY

DANIŞMAN
Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler, Tezli Yüksek Lisans Programı

Haziran, 2024

TEZ KABUL VE ONAYI

Aleyna Nur BAŞEY tarafından, **Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ** danışmanlığında hazırlanan **" KİMYASAL KOROZYON DİRENCİNE SAHİP ÇOK KATMANLI FİLMLERİN HAZIRLANMASI ve KARAKTERİZASYONU "** başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından **12/06/2024** tarihinde yapılan sınav sonucunda **oy birliği** ile başarılı bulunarak **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

		İmza	**Sonuç**
DANIŞMAN	Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ İstanbul Üniversitesi- Cerrahpaşa Kimyasal Mühendisliği Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Prof. Dr. İlven MUTLU İstanbul Üniversitesi- Cerrahpaşa Malzeme ve Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Prof. Dr. Fevzi Çakmak CEBECİ Sabancı Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Nano Mühendislik Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret

BEYAN

Bu tez çalışmasının kendi çalışmam olduğunu, tezin planlanmasından yazımına kadar bütün aşamalarda etik dışı davranışımın olmadığını, bu tezdeki bütün bilgileri akademik ve bilimsel etik kuralları içinde elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını ve her türlü hukuki sorumluluğu aldığımı kabul ederim.

Aleyna Nur BAŞEY

Babama ithaf ediyorum…

BÜTÇE DESTEKLERİ

KİMYASAL KOROZYON DİRENCİNE SAHİP ÇOK KATMANLI FİLMLERİN HAZIRLANMASI ve KARAKTERİZASYONU

Bu tez çalışması için herhangi bir kurumdan bütçe desteği alınmamıştır.

TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi, birikim ve deneyimleriyle yoluma ışık tutan, ilk günden beri bana inanan, sürekli desteğiyle her aşamada yanımda olan kıymetli hocam Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ'e en içten dileklerimle teşekkür eder, sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

2210-A Yurtiçi Yüksek Lisans Burs Programı kapsamındaki maddi desteklerinden dolayı Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu Bilim İnsanı Destek Programları Başkanlığı'na (TÜBİTAK BİDEB) teşekkür ederim.

Lisans ve yüksek lisans eğitimim süresince kendilerinden çok şey öğrendiğim başta Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı Başkanı saygıdeğer hocam Prof. Dr. Gülten GÜRDAĞ olmak üzere, Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı'nın tüm kıymetli hocaları ve öğretim elemanlarına teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca her anımda desteklerini hissettiğim, fikir ve önerileriyle çalışmalarımı zenginleştiren kıymetli çalışma ve ekip arkadaşlarım Araş. Gör. Göknur DÖNMEZ'e, Araş. Gör. Ayça MÜFTÜLER'e, Kimya Yük. Müh. Hacer Yeşim CENGİZ'e ve Kimya Yük. Müh. Eymen KONYALI'ya sonsuz sevgi ve şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmam kapsamında elektrokimyasal analizlerin gerçekleştirilmesinde yardım ve önerilerini esirgemeyen İÜC Malzeme ve Metalurji Mühendisliği Bölümü değerli hocalarından Sayın Prof. Dr. İlven MUTLU'ya emek ve desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Lisans sıralarından bugüne hayatımın her anında desteğini hissettiğim, varlığıyla hayatımı renklendiren biricik arkadaşım Ayşenur YALÇIN'a desteği ve sevgisi için en içten dileklerimle teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan ve koşulsuz desteğini esirgemeyen Muhammed Yusuf UŞMA'ya her anımda sağladığı motivasyon ve mutluluk için sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, kısa süre önce aramızdan ayrılan sevgili babam Erdoğan BAŞEY'i rahmetle anar, hayatım boyunca sağladıkları azalmayan sevgi ve destek için annem Sebahat BAŞEY'e, abim Volkan BAŞEY ve eşi Çiğdem BAŞEY'e, ablam Gülay KARA ve eşi Osman KARA'ya, yeğenlerim Ayşe Mina KARA, Beren BAŞEY ve Zeynep Sina KARA'ya sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2024 Aleyna Nur BAŞEY

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ KABUL VE ONAYI ..... **ii**
BEYAN ..... **iii**
BÜTÇE DESTEKLERİ ..... **v**
TEŞEKKÜR ..... **vi**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xi**
TABLO LİSTESİ ..... **xiv**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xvi**
ÖZET ..... **xix**
ABSTRACT ..... **xxi**
1. GİRİŞ **1**
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE **4**
2.1. FONKSİYONEL İNCE FİLM TEKNOLOJİSİ 4
2.2. İNCE FİLM ÜRETİM YÖNTEMLERİ 4
2.3. POLİMERİK YAPILI ÇOK KATMANLI İNCE FİLMLERİN ÜRETİM TEKNİKLERİ 5
2.3.1. Langmuir Blodgett (LB) 5
2.3.2. Katmanlı Kaplama (LbL) 7
2.3.2.1. Daldırarak Kaplama 10
2.3.2.2. Sprey Kaplama 12
2.3.2.3. Döndürerek Kaplama 13
2.4. KUVARS KRİSTAL MİKRO TERAZİ-DİSİPASYON (QCM-D) TEKNİĞİ 15
2.5. METAL YÜZEYLERDE KOROZYON 17
2.6. METAL YÜZEYLERDE KOROZYON KORUMASI 20
2.6.1. Uygun Malzeme Seçimi ile Korozyon Koruması 21
2.6.2. İnhibitör Kullanımı ile Korozyon Koruması 22

2.6.3. Elektrokimyasal Yöntemlerle Korozyon Koruması 25
2.6.4. Kaplama Yöntemiyle Korozyon Koruması 26
2.7. ANTİKOROZİF ÖZELLİĞE SAHİP KİMYASAL YAPILAR 28
2.8. AKILLI POLİMERİK KAPLAMA SİSTEMLERİYLE KOROZYON KORUMASI 30
2.9. LİTERATÜR TARAMASI ve ÖZGÜN DEĞER 30
3. YÖNTEM 38
3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER 38
3.2. KULLANILAN POLİELEKTROLİTLERİN KİMYASAL YAPISI VE ÖZELLİKLERİ 38
3.2.1. Katyonik Polielektrolitler 38
3.2.2. Anyonik Polielektrolitler 39
3.3. POLİELEKTROLİT ÇÖZELTİLERİNİN HAZIRLANMASI 40
3.4. İNHİBİTÖR ÇÖZELTİLERİNİN HAZIRLANMASI 40
3.4.1. İyonik Sıvı Çözeltilerinin Hazırlanması 41
3.4.2. Benzotriazol Çözeltilerinin Hazırlanması 41
3.5. PEM'LERİN QCM-D TEKNİĞİ İLE HAZIRLANMASI ve FİLM GELİŞİMİNİN TAKİP EDİLMESİ 42
3.6. ANTİKOROZİF AJAN İÇEREN LbL FİLMLERİN HAZIRLANMASI VE QCM-D İLE TAKİBİ 45
3.6.1. Antikorozyon Ajanlarının Hazırlanan PEM Üzerine Yüklenmesi 46
3.6.2. Antikorozyon Ajanların Katyonik Polielektrolit İçerisinde LbL Filme Entegrasyonu 48
3.7. PEM'LERİN DALDIRARAK KAPLAMA YÖNTEMİ İLE CAM VE METAL UZERİNDE HAZIRLANMASI 49
3.8. SPEKTROSKOPİK ANALİZLER 51
3.8.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi 51
3.8.2. UV-VIS Analizi 51
3.9. YÜZEY KARAKTERİZASYON ANALİZLERİ 52
3.9.1. Temas Açısı Ölçümü 52
3.9.2. Optik Mikroskop Analizi 52
3.10. ELEKTROKİMYASAL ANALİZLER 52

4. BULGULAR 53
4.1. GENEL KISIM 53
4.2. QCM-D SONUÇLARI 53
4.2.1. $(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5$ Filmler 53
4.2.2. Antikorozyon Ajanlarının LbL Çok Katmanlı Filme Uygulanması 55
4.2.2.1. PEM Yapısı Üzerinden İyonik Sıvı Çözeltisi Geçirilmesi 55
4.2.2.2. PEM Yapısı Üzerinden BTA Çözeltisi Geçirilmesi 57
4.2.3. Antikorozyon Ajanların Katyonik Polielektrolit İçerisinde LbL Filme Uygulanması 59
4.2.3.1. $(PAH.IL\text{-}PSS)_5$ Filmleri 59
4.2.3.2. $(PAH.IL\text{-}PAA)_5$ Filmleri 61
4.2.3.3. $(PAH.BTA\text{-}PSS)_5$ Filmleri 66
4.2.3.4. $(PAH.BTA\text{-}PAA)_5$ Filmleri 68
4.2.3.5. $(PAH.IL.BTA\text{-}PAA)_5$ Filmleri 70
4.3. FTIR SONUÇLARI 73
4.3.1. (PAH.BTA-PAA) Filmi 73
4.3.2. $(PAH.IL_{0,8}\text{-}PAA)$ Filmi 74
4.3.3. (PAH.IL.BTA-PAA) Filmi 75
4.4. UV-VIS SONUÇLARI 76
4.4.1. (PAH.BTA-PAA) Filmi 76
4.4.2. $(PAH.IL_{0,8}\text{-}PAA)$ Filmi 77
4.4.3. (PAH.IL.BTA-PAA) Filmi 77
4.5. TEMAS AÇISI SONUÇLARI 79
4.6. OPTİK MİKROSKOP SONUÇLARI 81
4.7. OCP SONUÇLARI 82
4.8. TAFEL SONUÇLARI 83
4.9. POTANSİYODİNAMİK POLARİZASYON SONUÇLARI 85
4.10. EIS SONUÇLARI 86
5. TARTIŞMA 89
5.1. QCM-D SONUÇLARI 89

5.1.1. Antikorozyon Ajanlarının LbL Çok Katmanlı Filme Uygulanması 90
5.1.1.1. PEM Yapısı Üzerinden İyonik Sıvı Çözeltisi Geçirilmesi 90
5.1.1.2. PEM Yapısı Üzerinden BTA Çözeltisi Geçirilmesi 91
5.1.2. Antikorozyon Ajanların Katyonik Polielektrolit Çözeltisi İçerisinde LbL Filme Uygulanması 91
5.1.2.1. $(PAH.IL\text{-}PSS)_5$ Filmleri 91
5.1.2.2. $(PAH.IL\text{-}PAA)_5$ Filmleri 92
5.1.2.3. $(PAH.BTA\text{-}PSS)_5$ Filmleri 94
5.1.2.4. $(PAH.BTA\text{-}PAA)_5$ Filmleri 94
5.1.2.5. $(PAH.IL.BTA\text{-}PAA)_5$ Filmleri 94
5.2. FTIR SONUÇLARI 99
5.3. UV-VIS SONUÇLARI 99
5.3.1. (PAH.BTA-PAA) Filmi 99
5.3.2. ($PAH.IL_{0,8}$-PAA) Filmi 100
5.3.3. (PAH.IL.BTA-PAA) Filmi 100
5.4. TEMAS AÇISI SONUÇLARI 100
5.5. OPTİK MİKROSKOP SONUÇLARI 101
5.6. OCP SONUÇLARI 101
5.7. TAFEL SONUÇLARI 102
5.8. POTANSİYODİNAMİK POLARİZASYON SONUÇLARI 103
5.9. EIS SONUÇLARI 103
6. SONUÇ VE ÖNERİLER 104
KAYNAKLAR 106
İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI 119
ETİK KURUL İZİN YAZISI 120
KURUM İZNİ YAZILARI 121
ÖZGEÇMİŞ 122

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1: Korozyon önleyici kaplamalar, LbL, QCM-D, korozyon;LbL, korozyon;QCM-D ve korozyon;QCM-D;polielektrolit anahtar kelimeleri kullanılarak Science Direct veri tabanında yapılan tarama sonucuna göre 2017-2023 yılları arasında yayımlanmış bilimsel çalışmaların (derleme ve araştırma makalesi, ansiklopedi, kitapta bölüm) yıllara göre değişim grafiği (veri tabanına erişim tarihi: 15.05.2024). 2

Şekil 2.1: Amfifilik moleküllere ait kimyasal yapının genel gösterimi. 6

Şekil 2.2: Langmuir-Blodgett (LB) yönteminin şematik gösterimi. a) Hidrofilik destek tabakanın daldırılması, b) Destek tabakanın kaplama çözeltisinden çıkarılması esnasında hidrofilik-hidrofilik etkileşimle ilk katmanın oluşturulması, c) Tek katmanlı yüzeyin daldırılması esnasında hidrofobik-hidrofobik etkileşimle 2 katman oluşumu d) Şematik gösterim. 7

Şekil 2.3: LbL tekniğiyle katmanlı yapının oluşumu. 10

Şekil 2.4: Daldırarak kaplama yöntemine ait şematik gösterim 11

Şekil 2.5: Sprey kaplama yöntemine ait şematik bir gösterim 12

Şekil 2.6: Döndürerek kaplama yöntemine ait şematik gösterim. 14

Şekil 2.7: QCM-D sistemine ait şematik bir gösterim. 16

Şekil 2.8: Çelik yüzeyde korozyon mekanizmasının genel gösterimi 18

Şekil 2.9: Korozyon türleri. 19

Şekil 2.10: Korozyon Kontrol Yöntemleri (Zehra et al., 2021b, 2022). 21

Şekil 2.11: Korozyon İnhibitörlerinin Sınıflandırılması (Umoren et al., 2022a; Zehra et al., 2021b). 23

Şekil 2.12: Çelik yüzeyde katodik ve anodik pasivasyon mekanizmasının genel şeması (Revie & Uhlig, n.d.-b). 24

Şekil 3.1: Kuvars kristal sensör temizleme prosesi ve UV-Ozon işlemine ait şematik bir gösterim. 43

Şekil 3.2: LbL PEM'lerin oluşumu için örnek bir gösterim. 44

Şekil 3.3: Zamana bağlı frekanstaki, birim alan başına kütle miktarındaki ve enerji disipasyon faktöründeki değişimlere ait örnek bir gösterim. 45

Şekil 3.4: Tez kapsamında uygulanan birinci yaklaşıma ait şematik gösterim.....47

Şekil 3.5: Tez kapsamında benimsenen ikinci yaklaşıma ait şematik gösterim. 48

Şekil 3.6: Daldırarak kaplama yöntemine ait şematik gösterim. 50

Şekil 3.7: Kaplanmamış ve daldırarak kaplama yöntemiyle elde edilmiş PEM kaplı destek yüzey.....51

Şekil 4.1: $(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmlerine ait t-Δf ve t-ΔM/A grafikleri.....54

Şekil 4.2: $(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmlerine ait t-ΔD grafiği. 55

Şekil 4.3: $(PAH\text{-}PSS)_5\text{-}IL_{0.25}$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5\text{-}IL_{0.25}$ filmlerine ait t-Δf ve t-ΔM/A grafiği.....56

Şekil 4.4: $(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmlerinin IL ile yükleme ve USS ile yıkama sonrasına ait a) t-ΔD değişim grafikleri ve b) ΔM/A değerleri. 57

Şekil 4.5: $(PAH\text{-}PSS)_5$-BTA ve $(PAH\text{-}PAA)_5$-BTA filmlerine ait t-Δf ve t-ΔM/A grafiği.....58

Şekil 4.6: $(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmlerinin BTA ile yükleme ve USS ile yıkama sonrasına ait a) t-ΔD değişim grafikleri ve b) ΔM/A değerleri. 59

Şekil 4.7: $(PAH.IL_{10}\text{-}PSS)_5$ ve $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmlerine ait t-Δf ve t-ΔM/A grafiği.....60

Şekil 4.8: $(PAH.IL_{10}\text{-}PSS)_5$ ve $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmlerine ait t-ΔD grafiği. 61

Şekil 4.9: $(PAH.IL_{10}\text{-}PAA^*)_5$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmlerine ait t-Δf ve t-ΔM/A grafiği.....62

Şekil 4.10: $(PAH.IL_{10}\text{-}PAA)_5$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmlerine ait t-ΔD grafiği. 63

Şekil 4.11: $5x10^{-3}$M IL kullanılarak hazırlanan; $(PAH.IL_{10}\text{-}PAA)_5$, $(PAH.IL_4\text{-}PAA)_5$, $(PAH.IL_2\text{-}PAA)_5$, $(PAH.IL_{1,2}\text{-}PAA)_5$, $(PAH.IL_{0,8}\text{-}PAA)_5$, $(PAH.IL_{0,6}\text{-}PAA)_5$, $(PAH.IL_{0,4}\text{-}PAA)_5$ ve $(PAH.IL_{0,3}\text{-}PAA)_5$filmlerine ait t-Δf ve t-ΔM/A grafiği. 64

Şekil 4.12: $5x10^{-3}$M IL içeren; $(PAH.IL_{10}\text{-}PAA)_5$, $(PAH.IL_4\text{-}PAA)_5$, $(PAH.IL_2\text{-}PAA)_5$, $(PAH.IL_{1,2}\text{-}PAA)_5$, $(PAH.IL_{0,8}\text{-}PAA)_5$, $(PAH.IL_{0,6}\text{-}PAA)_5$, $(PAH.IL_{0,4}\text{-}PAA)_5$ ve $(PAH.IL_{0,3}\text{-}PAA)_5$ filmlerine ait t-ΔD grafiği. 65

Şekil 4.13: $(PAH.BTA\text{-}PSS)_5$ ve $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmlerine ait t-Δf ve t-ΔM/A grafiği.....67

Şekil 4.14: $(PAH.BTA\text{-}PSS)_5$ ve $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmlerine ait t-ΔD grafiği. 68

Şekil 4.15: $(PAH.BTA\text{-}PAA)_5$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmlerine ait t-Δf ve t-ΔM/A grafiği. 69

Şekil 4.16: $(PAH.BTA\text{-}PAA)_5$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmlerine ait t-ΔD grafiği.....70

Şekil 4.17: $(PAH.IL.BTA\text{-}PAA)_5$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmlerine ait t-Δf ve t-ΔM/A grafiği. 71

Şekil 4.18: $(PAH.IL.BTA\text{-}PAA)_5$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmlerine ait t-ΔD grafiği.....72

Şekil 4.19: (PAH.BTA-PAA) ve (PAH-PAA) filmlerine ait FTIR spektrumları.....73

Şekil 4.20: (PAH.$IL_{0,8}$-PAA) ve (PAH-PAA) filmlerine ait FTIR spektrumları.....74

Şekil 4.21: PAH.IL.BTA-PAA) ve (PAH-PAA) filmlerine ait FTIR spektrumları. 75

Şekil 4.22: (PAH.BTA-PAA)'ya ait a) 2, 4, 6, 8 ve 10 katmanlı ince filmlerin UV spektrumları, b) katman sayısı-absorbans grafiği. 76

Şekil 4.23: PAH.$IL_{0,8}$-PAA)'a ait a) 2, 4, 6, 8 ve 10 katmanlı filmlerin UV spektrumları b) katman sayısı-absorbans grafiği. 77

Şekil 4.24: (PAH.IL.BTA-PAA)'a ait 2, 4, 6, 8 ve 10 katmanlı filmlerin UV spektrumları. ..78

Şekil 5.25: (PAH.IL.BTA-PAA) filmine ait a) IL moleküllerinden b) BTA moleküllerinden ileri gelen katman sayısı-absorbans grafikleri. 78

Şekil 4.26: a) Kaplama yapılmamış, b) H_3PO_4 çözeltisiyle ön işlem görmüş, c) (PAH.BTA-PAA), d) (PAH.$IL_{0,8}$-PAA), e) (PAH.BTA.IL-PAA) filmleriyle kaplanmış AA2024'e ait optik mikroskop görüntüleri. 81

Şekil 4.27: Kaplama yapılmamış AA2024 ve $(PAH.BTA\text{-}PAA)_{50}$, $(PAH.IL_{0,8}\text{-}PAA)_{50}$, $(PAH.BTA.IL\text{-}PAA)_{50}$ ince filmleriyle kaplanmış AA2024 numunelerine ait OCP eğrileri...83

Şekil 4.28: Kaplama yapılmamış AA2024 ve $(PAH.BTA\text{-}PAA)_{50}$, $(PAH.IL_{0,8}\text{-}PAA)_{50}$, $(PAH.BTA.IL\text{-}PAA)_{50}$ ince filmleriyle kaplanmış AA2024 numunelerine ait Tafel eğrileri. .84

Şekil 4.29: Kaplama yapılmamış AA2024 ve $(PAH.BTA\text{-}PAA)_{50}$, $(PAH.IL_{0,8}\text{-}PAA)_{50}$, $(PAH.BTA.IL\text{-}PAA)_{50}$ filmleriyle kaplanmış AA2024 numunelerine ait Potansiyodinamik Polarizasyon eğrileri 85

Şekil 4.30: Kaplama yapılmamış AA2024 ve $(PAH.IL.BTA\text{-}PAA)_{50}$, $(PAH.BTA\text{-}PAA)_{50}$ $(PAH.IL_{0,8}\text{-}PAA)_{50}$, filmleriyle kaplanmış AA2024 numunelerine ait EIS verilerinden elde edilen Nyquist diyagramı. 86

Şekil 4.31: EIS verileri için kullanılan eşdeğer elektrik devresi modeli. 87

Şekil 5.1: $(PAH.IL_X\text{-}PAA)_5$, $(PAH\text{-}PAA)_5$, $(PAH.IL_{10}\text{-}PSS)_5$, $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmlerine ait IL konsantrasyonuna bağlı ΔM/A değerleri. 93

Şekil 5.2: $(PAH.IL_{0,8}\text{-}PAA)_5$, $(PAH.BTA\text{-}PAA)_5$ ve $(PAH.IL.BTA\text{-}PAA)_5$ PEM'lerine ait t-Δf ve t-ΔM/A grafikleri. 96

Şekil 5.3: $(PAH.IL_{0,8}\text{-}PAA)_5$, $(PAH.BTA\text{-}PAA)_5$ ve $(PAH.IL.BTA\text{-}PAA)_5$ filmlerine ait t-ΔD grafiği. 97

Şekil 5.4: Birinci yaklaşım sonucu elde edilen PEM yapısına ait şematik gösterim. 98

Şekil 5.5: İkinci yaklaşım sonucu elde edilen antikorozyon ajan yüklü PEM yapısına ait şematik gösterim. 99

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Yaygın kullanılan zayıf ve kuvvetli polielektrolitlerin (PE) kimyasal yapıları. 9

Tablo 3.1: Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler, özellikleri ve üreticileri. 38

Tablo 3.2: Tez çalışmasında kullanılan katyonik PE'ye ait bilgiler. 39

Tablo 3.3: Tez çalışmasında kullanılan anyonik PE'lere ait bilgiler. 39

Tablo 3.4: Tez çalışmasında kullanılan korozyon inhibitörlerine ait bilgiler. 40

Tablo 3.5: Tez çalışmasında kullanılan BTA çözeltilerine ait ayrıntılı bilgiler. 41

Tablo 3.6: Tez kapsamında hazırlanan BTA-PE karışımları ve konsantrasyonları.....48

Tablo 3.7: Tez kapsamında hazırlanan IL-PE karışımları ve konsantrasyonları.....49

Tablo 4.1: $(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmlerine ait yıkama sonrası Δf, $\Delta M/A$, ΔD değerleri. 55

Tablo 4.2: $(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmlerinin IL ile yükleme ve USS ile yıkama sonrasına ait Δf, $\Delta M/A$, ΔD ve kütle değişimi değerleri. 57

Tablo 4.3: $(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmlerinin BTA ile yükleme ve USS ile yıkama sonrasına ait Δf, $\Delta M/A$, ΔD ve kütle değişimi değerleri. 59

Tablo 4.4: $(PAH.IL\text{-}PSS)_5$ filme ait Δf, $\Delta M/A$ ve ΔD değerleri. 61

Tablo 4.5: $(PAH.IL_{10}\text{-}PAA)_5$ Δf, $\Delta M/A$ ve ΔD değerleri. 63

Tablo 4.6: $5x10^{-3}$M IL içeren; $(PAH.IL_{10}\text{-}PAA)_5$, $(PAH.IL_4\text{-}PAA)_5$, $(PAH.IL_2\text{-}PAA)_5$, $(PAH.IL_{1,2}\text{-}PAA)_5$, $(PAH.IL_{0,8}\text{-}PAA)_5$, $(PAH.IL_{0,6}\text{-}PAA)_5$, $(PAH.IL_{0,4}\text{-}PAA)_5$ ve $(PAH.IL_{0,3}\text{-}PAA)_5$ filmlerine ait Δf, $\Delta M/A$ ve ΔD değerleri. 66

Tablo 4.7: $(PAH.BTA\text{-}PSS)_5$ filme ait Δf, $\Delta M/A$ ve ΔD değerleri. 68

Tablo 4.8: $(PAH.BTA\text{-}PAA)_5$ filme ait Δf, $\Delta M/A$ ve ΔD değerleri. 70

Tablo 4.9: $(PAH.IL.BTA\text{-}PAA)_5$ Δf, $\Delta M/A$ ve ΔD değerleri. 72

Tablo 4.10: BTA molekülüne ait FTIR spektrumları. 74

Tablo 4.11: IL molekülüne ait FTIR spektrumu. 75

Tablo 4.12: Kaplama yapılmamış, H_3PO_4 çözeltisiyle ön işlem görmüş, H_3PO_4 ile ön işlem görmüş ve (PAH.BTA-PAA), (PAH.$IL_{0,8}$-PAA), (PAH.BTA.IL-PAA) filmleriyle kaplanmış AA2024'e ait temas açısı değerleri. 79

Tablo 4.13: Tafel eğrilerine ait veriler. 84

Tablo 4.14: EIS verileri. 88

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
Δf	: Frekans değişimi
f	: Rezonans frekansı
D	: Enerji dağılma faktörü
$\Delta M/A$	: Birim alan başına kütle miktarındaki değişim
θ	: Temas açısı
$\theta_{ort}(°)$	: Ortalama temas açısı değerleri
ΔD	: Disipasyon değişimi
$\Delta M/A$	: Birim alan başına kütle miktarındaki değişim
t	: Zaman
c	: Kütle duyarlılık sabiti
n	: Harmonik sayı
ρ	: Kuvars kristalin yoğunluğu
Δx	: Aktif film kalınlığı
A	: Sensör yüzey alanı
m	: Sensör kütlesi
$E_{harcanan}$	: Bir salınım başına harcanan enerji
$E_{depolanan}$	: Sistemde depolanan toplam enerji
M	: Molar
I_{corr}	: Korozyon akım yoğunluğu
E_{corr}	: Korozyon potansiyeli
R_s	: Çözelti direnci
R_1	: Kaplamanın polarizasyon direnci
R_2	: Metal yüzeyin polarizasyon direnci
C_1	: Kaplamanın kapasitansı
C_2	: Metal yüzeyin kapasitansı

Kısaltmalar	Açıklama
2-MBT	: 2- merkaptobenzotriazol
2-PI	: 2- fenil imidazolin
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
ALD	: Atomik katman biriktirme
$BEIM^+Br$	: 1-bütil-3-etilimidazolyum bromür
$[[BMMB]^+Br^-]$	: 3-(4-klorobenzoilmetil)-1-metilimidazolyum bromür
BTA	: Benzotriazol
$[C_4MIM][InCl_4]$	: 1-bütil-3-imidazolyum tetrakloroindat
CHI	: Kitosan
EDX	: Enerji Dağılımlı X Işını Spektroskopisi
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
$EMIM^+Br^-$	: 1-etil-3-metilimidazolyum bromür
FESEM	: Alan Emüsyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
HNT	: Halloysit kil nanotüp
IL	: İyonik sıvı
LB	: Langmuir Blodgett
LbL	: Katmanlı kaplama yöntemi (LbL)
OCP	: Açık devre potansiyeli
PAA	: Poli(akrilik asit)
PAH	: Poli(alilamin hidroklorür)
PANI	: Polianilin
PDADMAC	: Poli(dialildimetilamonyum klorür)
PE	: Polielektrolit
PEI	: Polietilenimin
PEM	: Polielektrolit çok katmanlı film
PSS	: Poli(4-stiren sülfonik asit) sodyum tuzu
QCM	: Kuvars Kristal Mikro Terazi
QCM-D	: Kuvars Kristal Mikro Terazi-Disipasyon
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SFM	: Taramalı Kuvvet Mikroskobu

TEM : Geçirimli Elektron Mikroskobu

USS : Ultra saf su

UV : Ultraviyole

UV-VIS : Ultraviyole-Görünür Spektrofotometrisi

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYASAL KOROZYON DİRENCİNE SAHİP ÇOK KATMANLI FİLMLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Aleyna Nur BAŞEY

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler, Tezli Yüksek Lisans Programı

Danışman: Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ

Son yıllarda, yüzeylere işlevsellik kazandırmak amacıyla kontrol edilebilir özelliklere sahip ince filmlerin geliştirilmesi, ayırma prosesleri, biyoteknoloji uygulamaları ve yüzeyleri korozyon gibi çeşitli tehlikelerden korumak için tasarlanan yüzey kaplamalarında tercih edilen yaygın bir strateji olmuştur. Bu kapsamda, ekonomik ve uygulaması oldukça basit olan katmanlı kaplama (Layer-by-Layer, LbL) yöntemi yaygın kullanılan bir ince film oluşturma tekniği olarak dikkat çekmektedir. Günümüzde; petrokimya, deniz, havacılık ve otomotiv endüstrilerinin gelişimiyle birlikte, korozyonun neden olduğu ekonomik kayıplar kritik hale gelmiş ve LbL çok katmanlı filmler korozyon korumasında da ilgi görmüştür.

Tez kapsamında, polielektrolit (PE) çözeltileri ve yapılan birçok çalışmada antikorozif özellikleri ele alınan benzotriazol (BTA) ve imidazolyum esaslı iyonik sıvı (IL) varlığında Kuvars Kristal Mikroterazi Disipasyon (QCM-D) yöntemiyle kimyasal korozyona dayanıklı çok katmanlı polimer elektrolit filmler (PEM) iki farklı yaklaşım benimsenerek oluşturulmuştur. İlk yaklaşımda öncelikli olarak PEM yapısının hazırlanmasının ardından antikorozyon ajanların ayrı ayrı söz konusu PEM'ler üzerinden geçirilerek yüzeyde birikmelerinin incelenmesiyle birlikte PEM yapısında meydana gelen ağırlık ve viskoelastik değişimlerin takibi gerçekleştirilmiştir. İkinci yaklaşımda ise kullanılan inhibitör ajanlarının uygun pH'larda pozitif yüklü olması nedeniyle LbL filmlerin hazırlanmasında katyonik PE ile kullanılarak doğrudan LbL film yapısı içerisine ilavesi sağlanmıştır.

QCM-D çalışmalarından elde edilen bulgulara göre sensör yüzeyine kütlece en yüksek antikorozyon ajanının adsorpsiyonunun gerçekleştiği $(PAH.BTA\text{-}PAA)_5$, $(PAH.IL_{0,8}\text{-}PAA)_5$ ve $(PAH.IL.BTA\text{-}PAA)_5$ film yapılarında bulunan inhibitör varlığının tespit edilmesi amacıyla Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ve UV-VIS Spektroskopisi (UV-VIS) analizleri yapılmıştır. Bununla birlikte, filmlerin yüzey karakterizasyonlarını incelemek amacıyla yüzey temas açısı ölçümleri ve optik mikroskop analizi yapılırken; filmlerin elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla da Açık Devre Potansiyeli (OCP), Tafel, Potansiyondinamik Polarizasyon ve Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışmasında oluşturulan (PAH.BTA-PAA), $(PAH.IL_{0,8}\text{-}PAA)$ ve (PAH.IL.BTA-PAA) PEM yapılarının çalışmada kaplama yüzeyi olarak kullanılan AA2024 alüminyum alaşımı üzerinde etkili bir korozyon koruması sağladığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte, $(PAH.IL.BTA\text{-}PAA)_{50}$'nin AA2024 numunesine göre yaklaşık 10 kat daha düşük korozyon hızına sahip olduğu saptanarak diğer PEM yapılarına göre daha yüksek korozyon koruma performansı sergilediği belirlenmiştir.

Sonuç olarak, tez kapsamında kullanılan polielektrolit ve korozyon inhibitörü türüne bağlı olarak farklı bileşimlere sahip çok katmanlı fonksiyonel ince filmler başarıyla hazırlanarak katman gelişimleri QCM-D tekniği ile incelenmiş ve elektrokimyasal analizleri gerçekleştirilen bu filmlerin kimyasal korozyon direncine sahip olduğu gözlenmiştir. Elde edilen sonuçların, özellikle daha önce QCM-D tekniği kullanılarak benzer bir çalışma yapılmamış olması ve IL-BTA karışımının sinerjik etki ile daha üstün korozyon koruma performansı göstermesi nedenleriyle bilimsel literatüre katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Haziran 2024 , 144 sayfa.

Anahtar kelimeler: Korozyon Koruması, Fonkiyonel İnce Film Teknolojisi, LbL, QCM-D Tekniği

ABSTRACT

M.Sc. THESIS

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF MULTILAYERED FILMS WITH CHEMICAL CORROSSION RESISTANCE

Aleyna Nur BAŞEY

İstanbul University-Cerrahpaşa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Chemical Technologies Program

Supervisor : Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ

In recent years, the development of thin films with controllable properties to enhance functionality of surfaces has become a widespread research topic, preferred for applications in separation processes, biotechnology, and surface coatings designed to protect surfaces from various hazards like corrosion. In this context, the Layer-by-Layer (LbL) coating method, which is economical and relatively simple to apply, is a widely used technique for producing thin films. Nowadays, with the development of the petrochemical, marine, aviation, and automotive industries, the economic losses caused by corrosion have become critical, and LbL multilayer films have also gained interest for corrosion protection.

In this thesis, chemical corrosion-resistant multilayer functional films (PEM) have been prepared from polyelectrolytes (PEs) and benzotriazole (BTA) and/or imidazolium-based ionic liquid (IL), which have been extensively studied for their anticorrosive properties using Quartz Crystal Microbalance with Dissipation (QCM-D) technique considering two different approaches. In the first approach, the accumulation of corrosion inhibitors, individually passed over the surfaces of the freshly prepared respective PEMs, was examined, and the weight and viscoelastic changes within the PEM structure were monitored. In the second approach, the inhibitors used, being positively charged at suitable pH, were directly added into the cationic PE to design LbL film including anticorrosive agent during multilayer grow up.

According to the findings obtained from QCM-D studies, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and UV-VIS Spectroscopy (UV-VIS) analyses were conducted to confirm the presence of inhibitors in the $(PAH.BTA\text{-}PAA)_5$, $(PAH.IL0.8\text{-}PAA)_5$, and $(PAH.IL.BTA\text{-}PAA)_5$ film, which exhibited the highest mass adsorption on the QCM-D sensor surface. Additionally, surface contact angle measurements and optical microscope analysis were conducted to examine the surface characterizations of the films while Open Circuit Potential (OCP), Tafel, Potentiodynamic Polarization, and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) measurements were performed to investigate their electrochemical properties.

In this thesis, $(PAH.BTA\text{-}PAA)_{50}$, $(PAH.IL_{0.8}\text{-}PAA)_{50}$, and $(PAH.IL.BTA\text{-}PAA)_{50}$ PEM structures provided effective corrosion protection on the AA2024 aluminum alloy used as a substrate. Among the prepared PEMs, $(PAH.IL.BTA\text{-}PAA)_{50}$ exhibited higher corrosion protection performance with a corrosion rate approximately 10 times slower than that of the AA2024 sample.

As a result, multilayered functional thin films with varying compositions depending on the type of PE and corrosion inhibitor used in the thesis have been successfully prepared, and their layer build up have been examined using QCM-D technique. Electrochemical analysis showed that these films obviously displayed chemical corrosion resistance. The obtained results are expected to contribute to the scientific literature, especially because of the lack of similar study using QCM-D technique and superior corrosion protection performance of IL-BTA mixture used as a corrosion inhibition agent due to its synergistic effect.

June 2024, 144 pages.

Keywords: Corrosion Protection, Functional Thin Film Technologies, LbL, QCM-D Technique

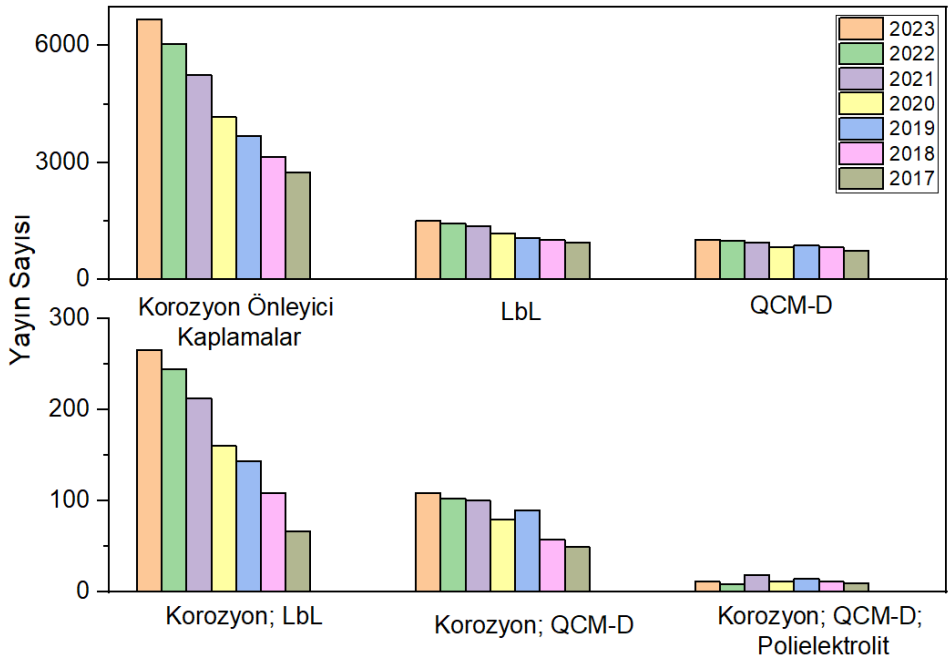
1. GİRİŞ

Günümüzde, gelişen teknolojiye yönelik ihtiyaçları karşılamak amacıyla fonksiyonel ince film teknolojisi; enerji uygulamaları, ayırma prosesleri ve malzeme bilimi gibi birçok alanda laboratuvar ve endüstriyel ölçekli çalışmalar için oldukça önem taşıyan bir konu haline gelmiştir. Bununla beraber, çok katmanlı fonksiyonel ince filmlerin oluşturulmasında kullanılan katmanlı kaplama (LbL) tekniği zıt yüklü türlerin yüklü bir destek yüzey üzerinde sıralı adsorpsiyonunu temel almakla birlikte yüzeylere işlevsellik kazandırarak malzeme performansını iyileştirmesi, oluşturulan ince film katmanlarının atomik düzeyde kontrol edilebilmesi ve uygulama kolaylığı gibi önemli avantajlara sahiptir. LbL tekniğiyle ince film oluşumu daldırarak, döndürerek ve sprey kaplama teknikleri kullanılarak gerçekleştirilebilmektedir. LbL tekniğinde ince film gelişimi, son yıllarda yenilikçi bir yaklaşım olarak öne çıkan Kuvars Kristal Mikroterazi Disipasyon (QCM-D) tekniği kullanılarak takip edilebilmektedir. QCM-D tekniği, bir kuvars kristal sensörün yüzeyinde gerçekleşen kütle değişimine bağlı olarak rezonans frekansındaki değişiklikleri izleyen ve bu sayede kütle değişimini son derece hassas bir biçimde nicel olarak ölçebilen özel bir sistemdir. Bununla birlikte, QCM-D sensör yüzeyine adsorplanan moleküllerin viskoelastik özelliklerine bağlı olarak enerji disipasyonu da izlenebilmektedir.

Son yıllarda, petrokimya, deniz, havacılık ve otomotiv endüstrilerinin hızla gelişmesiyle birlikte korozyonun neden olduğu ekonomik kayıplar giderek daha kritik bir hal almaktadır. Özellikle bu sektörlerde metal ve metal alaşımlarının korozyonu, yapısal bütünlüğü tehdit ederek uzun vadeli maliyet artışlarına ve güvenlik zafiyetlerine neden olmaktadır. Bu bağlamda, korozyonun etkilerini azaltmak ve metal yüzeylerin korunması için yenilikçi çözümler aranmaktadır. Günümüzde LbL çok katmanlı fonksiyonel filmlerin kullanımı, metal yüzeylerde korozyonun neden olduğu zararları azaltma potansiyeline sahip etkili bir yöntem olarak dikkat çekmektedir.

Son yıllarda; korozyon önleyici kaplamalar, LbL, QCM-D, anahtar kelimeleriyle Science Direct veri tabanından alınan verilerden yola çıkarak bu konularda yapılan bilimsel çalışmaların sayısının giderek arttığı anlaşılırken; bu araştırma alanlarının birlikte kullanıldığı (korozyon; LbL), (korozyon; QCM-D), (QCM-D; polielektrolit, korozyon) terimleriyle yapılan

arama sonucunda ise bu konu başlıkları dahilinde gerçekleştirilen çalışma sayısının nispeten az olduğu **Şekil 1.1'de** görülmektedir. Bu nedenle, tez kapsamında ayrı ayrı ilgi çeken bu alanların kesiştiği bir konu temelinde çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte, literatürde korozyon direncine sahip LbL yapılı kaplamalar elde etmek amacıyla kullanılan en yaygın yaklaşımlardan birisinin, korozyon inhibitörlerinin nano boyutlu çekirdek-kabuk yapılarına kapsüllenerek reçineye ilave edilmesiyle oluşturulan kaplama sistemleri olduğu bilinmektedir. Bu yaklaşımda gözlenen; laboratuvar/endüstriyel ölçekli üretim zorluğu ve sisteme ilave edilen nano boyutlu kapsül yapılarının agregasyon eğilimi gibi temel problemler nedeniyle bu tez kapsamında literatürde belirtilen çalışmalardan farklı olarak korozyon inhibitörlerinin polielektrolit katmanları arasında biriktirilmesi amaçlanmıştır.



Şekil 1.1: Korozyon önleyici kaplamalar, LbL, QCM-D, korozyon;LbL, korozyon;QCM-D ve korozyon;QCM-D;polielektrolit anahtar kelimeleri kullanılarak Science Direct veri tabanında yapılan tarama sonucuna göre 2017-2023 yılları arasında yayımlanmış bilimsel çalışmaların (derleme ve araştırma makalesi, ansiklopedi, kitapta bölüm) yıllara göre değişim grafiği (veri tabanına erişim tarihi: 15.05.2024).

Tez kapsamında; literatürde korozyon inhibitörü olarak birçok çalışmada yer alan benzotriazol (BTA) ve iyonik sıvı (IL) yapıları PEM katmanları içerisine dahil edilerek çok katmanlı fonksiyonel filmler hazırlanmış ve oluşturulan filmlerin kimyasal korozyona karşı dayanımları incelenmiştir. Bu bağlamda, PEM yapılarında, pozitif yüklü polielektrolit olarak poli(allilamin)hidroklorür (PAH) kullanılırken; negatif yüklü polielektrolitler olarak ise poli(stiren sülfonat sodyum tuzu) (PSS) veya poli(akrilik asit) (PAA) kullanılmıştır. Korozyon

inhibitörleri ve PE çiftlerinden hazırlanan 5 çift katmanlı PEM yapıları, son dönemlerde yenilikçi bir yaklaşım olarak dikkat çeken QCM-D yöntemiyle oluşturularak katman gelişimleri incelenmiştir. QCM-D bulgularının ışığında, sensör yüzeyine en yüksek adsorpsiyonu sağlayan filmler daldırarak kaplama yöntemiyle AA2024 yüzeyi üzerinde 50 çift katman halinde oluşturularak elde edilen çok katmanlı yapının fizikokimyasal ve elektrokimyasal analizleri gerçekleştirilmiştir.

Sonuç olarak, tez kapsamında elde edilen (PAH.BTA-PAA), (PAH.$IL_{0,8}$-PAA) ve (PAH.IL.BTA-PAA) filmlerin AA2024 yüzeyi için etkili bir korozyon koruma performansı sergilediği saptanmakla birlikte bu PEM yapıları arasında en yüksek korozyon direncini gösteren filmin (PAH.IL.BTA-PAA) olduğu tespit edilmiştir. Ek olarak, bu tez çalışmasında elde edilen veriler ışığında AA2024 yüzeyi için BTA'nın IL yapısına göre korozyon önleme performansının daha etkin olduğu gözlenirken BTA ve IL moleküllerinin birlikte bulunduğu filmlerde sinerjistik etkileri nedeniyle nispeten daha iyi korozyon koruma performansı sergilediği belirlenmiştir.

2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE

2.1. FONKSİYONEL İNCE FİLM TEKNOLOJİSİ

Malzeme bilimi ve nano teknolojinin hızla geliştiği günümüzde, fonksiyonel ince film teknolojisi yüzey özelliklerinin kontrolü ve gelişmiş malzeme performansı sağlama yeteneğiyle öne çıkan önemli bir araştırma alanı haline gelmiştir. İnce film terimi, substrat olarak adlandırılan bir yüzey üzerine uygulanan, kalınlığı genellikle 1 μm'nin altında bulunan kaplamalar için kullanılırken; ince film teknolojisi, malzeme yüzeylerine atomik ve moleküler seviyede fonksiyonalite kazandırma imkânı sunarak malzeme performansını geliştiren ve çeşitli uygulamalar için görece düşük maliyetli çözümler sağlayan güncel bir yaklaşımdır (Abegunde et al., 2019; Sönmezoğlu et al., 2012). Başka bir ifadeyle, bu teknoloji bir yüzeyin veya bir cihazın dayanıklılığını, hassasiyetini, iletkenliğini artırmanın yanı sıra optik davranışını, korozyon ve kimyasal direncini iyileştirmek için kullanılan bir çözüm yöntemidir. Yüzey etkileşimlerini ve özelliklerini kontrol etmemizi sağlayan bu teknolojiden günümüzde çeşitli biyoteknoloji uygulamaları, ayrıma prosesleri gibi alanlarla beraber aşınma direncini ve korozyon davranışını geliştirmekle ilgilenen havacılık, enerji ve makine endüstrilerinde de yararlanılmaktadır (Abegunde et al., 2019; Fizur Rahman et al., 2013; Graisuwan et al., 2012; Jakubec et al., 2003; Acar et al., 2020; Cengiz et al., 2023; Lengert et al., 2020; X. Zheng et al., 2014a).

2.2. İNCE FİLM ÜRETİM YÖNTEMLERİ

İnce film üretim teknikleri, birçok farklı kaynakta çeşitli parametreler göz önünde bulundurularak kategorize edilmiş olsa da yüzeyde biriktirme işlemi temel olarak kimyasal ve fiziksel olmak üzere iki ana kategoriye ayrılabilmektedir (Crowell, 2003; Konyalı, 2021). Fiziksel yöntemler; termal buharlaştırma, saçtırma, reaktif saçtırma, iyon ışın saçtırma, ark buhar biriktirme, elektron demeti buharlaştırma, darbeli lazer biriktirme, moleküler ışın epitaksi ve iyon kaplama tekniği gibi biriktirme işlemlerini içerirken kimyasal yöntemler; kimyasal buhar birikimi ve sol-gel metodu gibi gaz fazı veya sıvı faz kimyasal reaksiyonları içermektedir (Abegunde et al., 2019; Abu-Thabit & Makhlouf, 2019a; Crowell, 2003; Market & Electronics,

2009). Bu geleneksel yöntemlerle birlikte atomik katman biriktirme (ALD) ve çeşitli elektrokimyasal biriktirme tekniği de son yıllarda göze çarpan uygulamalar arasında yer almaktadır (Konyalı, 2021; Mavukkandy et al., 2020).

İnce film oluşumunda kullanılacak biriktirme tekniği, ince film bileşenlerinin kimyasal yapısı ve özelliklerine bağlı olarak belirlenmektedir. Örneğin; polimer esaslı malzemelerin yüksek sıcaklıklarda bozunmaya uğramaları bu maddelerin yüksek sıcaklık ve gaz fazı reaksiyonları kullanılarak gerçekleştirilen biriktirme yöntemleriyle ince film oluşturmalarını sınırlamaktadır (Mavukkandy et al., 2020). Dolayısıyla polimer bazlı ince filmlerin hazırlanmasında Langmiur-Blodget (LB) ve katmanlı kaplama (Layer by Layer , LbL) metotları, daldırarak kaplama (dip coating), sprey kaplama (sprey coating) ve döndürerek kaplama (spin coating) gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır (Deniz & Deligöz, 2019).

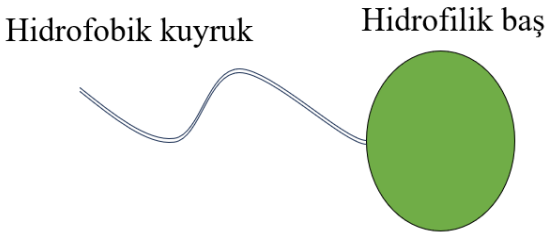
2.3. POLİMERİK YAPILI ÇOK KATMANLI İNCE FİLMLERİN ÜRETİM TEKNİKLERİ

2.3.1. Langmuir Blodgett (LB)

1917'de Irving Langmuir'in tek katmanlı yapılar üzerine yaptığı çalışmalarla başlayan, 1919'da Katharine Burr Blodgett'in katkılarıyla geliştirilen LB tekniğinin ilk çalışmaları mono moleküler oleik asit filmlerinin hava/su arayüzünden çeşitli substratlara transferini konu alırken bu çalışmalar tekniğin bugünkü temel prosedürlerini büyük ölçüde oluşturmuştur (Jamison et al., 2011; Schwartz, 1997). LB tekniği ile organik ve polimerik malzemelerden çok katmanlı filmlerin oluşumu sırasında film oluşumuna etki eden parametreler değiştirilerek filmin moleküler dizilimi ve kalınlığı kontrol edilebileceğinden ısıl, kimyasal, optik, elektriksel ve biyolojik özellikleri geliştirilmiş fonksiyonel filmlerin nanometre ölçeğinde üretilmesini mümkün kılmaktadır (Han et al., 2023; Jamison et al., 2011; Konyalı, 2021). Bununla beraber, uygulaması oldukça kolay ve çok yönlü bir teknik olan LB yöntemi, diğer yöntemlerle uyumluluğu, büyük ölçekli üretime uygunluğu, hızlı uygulama avantajı ve düşük maliyetli olması nedenleriyle laboratuvar ölçekli kullanımının yanı sıra endüstriyel prosesler için de tercih edilen bir biriktirme tekniği olarak değerlendirilmektedir (Burhan Mohamed et al., 2023; Fang et al., 2022).

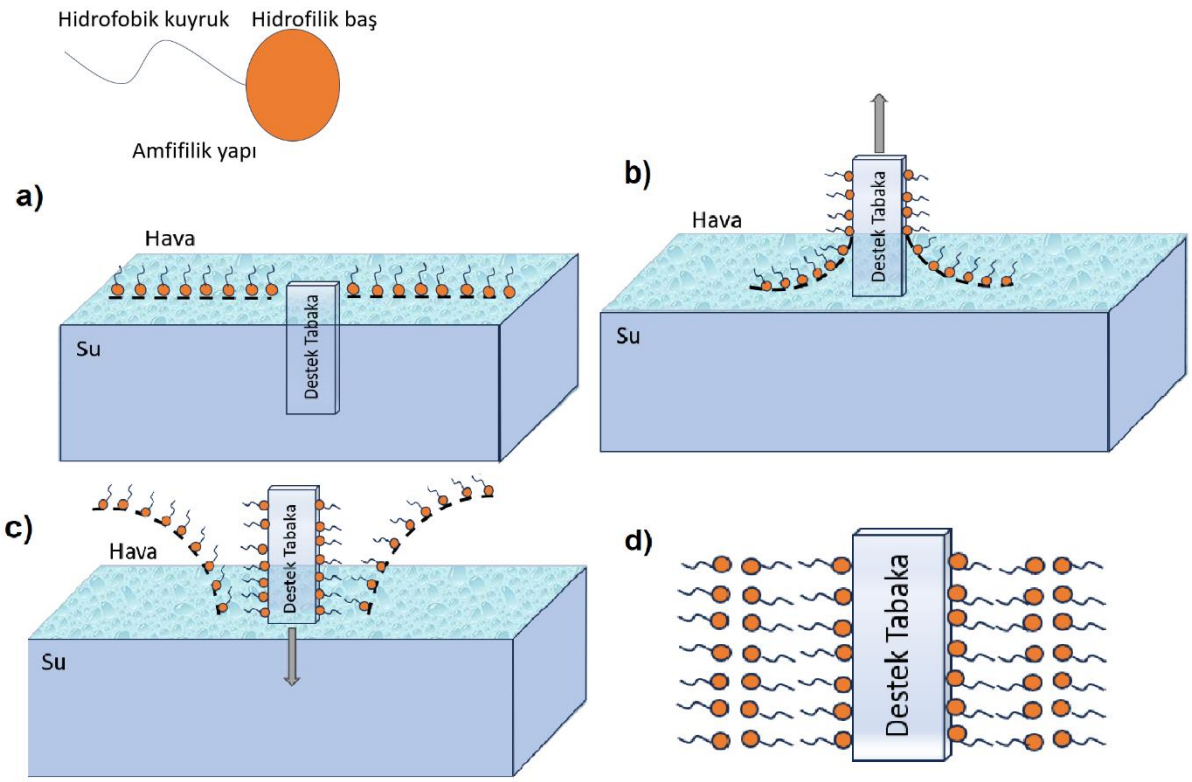
LB tekniği ile hava-su arayüzünden faydalanarak ardışık tek katmanların substrat üzerinde biriktirilmesiyle kristal ve amfifilik yapılı, çok katmanlı ince film oluşumu

gerçekleştirilmektedir (Fang et al., 2022; Mavukkandy et al., 2020). Amfifilik malzemeler **Şekil 2.1'de** gösterildiği gibi polar bir hidrofilik (suyu seven) baş grup ve apolar bir hidrofobik (suyu sevmeyen) kuyruk grubu içeren iki farklı bölgeye sahip moleküllerdir (Fang et al., 2022; S. A. Hussain et al., 2018; R. S. Singh, 2022). Hidrofilik yapı, -OH, -COOH ve NH_2 gibi polar fonksiyonel gruplar içerirken hidrofobik yapı ise genellikle uzun hidrokarbon zincirlerinden oluşmaktadır (Fang et al., 2022; S. A. Hussain et al., 2018; R. S. Singh, 2022).



Şekil 2.1: Amfifilik moleküllere ait kimyasal yapının genel gösterimi.

LB tekniği temel olarak iki ana adımdan oluşmaktadır. İlk adım, amfifilik malzemelerin suda çözünmeyen bir çözücüyle seyreltik çözeltisinin oluşturularak polar gruplarının su, apolar gruplarının ise havayla teması sonucunda hava-su arayüzeyinde ince tek katmanlı LB film oluşumunu içerirken, ikinci adım oluşan LB filmin çözelti içerisine daldırılıp yukarı çekilen destek yüzey üzerine biriktirilmesini kapsamaktadır (Ariga et al., 2013; S. A. Hussain et al., 2018; Mavukkandy et al., 2020). Destek yüzeyin çözelti içerisinden yukarı doğru çekilmesi sırasında oluşan tek katmanlı amfifilik yapının hidrofilik kısmı, daldırma esnasında ise hidrofobik kuyruk kısmı destek yüzeyi üzerine transfer olmaktadır (Fang et al., 2022; Mavukkandy et al., 2020; Schwartz, 1997) . Söz konusu daldırma ve yukarı çekme işlemleri istenen katman sayısına bağlı olarak tekrar edilerek çok katmanlı ince film yapısı destek yüzey üzerine biriktirilmektedir (Mavukkandy et al., 2020; Schwartz, 1997). **Şekil 2.2'de** LB metodu ile destek yüzey üzerine ince film oluşumu şematize edilerek gösterilmiştir.



Şekil 2.2: Langmuir-Blodgett (LB) yönteminin şematik gösterimi. **a)** Hidrofilik destek tabakanın daldırılması, **b)** Destek tabakanın kaplama çözeltisinden çıkarılması esnasında hidrofilik-hidrofilik etkileşimle ilk katmanın oluşturulması, **c)** Tek katmanlı yüzeyin daldırılması esnasında hidrofobik-hidrofobik etkileşimle 2 katman oluşumu **d)** Şematik gösterim.

2.3.2. Katmanlı Kaplama (LbL)

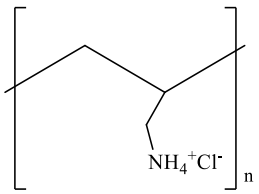
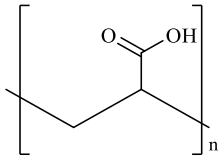
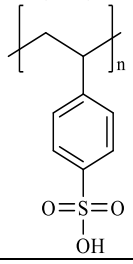
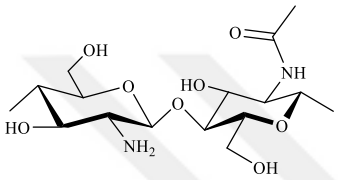
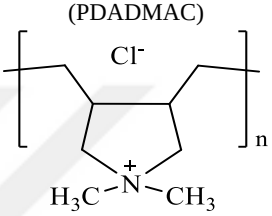
Layer-by-Layer (LbL) tekniği, ilk olarak 1966'da R.K. Iler tarafından "Kolloidal Parçacıkların Çok Katmanları" başlıklı çalışmada cam yüzeyine katyonik (alümina) ve anyonik (silika) katmanların sırayla adsorbe edilerek çok katmanlı filmlerin oluşturulmasıyla tanımlanmıştır (Lu & Ding, 2009; Miyazaki et al., 2022; Oliveira et al., n.d.; Schoeler et al., 2002). Iler, LbL tekniğinin sadece kolloid parçacıklara değil, aynı zamanda polivalent iyonlara, yüzey aktif maddelere, suda çözünen polimerlere ve hatta proteinlere bile uygulanabileceğini belirtmiş fakat bu önemli bulgular, 1990'lı yıllarda G. Decher'in liderliğindeki bir araştırma ekibi tarafından yeniden incelenene kadar geniş çapta kabul görmemiştir (Lu & Ding, 2009; Miyazaki et al., 2022; Oliveira et al., n.d.). Decher, sadece LbL tekniğinin yeniden keşfi konusunda değil aynı zamanda nano yapılı LbL film üretiminin ilk çalışmalarını da gerçekleştirerek bu alanda önemli bir rol oynamış ve LbL tekniğiyle ince filmlerin oluşumu için bipolar amfipatik moleküller, polielektrolitler (PE), proteinler ve DNA gibi yapıların kullanılabileceğini göstermiştir (Lu & Ding, 2009; Miyazaki et al., 2022; Oliveira et al., n.d.; Schoeler et al., 2002). Iler'in çalışmalarından, Decher ve ekibinin liderliğindeki araştırmalara

kadar geçen süre boyunca LbL tekniği birçok farklı çalışma ve teknik gelişme ile iyileştirilerek zıt yüklü çeşitli moleküllerin sıralı adsorpsiyonu temeline dayanan çok katmanlı ince film biriktirme tekniği olarak bugünkü yerini almıştır (Lu & Ding, 2009; Miyazaki et al., 2022; Oliveira et al., n.d.; Taketa et al., 2020).

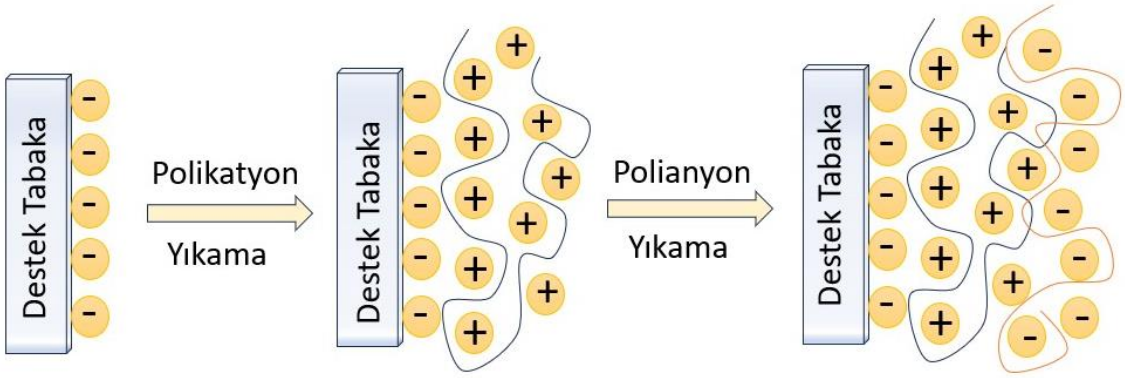
LbL tekniği; uygulama kolaylığı, film kalınlığının moleküler düzeyde kontrol edilebilir olması, düşük maliyeti ve hazırlanacak olan yapılarının tasarlanabilirliği nedenleriyle günümüzde biyomedikal uygulamalarda, membran proseslerinde ve fonksiyonel yüzey kaplama gibi birçok farklı uygulama alanında tercih edilen bir yaklaşım haline gelmiştir (Arslan et al., 2020; Cengiz et al., 2023; Deligöz & Tieke, 2014; Deniz & Deligöz, 2019; Kashyap et al., 2021; Konyalı et al., 2023; Oliveira et al., n.d.; Yılmaz Aykut et al., 2020). Günümüzde; petrokimya, deniz, havacılık ve otomotiv endüstrilerinin gelişimiyle birlikte, korozyonun neden olduğu ekonomik kayıplar kritik hale gelmiş ve LBL çok katmanlı filmler korozyon korumasında da ilgi görmüştür (Z. Zheng et al., 2015).

LbL tekniği ile çok katmanlı ince film oluşumu için yüklü birçok malzemenin destek yüzey üzerinde biriktirilmesi mümkün olsa bile iyonlaşabilen gruplara sahip polimerler olarak tanımlanan polielektrolitler (PE), kimyasal yapılarının çeşitliliği nedeniyle geniş bir uygulama alanına hitap etmekle beraber yüzey özelliklerinin pH, iyonik şiddet ve çeşitli çevresel faktörlere bağlı kontrol edilebilmesi nedeniyle de LbL uygulamaları için avantaj sağlamaktadır. (Clark & Hammond, 1998; Miyazaki et al., 2022; Taketa et al., 2020). **Tablo 2.1'de** yaygın olarak kullanılan bazı PE'ler listelenmiştir.

Tablo 2.1: Yaygın kullanılan zayıf ve kuvvetli polielektrolitlerin (PE) kimyasal yapıları.

POLİELEKTROLİTLER (PE)		
Zayıf PE		**Kuvvetli PE**
Poli(alilamin hidroklorür) (PAH) 	Poli(akrilik asit) (PAA) 	Poli(4-stiren sülfonik asit) sodyum tuzu (PSS) 
Kitosan (CHI) 	Polietilenimin (PEI) 	Poli(dialildimetilamonyum klorür) (PDADMAC) 

Polielektrolit çok katmanlı (PEM) ince film biriktirme süreci, zıt işaretli yüklere sahip polikatyon ve polianyon türlerin destek yüzey üzerinde elektrostatik olarak sıralı adsorpsiyonuna dayanan bir tekniktir. Süreç, ilk polielektrolitin zıt yüklü destek yüzey üzerine elektrostatik olarak adsorpsiyonu ile başlayarak yüzeye yeterince kuvvetli tutunamamış türlerin desorpsiyonunu sağlamak amacıyla destek yüzeyin genellikle saf su olan uygun bir yıkama çözeltisi ile yıkanmasıyla devam etmektedir. Böylece yüklü bir polimer katmanı elektrostatik kuvvetler aracılığıyla zıt yüklü bir destek yüzey üzerine adsorbe edilerek desteğin yüzey yükünü tersine çevirmektedir. Bu süreç zıt yüklü polielektrolitin adsorpsiyonun ve desorpsiyonun gerçekleşeceği bir sonraki aşama ile devam ederek **Şekil 2.3'te** de verildiği gibi PEM yapılı ince filmin ilk katmanını oluşturarak istenilen film kalınlığına ulaşılana kadar süreç sıralı olarak devam etmektedir (Abu-Thabit & Makhlouf, 2019a; Loh et al., 2007; Miyazaki et al., 2022; Oliveira et al., n.d.; Schlenoff et al., 2000).



Şekil 2.3: LbL tekniğiyle katmanlı yapının oluşumu.

LbL tekniği, polielektrolit zincirlerin elektrostatik çekim sayesinde zıt yüklü bir yüzeye adsorbe edilmesinin yanında polielektrolit zinciri üzerindeki bazı grupların hidrojen bağları kurarak yüzeye adsorbe edilmesini de içermektedir (Lu & Ding, 2009; Miyazaki et al., 2022; Taketa et al., 2020). Dolayısıyla LbL tekniği ile polielektrolit ince film oluşumu sadece elektrostatik etkileşimlerin katkısıyla sınırlı olmayıp Van der Waals kuvvetleri ve hidrojen bağları, Kolomb kuvvetleri gibi film oluşumuna katkı sağlayan etkileşimler arasındadır (Lu & Ding, 2009; Miyazaki et al., 2022; Taketa et al., 2020).

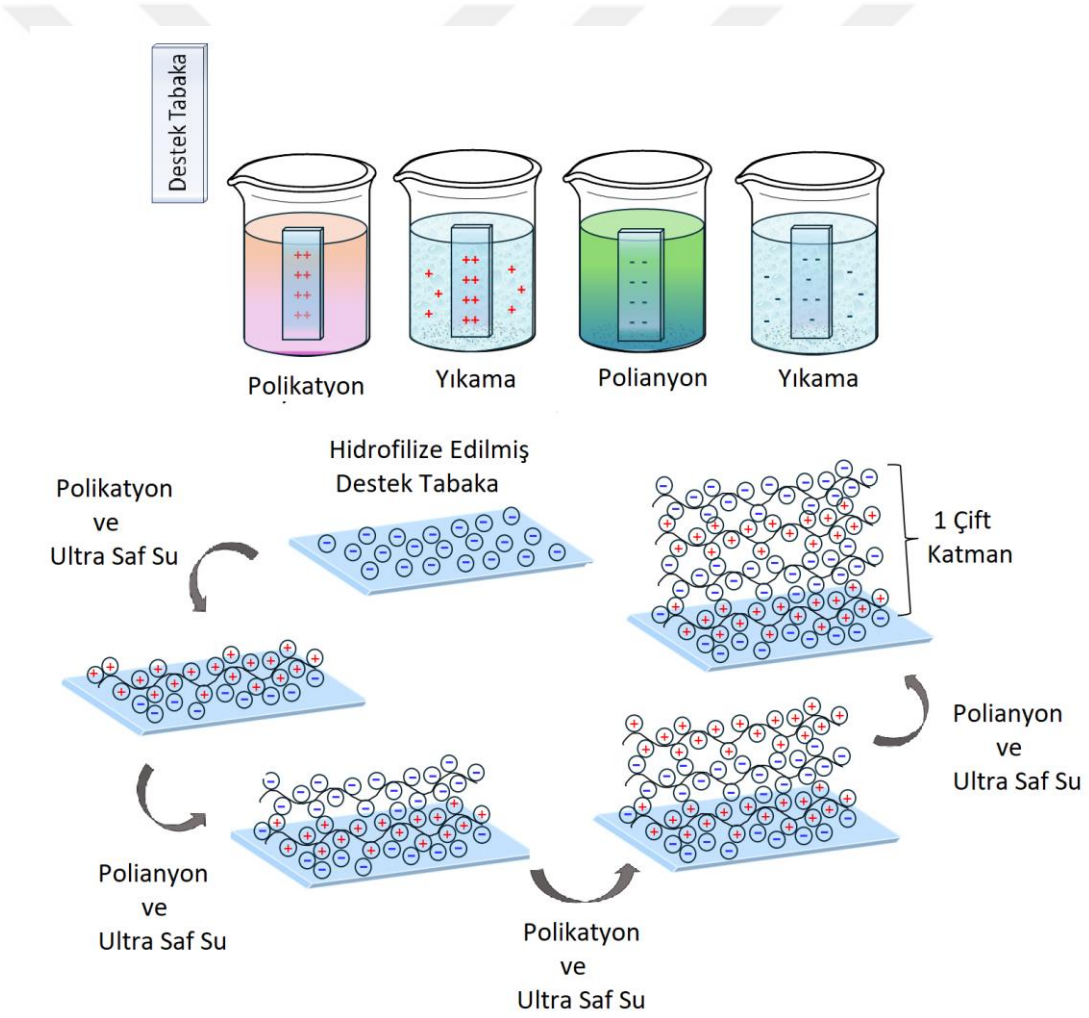
LbL film oluşumu metal, seramik, cam, kuvars veya polimerik herhangi bir destek yüzey üzerine kimyasal bileşiminden ve yüzey yükünden bağımsız olarak daldırarak kaplama, sprey kaplama ve döndürerek kaplama gibi çeşitli yöntemlerle gerçekleştirilebilmektedir (Kashyap et al., 2021). Bu yöntemler arasında daldırarak kaplama, destek yüzeyin geometrik ve boyutsal özellikleri konusunda herhangi bir kısıtlama göstermemesi nedeniyle nispeten daha yaygın olarak kullanılıyor olsa da büyük yüzey alanlarını kaplamak için gerekli çözelti miktarının daha az olduğu ve daha kısa sürelerde kaplama işleminin gerçekleştirilebildiği alternatif yöntemler de tercih edilebilmektedir (Joseph et al., 2014; Kashyap et al., 2021; Loh et al., 2007; Taketa et al., 2020; X. Zheng et al., 2014).

2.3.2.1. ***Daldırarak Kaplama***

Daldırarak kaplama, temel olarak destek yüzeyi sıvıya daldırma ardından kontrollü bir çekme hızında çıkarma işlemlerinden oluşan; uygulama kolaylığı, düşük maliyeti, yüksek oranda homojen filmler oluşturma ve karmaşık şekilli yapıları kaplayabilme yeteneğiyle laboratuvar ve endüstriyel ölçekli uygulamalar için yaygın olarak kullanılan kaplama tekniklerden birisi olarak değerlendirilmektedir (Ganguly & Margel, 2023; Grumezescu & Negut, 2019; Jebali et al., 2024; Kashyap et al., 2021). Bu tekniğin endüstriyel kökenleri

1950'lerin sonlarında otomotiv arka görüş aynalarının ve anti reflektif kaplamaların üretimine dayanmakla beraber daldırarak kaplama günümüzde kimyasal yüzey işlemleri, organik/inorganik çeşitli hibrit malzemelerin destek yüzey üzerine kaplanması ve fonksiyonel polimerik ince film uygulamaları gibi birçok farklı alanda kullanılan bir teknik haline gelmiştir (Grumezescu & Negut, 2019; Jebali et al., 2024; Kashyap et al., 2021).

Daldırarak kaplama yöntemiyle polimerik LbL film oluşturma, uygun bir ön işlem görmüş destek yüzeyin sıralı olarak polikatyonik ve polianyonik çözeltilere daldırılarak elektrostatik etkileşimler yardımıyla negatif ve pozitif yüklü çok katmanlı yapıların elde edilmesi süreçlerini içermektedir (Jebali et al., 2024; Kashyap et al., 2021; Konyalı, 2021). **Şekil 2.4'te** daldırarak kaplama yöntemine ait bir gösterim verilmiştir.

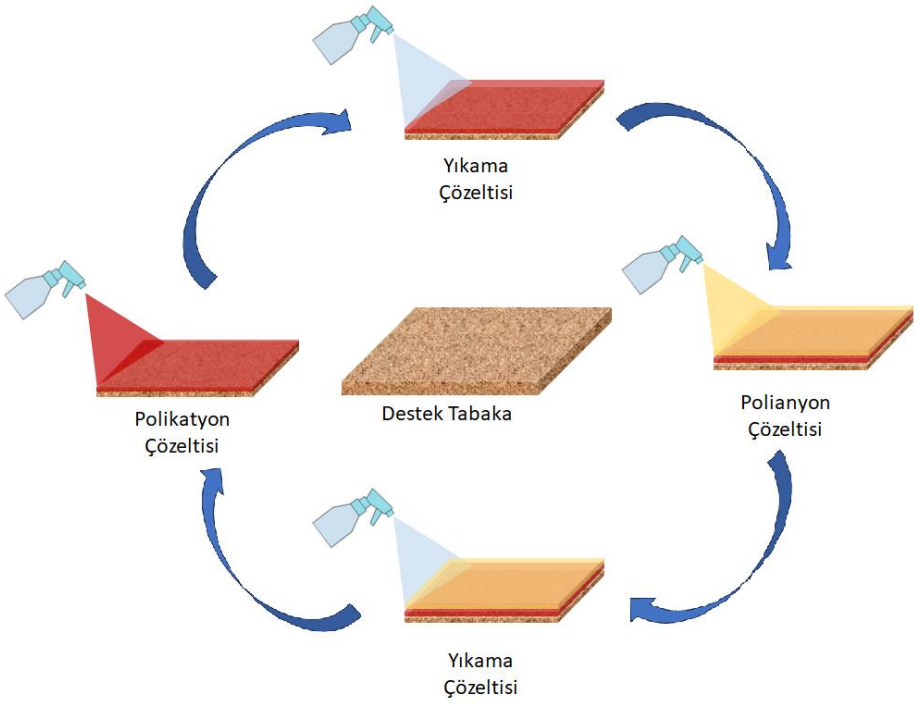


Şekil 2.4: Daldırarak kaplama yöntemine ait şematik gösterim.

Elde edilen çok katmanlı filmin kalınlığı ve özellikleri polielektrolit çözelti konsantrasyonu, daldırma süresi, çekme hızı ve daldırma döngü sayısı gibi çeşitli faktörlerden etkilenmesi nedeniyle bu parametrelerin değiştirilmesiyle kolayca kontrol edilebilmektedir (Ganguly & Margel, 2023; Grumezescu & Negut, 2019; Jebali et al., 2024; Kashyap et al., 2021). Daldırarak kaplama yöntemi, özellikle üç boyutlu, karmaşık geometrili yüzeylerin kompleks bir ekipmana ihtiyaç duyulmadan homojen bir şekilde kaplanması için oldukça avantajlı olsa da (Ganguly & Margel, 2023; Kashyap et al., 2021; Konyalı, 2021) sprey kaplama ve döndürerek kaplama yöntemleriyle karşılaştırıldığında, tekrarlayan adsorpsiyon ve yıkama yani desorpsiyon süreçlerinin uzunluğu dolayısıyla nispeten daha uzun zaman almaktadır (Abu-Thabit & Makhlouf, 2019b; Song et al., 2009).

2.3.2.2. ***Sprey Kaplama***

Sprey kaplama 2000 yılında Schlenoff ve arkadaşları tarafından tanıtılan, günümüzde endüstriyel ve laboratuvar ölçekli çalışmalarda yaygın olarak kullanılan PEM yapılı ince film oluşturma uygulamalarından biridir (Barroso et al., 2019; Joseph et al., 2014). **Şekil 2.5'te** görüldüğü gibi bu yöntemde sırasıyla polielektrolit çözeltilerinin ve genellikle ultra saf su olan yıkama çözeltisinin uygun bir püskürtme ekipmanı yardımıyla destek yüzey üzerine sırasıyla atomizasyonu sağlanmaktadır (Barroso et al., 2019; Joseph et al., 2014).



Şekil 2.5: Sprey kaplama yöntemine ait şematik bir gösterim.

Tipik bir püskürtme ekipmanı basınçlı bir gaz kaynağı, çözelti haznesi, püskürtme nozülü ve çözücü buharının ortamdan uzaklaştırılması için kullanılan bir havalandırma sisteminden oluşurken, başarılı bir atomizasyon gerçekleştirmek için çözeltinin viskozitesi, uygulama mesafesi, yüzey gerilimi, nozül tasarımı ve basınç oldukça önemli parametrelerdir (Barroso et al., 2019; Ganguly & Margel, 2023). Bu parametrelerin film oluşumunu önemli ölçüde etkilemesi, film özelliklerini kontrol etme konusunda yönteme çok yönlülük ve avantaj kazandırmaktadır (Barroso et al., 2019).

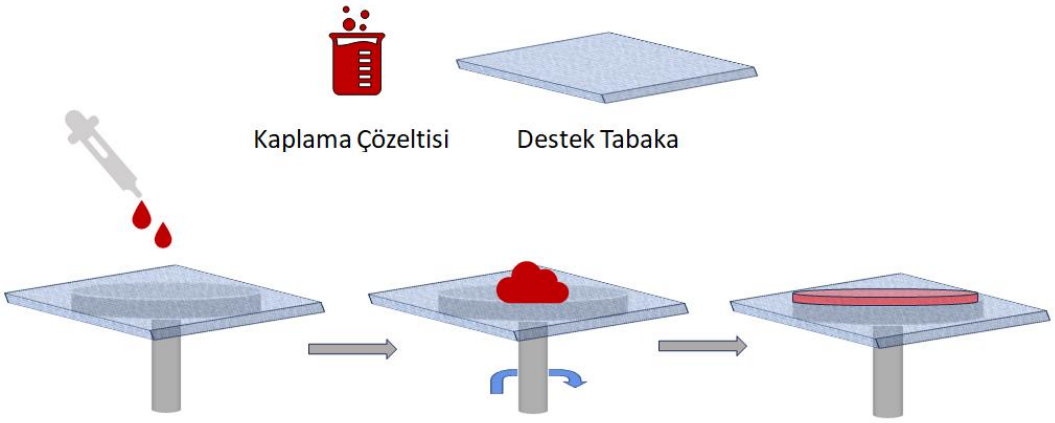
Sprey kaplama yöntemiyle, daldırarak kaplama yöntemi kullanılarak oluşturulan PEM yapılarına benzer kalite ve özellikte filmler elde edilebilmektedir (Schlenoff et al., 2000). Bununla birlikte, sprey kaplama yönteminin diğer yöntemlere göre başlıca avantajı özellikle endüstriyel uygulamalar için geniş yüzeylerin kaplanmasında nispeten daha kısa süreler gerektirmesi ve gerekli polielektrolit çözelti miktarının destek yüzey alanı başına görece daha az miktarda olmasıdır (Barroso et al., 2019; Ganguly & Margel, 2023; Schlenoff et al., 2000). Ayrıca daldırarak kaplama yönteminde olduğu gibi karmaşık geometrili yüzeylerin kaplanması bu yöntemde de mümkündür (Joseph et al., 2014; Schlenoff et al., 2000; Taketa et al., 2020). Buna karşın aşırı püskürtme nedeniyle büyük miktarda atık oluşumuna neden olması yöntemde karşılaşılan önemli bir dezavantaj olarak öne çıkmaktadır (Barroso et al., 2019; Konyalı, 2021).

2.3.2.3. ***Döndürerek Kaplama***

İlk olarak 1920'lerde tanıtılan ardından 2000'lerin başında nispeten uzun süre gerektiren daldırarak kaplama tekniğine alternatif olarak önerilen döndürerek kaplama tekniği günümüzde özellikle elektronik endüstrisinde silikon yapılı polimerlerin destek yüzey üzerinde biriktirilmesi ve optoelektronik, sensör uygulamaları gibi çeşitli kullanım alanları için ince filmlerin oluşturulmasında kullanılan en önemli yüzey kaplama teknikleri arasında bulunmaktadır (Barroso et al., 2019; Deokate, 2023; Ren, 2023; Song et al., 2009; R. Zhao et al., 2017). Daldırarak kaplama yönteminde adsorpsiyon ve desorpsiyon süreçleri dakikalar alırken döndürerek kaplama yönteminde bu süreçler saniyeler içinde gerçekleşmektedir (Deokate, 2023). Ayrıca döndürerek kaplama yöntemi, film stokiyometrisi ve kalınlığını hassas bir şekilde kontrol edebilme, uygulama kolaylığı, ekonomik ve tekrarlanabilir olması gibi avantajlarından dolayı da organik veya inorganik malzemelerin cam, seramik, metal vb. destek yüzeyler üzerinde ince film oluşturmak amacıyla tercih edilmektedir (Barroso et al., 2019; Deokate, 2023; Ren, 2023). Döndürerek kaplama tekniğinde dönme hızının ve kaplama çözeltisinin özelliklerine bağlı olarak istenen film kalınlığı kolaylıkla elde edilebilmektedir

(Barroso et al., 2019; Deokate, 2023). Tekniğin tüm bu avantajlarına rağmen döndürme esnasında kaplama çözeltisi israfının diğer yöntemlere göre daha fazla olması ve sadece düz ya da hafif eğimli geometrik şekilli destek yüzeyler üzerinde uygulanabilir olması gibi önemli kısıtlayıcı dezavantajları bulunmaktadır (Deokate, 2023).

Şekil 2.6'da verildiği gibi döndürerek kaplama tekniğinde destek yüzey, dönen bir platform üzerine yerleştirilmekte ve merkezine birkaç damla kaplama çözeltisi ilave edilmektedir. Destek yüzeyin döndürülmesiyle oluşan santrifüj kuvvet, kaplama çözeltisinin destek yüzeyin merkezinden kenarlara doğru yayılarak film oluşumunu sağlamakla beraber fazla çözeltinin de ortamdan uzaklaştırılmasını sağlamaktadır (Barroso et al., 2019; Ganguly & Margel, 2023; Ren, 2023; Song et al., 2009). Bununla beraber, dönme esnasında kaplama çözeltisi içerisinde bulunan çözücünün buharlaşarak uzaklaşması çözelti viskozitesini arttıracağından destek yüzey üzerinde homojen ince film oluşumu kolaylaşırken yüzey üzerine biriktirilmesi zor olan yüksek viskoziteli çözeltilerin kaplanması esnasında ise çeşitli yüzey kusurlarına neden olabilmektedir (Barroso et al., 2019; Ganguly & Margel, 2023; Ren, 2023; Song et al., 2009; Y. Bin Zhao et al., 2018).



Şekil 2.6: Döndürerek kaplama yöntemine ait şematik gösterim.

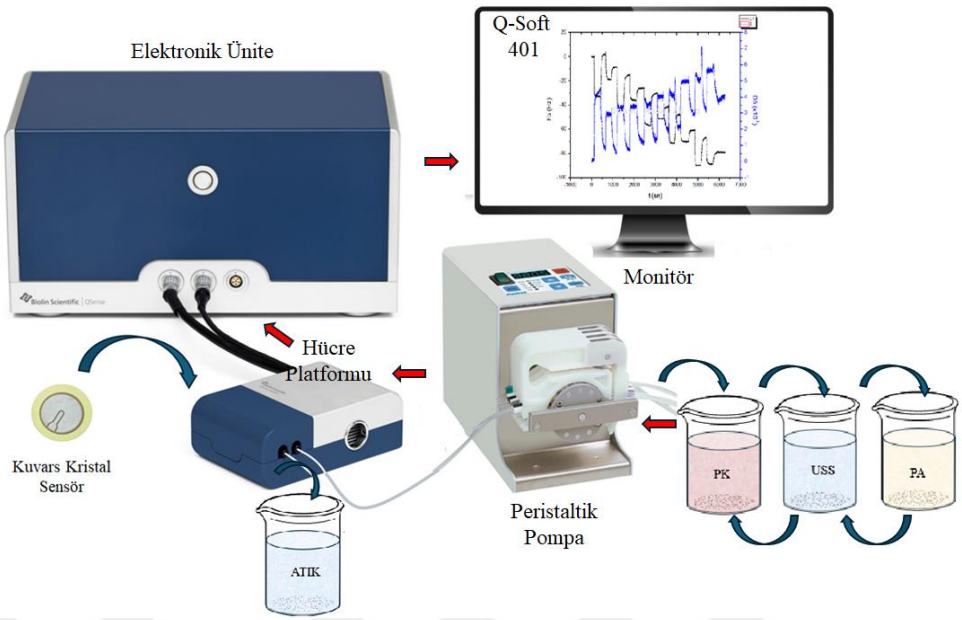
Yukarıda bahsedilen kaplama teknikleri kıyaslandığında; daldırma yönteminin temel zorluğu ince film oluşum süresini azaltma ihtiyacıyken döndürerek kaplama yöntemiyle daha kısa sürede daha kalın filmler üretebilmektedir. Ancak bu yöntemde destek yüzeyin boyutu ve geometrik şekli kullanımı sınırlayan en temel faktör olarak öne çıkmaktadır (Barroso et al., 2019; Ganguly & Margel, 2023; Schlenoff et al., 2000; Taketa et al., 2020). Bununla birlikte, sprey kaplama destek yüzeyin boyutu ve geometrisine bakılmaksızın kısa süre içerisinde

uygulanabilir olması nedeniyle özellikle endüstriyel ölçekli kaplama prosesleri için tercih edilebilmektedir (Schlenoff et al., 2000; Taketa et al., 2020).

2.4. KUVARS KRİSTAL MİKRO TERAZİ-DİSİPASYON (QCM-D) TEKNİĞİ

Kuvars Kristal Mikroterazi-Disipasyon (QCM-D), piezoelektrik etki temelli, bir kütle algılama tekniği olup bir yüzeydeki kütle değişimlerini ve molekül-yüzey etkileşimlerini gerçek zamanlı olarak incelemeye yarayan önemli, hassas ve modern bir ölçüm sistemdir. Bu teknik, bir kuvars kristal sensörün rezonans frekansındaki değişiklikleri ölçerek yüzeyine birikmiş maddenin kütle değişimini nicelendirebilirken, sensör yüzeyine adsorplanan moleküllerin viskoelastik özelliklerine bağlı olarak enerji disipasyonunu da izleyebilmektedir. Dolayısıyla bu durum, bir katmanın yüzeye adsorbe edilmesiyle kaybolan salınım enerjisini ölçerek, katmanın rijitliği, şişme davranışı ve katmanda meydana gelen kompleks oluşumu hakkında değerlendirme yapmayı mümkün kılmaktadır. QCM-D sistemi, tipik hassas bir analitik teraziye göre yaklaşık 100 kat daha hassas olduğundan nanogram düzeyindeki kütle değişimlerini belirleyebilmekle birlikte atomik mono katmanların tespit edilmesini dahi sağlamaktadır (Teixeira et al., 2024). Özetle, QCM-D tekniğiyle farklı tür piezoelektrik sensörlerin (altın, silikon dioksit vb.) yüzeyinde meydana gelen ağırlık değişimleri nanogram seviyesinde oldukça yüksek hassasiyetle takip edilerek çok katmanlı ince filmlerin adsorpsiyon/desorpsiyon davranışları izlenebilmektedir.

QCM-D sistemi; bir adet elektronik ünite, kuvars kristal sensörün yerleştirildiği hücre platformu, sıvı akışını sağlamak amacıyla peristaltik pompa, sensör yüzeyini modifiye etmek için UV-Ozon ünitesi ve Q-Soft 401 yazılım programından oluşmaktadır. QCM-D sistemine ait şematik bir gösterim **Şekil 2.7'de** verilmiştir.



Şekil 2.7: QCM-D sistemine ait şematik bir gösterim.

Kuvars kristali boyunca, kuvars yüzeyinde yer alan altın veya platin gibi metallerden oluşan üst ve alt elektrotlara değişken bir elektrik alanın uygulanmasıyla, kristalde karakteristik frekansı "f" olan mekanik bir salınım meydana gelmektedir. Sensör yüzeyinde meydana gelen kütle artışına bağlı olarak rezonans frekansı değişmekte ve dolayısıyla yüzeyde gerçekleşen kaplamanın gelişimi zamana bağlı olarak frekans değişimi cinsinden takip edilebilmektedir. Bununla beraber, ince film oluşumu esnasında frekans değişimi ile kütle arasındaki ilişki Günther Sauerbrey tarafından tanımlanmış olan Sauerbrey denklemi (2.1) ile kurulmaktadır.

$$\Delta \boldsymbol{m} = \frac{-\boldsymbol{C}.\Delta \boldsymbol{f}}{\boldsymbol{n}} \tag{2.1}$$

Denklemde; Δm, film yüzeyindeki kütle değişimini ve Δf, zamana bağlı olarak frekanstaki değişimi temsil etmektedir. C, ise sabit bir sayı olup kütle hassasiyetini göstermekte ve sayısal değeri 5 MHz'lik bir kristal için c= 17,7 ng/(cm^{2}Hz)'dir. Son olarak denklemde bulun n değeri ise QCM-D ölçümlerinde kullanılan harmoniği temsil etmektedir (n=1, 3, 5, … 13).

Sensör üzerinde oluşturulan ince film kalınlığı, adsorplanan veya desorplanan kütle miktarına bağlı olup aşağıdaki denklem (2.2) ile hesaplanabilmektedir.

$$\Delta x = \frac{m}{A.\rho} \tag{2.2}$$

Denklemde; Δx, ince film kalınlığını; m, gram cinsinden sensör kütlesini; A, sensör yüzey alanını (cm^2); ρ ise sabit bir sayı olup kristal yoğunluğunu temsil etmektedir. (Kuvars için: 2,65 g/cm^3).

Sauerbrey denkleminin geçerli olabilmesi için adsorplanan kütlenin kuvars sensör yüzeyinde kayma olmadan rijit bir şekilde adsorbe edilmesiyle birlikte bu kütlenin sensör kütlesinden küçük olması gerekmektedir (Höök & Kasemo, 2007). Ayrıca adsorplanma sonucu yüzeyde biriken kütlenin sensörün aktif alanı üzerinde eşit dağıtılması da denklemin geçerliliği için önemli bir parametredir. Bu koşullar sağlanamadığında denklemin geçerliliği elde edilen sonuçların tekrarlanabilirliğinin azalması nedeniyle tartışılmaktadır. Sauerbrey denkleminin geçerliliğinin tartışmalı olduğu durumlarda elde edilen filmin viskoelastik yapısı değerlendirilerek kaplamanın enerji dağılma faktörü (D) incelenmelidir. Enerji dağılma faktörünü veren bağıntı denklem (2.3)'te verilmiştir.

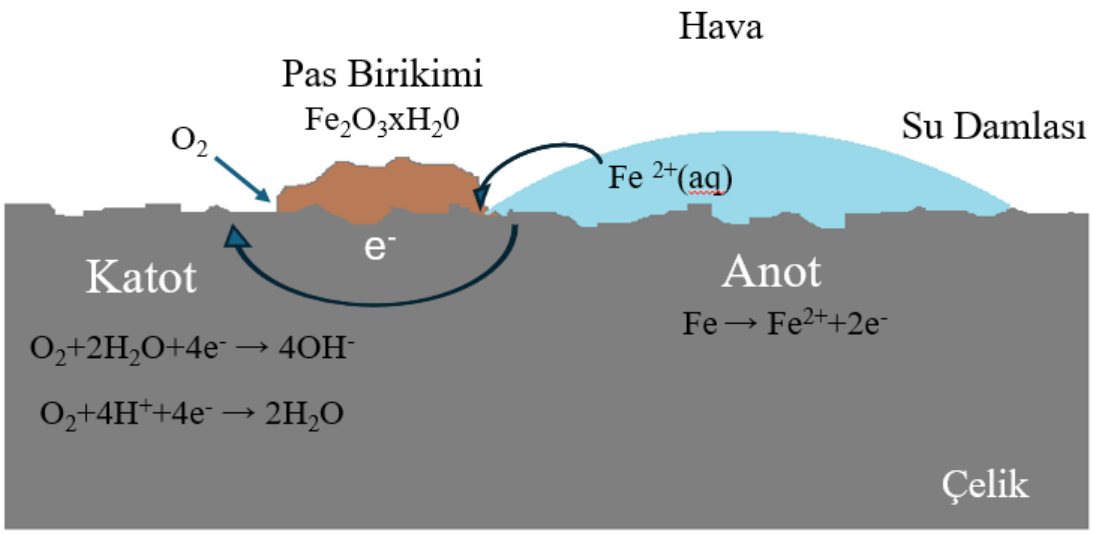
$$D = \frac{1}{2\pi} \times \frac{E_{harcanan}}{E_{depolanan}} \tag{2.3}$$

QCM-D tekniğinde, ince filmin viskoelastik özelliklerinin enerji dağılımındaki değişim (ΔD) ile takip edilebilmesi tekniğin en önemli avantajlarından biridir. Enerji dağılımdaki değişim olan ΔD'nin sayısal değeri (1-10)x10^{-6} aralığında olduğunda elde edilen ince film katmanın rijit olduğu düşünülürken, belirtilen değerden daha yüksek olduğunda ise katmanın yumuşak ve viskoelastik özellik gösterdiği yorumu yapılabilmektedir (Cengiz et al., 2023; Deniz & Deligöz, 2019).

2.5. METAL YÜZEYLERDE KOROZYON

Korozyon, bir metalin su veya toprak gibi elektrolit içeren çevresiyle kimyasal veya elektrokimyasal reaksiyonlar yoluyla etkileşime girmesi sonucu meydana gelen tersinmez bir aşınma sürecidir (Andreeva & Skorb, 2014; Baisnab et al., 2021; Consequences, 2022; Kausar, 2021; ÖZER, 2021; Revie & Uhlig, n.d.-a; Usmani et al., 2022). Bir metalin korozyon mekanizması incelendiğinde, korozyonun akım gerektirmeyen elektrokimyasal bir süreç olduğundan bahsedilebilmektedir. Korozyon süreci, iletken bir elektrolit ortamının ve reaktif maddelerin varlığında metal yüzeyde bölgesel anot ve katotların oluşumuyla başlamaktadır. Bu esnada anotta, elektronlar metal yüzeyden ayrılarak iyon oluştururken; katotta elektronlar

tüketilmektedir (Sethi et al., 2020; R. Singh, 2014; Sørensen et al., 2009). Böylece, kendiliğinden devam eden diferansiyel bir hücre oluşmakta ve bu etkileşimler sonucu ortaya çıkan metal iyonları hidroksit iyonları ile reaksiyona girerek yüzeyde pas olarak adlandırılan korozyon ürünlerini oluşturmaktadır (demir yüzey için demir oksit). Bu durum **Şekil 2.8'de** şematize edilmiştir (Andreeva & Skorb, 2014; Baisnab et al., 2021; Consequences, 2022; Kausar, 2021; ÖZER, 2021; Revie & Uhlig, n.d.-b). Yüzeyde bulunan metal atomları tüketildiği ve korozif türler ortamda bulunmaya devam ettiği sürece, metalin alt katmanlarında bulunan metal atomları korozyon reaksiyonuna katılım göstermeye başlamakta ve dolayısıyla korozyon hasarı iç bölgelere doğru yayılmaktadır (Andreeva & Skorb, 2014; Sethi et al., 2020; Usmani et al., 2022). Reaksiyon mekanizması incelendiğinde korozyon için harici bir akıma ihtiyaç duyulmadığı görülürken ilave akımın varlığında korozyon reaksiyonunun hızlanacağı değerlendirilmektedir (Sethi et al., 2020).

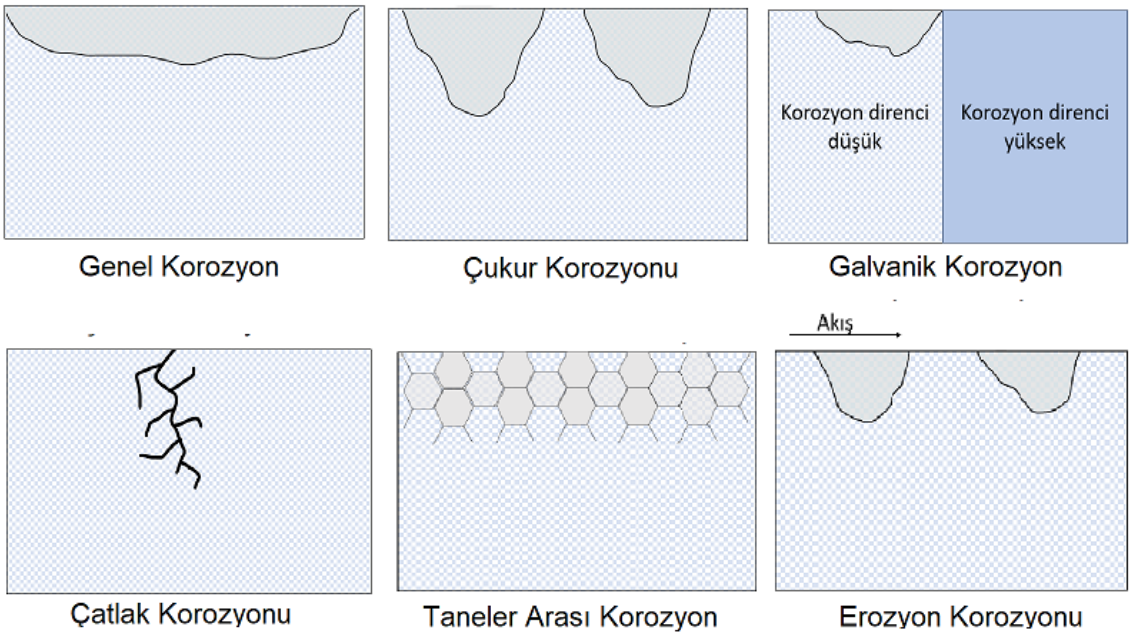


Şekil 2.8: Çelik yüzeyde korozyon mekanizmasının genel gösterimi.

Bir başka ifadeyle; altın, gümüş ve platin hariç birçok metal, çevresiyle doğrudan veya dolaylı bir şekilde etkileşime girdiğinde kimyasal reaktivitelerinden dolayı termodinamik olarak daha kararlı bileşiklere dönüşme eğilimi içerisindedir (C. M. Hussain et al., 2023; Usmani et al., 2022; Zehra et al., 2021a). Dolayısıyla korozyon sürecindeki birçok metal ve alaşımları; oksit, hidroksit, tuz veya karbonat gibi daha kararlı kimyasal yapılara dönüşerek korozyon olarak adlandırılan yapısal bozunmaya uğramaktadır (C. M. Hussain et al., 2023; Usmani et al., 2022; Zehra et al., 2021a). Korozyon devam ettikçe metalin dış katmanları bozunurken zamanla bu hasar iç bölgelere doğru ilerlemektedir. Bu durum, metalin dayanıklılığını ve performansını ciddi şekilde etkilemekle beraber özellikle yük taşıyan aksam

ve yapı elemanı uygulamalarda yapısal bütünlüğünü büyük ölçüde tehlikeye atmaktadır (Andreeva & Skorb, 2014; Chilingar et al., 2008; Consequences, 2022).

Korozyon türleri korozyona neden olan maddenin doğası, korozyon mekanizması ve korozyona uğramış metalin görünümüne bağlı olarak **Şekil 2.9'da** verildiği gibi sınıflandırılabilmektedirler (Chilingar et al., 2008).



Şekil 2.9: Korozyon türleri.

Korozyonun önlenmesi konusunda en etkili yaklaşımı uygulamak için korozyon türünün bilinmesi yani korozyonun nedeninin belirlenmesi oldukça önemli taşımaktadır (Chilingar et al., 2008; Damage, 2022).Korozyonun temel olarak 2 formu bulunmaktadır: (i) Elektrokimyasal korozyon veya ıslak korozyon ile (ii) kuru korozyon ve oksidasyon (Consequences, 2022).

Elektrokimyasal korozyon, metal yüzeyin elektrolit içinde yani iyonik olarak iletken bir ortam içerisinde bulunduğu durumlarda meydana gelen kimyasal bir reaksiyon sonucu ortaya çıkan korozyon türüdür. Bu tür korozyonda, metal yüzey ve elektrolit arasında bir potansiyel fark meydana gelmekte ve metal yüzeydeki metal atomları elektrokimyasal tepkimelerle yapıdan ayrılmaktadır. Bu süreç, metalin yüzeyinde pas veya diğer korozyon ürünlerinin oluşmasına yol açmakta ve doğal sular, atmosferik nem, ıslak toprak veya kimyasal çözeltiler gibi iletken ortamlarda yaygın olarak görülmektedir (Andreeva & Skorb, 2014; Consequences, 2022; Popova & Prošek, 2022a).

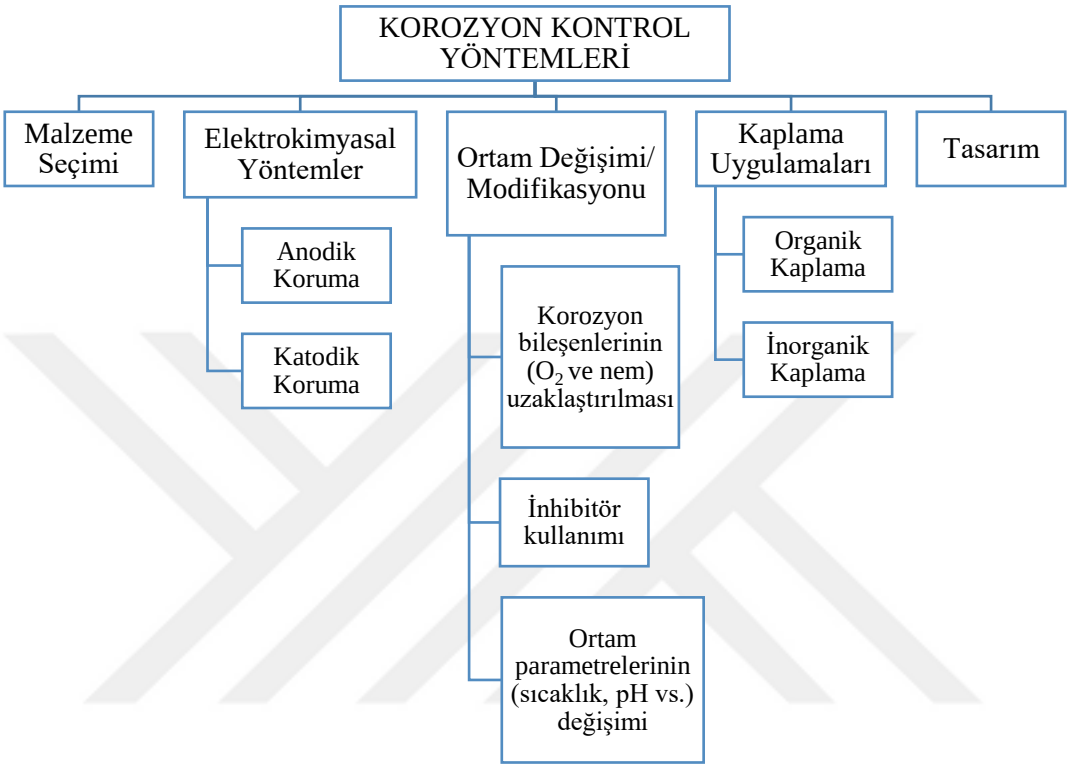
Kuru korozyon ise elektrokimyasal korozyon kadar hızlı gerçekleşmemesine rağmen metalin büyük oranda zarar görmesine neden olan ve elektrolit içeren sıvı ortamın bulunmadığı, genellikle kuru veya gaz fazında gerçekleşen bir korozyon türüdür. Bu tür korozyonda metalin yüzeyi genellikle O_2, SO_2, CO_2 gibi gazlarla veya yüksek sıcaklıkta erimiş tuzlarla temas ederek pas gibi korozyon ürünlerinin oluşumuna neden olmaktadır. Metal yüzeylerin atmosferik oksijen ile oksidasyonu sonucunda korozyona uğraması bu mekanizmaya örnek olarak verilebilmektedir (Consequences, 2022; Popova & Prošek, 2022a; Revie & Uhlig, n.d.-b).

1960'lardan bu yana endüstriyel tesislerden altyapıya, çeşitli taşıtlardan enerji üretimine kadar geniş bir yelpazede ekonomik kayıplara, güvenlik risklerine ve çevresel sorunlara neden olması dolayısıyla korozyonun küresel ekonomi üzerindeki etkisi giderek artan bir endişe kaynağı haline gelmiştir (Baisnab et al., 2021; ÖZER, 2021; Revie & Uhlig, n.d.-a; Zehra et al., 2021a). Metalik yapıların korozyona uğraması, maddi kayıplara ve yeniden inşa maliyetlerinin artmasına yol açtığı için ekonomik kaynakların israfına ve bakım/onarım harcamalarının artmasına neden olmaktadır (C. M. Hussain et al., 2023; Usmani et al., 2022; Zehra et al., 2021a). Bu nedenle, korozyon özellikle gelişmiş ülkelerde, sanayi üretimi ve altyapı sistemlerinde metal kullanımının yaygınlığı düşünüldüğünde ekonomik açıdan ciddi sonuçları olan bir sorun olarak değerlendirilmektedir. (C. M. Hussain et al., 2023; ÖZER, 2021; Revie & Uhlig, n.d.-a; Zehra et al., 2021a). Korozyonun kontrol altına alınmasının ve önlenmesinin, ekonomik istikrarın ve sürdürülebilirliğin korunması açısından oldukça önemli olması nedeniyle günümüzde korozyonla mücadele stratejileri ve araştırmaları kritik bir öneme sahiptir (C. M. Hussain et al., 2023; Popova & Prošek, 2022b; Revie & Uhlig, n.d.-b; Usmani et al., 2022; Zehra et al., 2021a). Bu sebeple, korozyonun etkilerini azaltmak ve metallerin korozyona karşı dayanıklılığını artırmak için birçok endüstriyel uygulama alanında çeşitli koruyucu önlemler alınmaktadır.

2.6. METAL YÜZEYLERDE KOROZYON KORUMASI

Günümüzde temel mühendislik prensiplerini içeren çeşitli yöntemler geliştirilerek mümkün olan en ekonomik prosedürlerle korozyonu kabul edilebilir seviyeye indirmek amaçlanmaktadır (C. M. Hussain et al., 2023; Usmani et al., 2022; Zehra et al., 2021a, 2022). **Şekil 2.10'daki** şemada verildiği gibi metal yüzeylerde korozyon kontrolü için uygulanan birçok yöntem bulunmaktadır (Barman & Banjare, 2023). Bu yöntemlerin kullanımı; korozyonun türü, korozyonun meydana geldiği ortam şartları ve korozyona uğrayan yüzeyin

kullanım alanı gibi çeşitli parametrelere bağlı olarak değişkenlik göstermektedir (Usmani et al., 2022; Zehra et al., 2022). Bununla birlikte, uygun malzeme seçimi, korozyon inhibitörlerinin kullanımı, elektrokimyasal yöntemler ve kaplama uygulamaları gibi temel yöntemler devam eden bölümlerde detaylı bir şekilde ele alınmıştır.



Şekil 2.10: Korozyon Kontrol Yöntemleri (Zehra et al., 2021b, 2022).

2.6.1. Uygun Malzeme Seçimi ile Korozyon Koruması

Malzeme seçimi, bir yapı veya sistem üzerinde korozyon korumasını sağlamada kritik rol oynamaktadır. Kullanılan malzemelerin korozyona karşı direnci, yapıların mekanik dayanıklılığı ve ömrü üzerinde doğrudan etkili olması nedeniyle korozyon direnci yüksek malzemelerin seçilmesi, bir yapı veya sistemin korozyona maruz kalma süresini ve etkisini azaltabilmektedir. Örneğin, yüksek korozyon direncine sahip paslanmaz çelik veya titanyum gibi metal alaşımları, nemli veya kimyasal olarak agresif ortamlarda kullanıldığında daha uzun ömürlü malzeme performansı gösterirken, korozyona karşı daha hassas olan alaşımların veya metallerin seçilmesi durumunda kullanılan malzemenin yapısal bütünlüğünün olumsuz anlamda etkileneceği düşünülmektedir. Dolayısıyla malzeme seçimi; malzemenin mekanik özellikleri, maliyeti, çevresel koşullara uyumu ve uygulama gereksinimleri göz önünde bulundurularak korozyonun etkilerini en aza indirgeyecek ve yapısal dayanıklılığı arttıracak şekilde özenle yapılmalıdır.

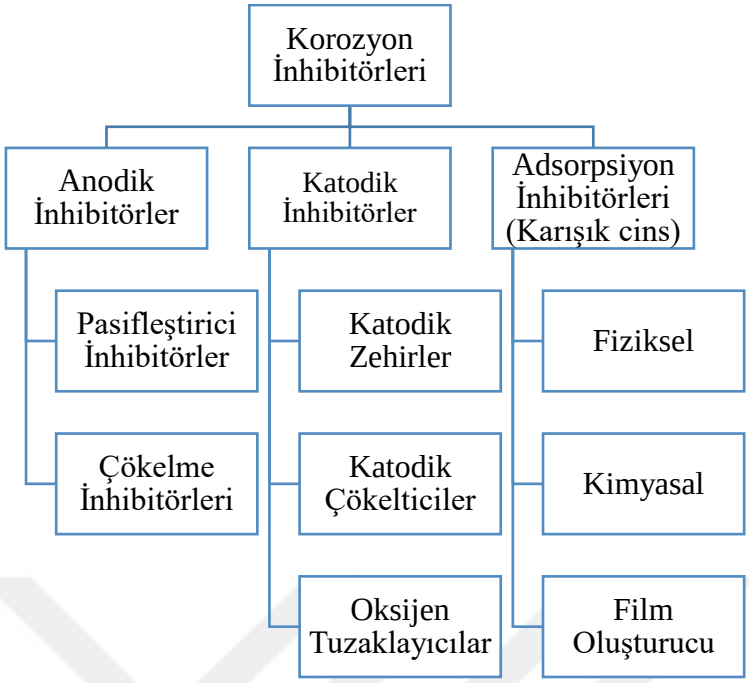
2.6.2. İnhibitör Kullanımı ile Korozyon Koruması

Korozyon önleme ve geciktirme proseslerinde önemli yaklaşımlardan bir diğeri korozyon inhibitörlerinin kullanılmasıdır (Damage, 2022; Umoren et al., 2022a; Usmani et al., 2022). Korozyon inhibitörleri, Uluslararası Standartlar Organizasyonu'na (ISO) göre korozyon sisteminde uygun bir konsantrasyonda bulunduğunda korozyon hızını önemli ölçüde azaltan, ancak korozyona neden olan herhangi bir korozif türün konsantrasyonunu değiştirmeyen kimyasal bileşikler olarak tanımlanmaktadır (Damage, 2022; Zehra et al., 2022).

Metal yüzeyde korozyonun ilerleyişini etkileyen bir kimyasalın korozyon inhibitörü olarak adlandırılabilmesi için korozyonun gerçekleştiği yüzeye molekül veya iyonlar (anyonlar veya katyonlar) şeklinde adsorbe olması gerekmektedir (Consequences, 2022; Zehra et al., 2021b, 2022). Bu inhibitörler, genellikle korozyon ortamına eklenerek metal yüzey üzerinde bir koruyucu katman oluşturmakta ve yüzeyde meydana gelebilecek aşındırıcı reaksiyonların büyük ölçüde engellenmesini sağlamaktadırlar (Zehra et al., 2021b, 2021a, 2022). Bununla birlikte, birçok uygulamada inhibitörler katkı maddesi olarak doğrudan metal yüzeyine uygulanabilirken bu yöntem kaplama ile korozyon koruması bölümünde detaylı bir şekilde ele alınacaktır.

Korozyonla mücadelede etkili ve ekonomik bir çözüm sağlayarak, metal yapıların ömrünü uzatmaya ve bakım maliyetlerini azaltmaya yardımcı olan korozyon inhibitörlerinin etkinliği ve uygulanabilirliği, kullanılacak ortamın özelliklerine, metalin türüne ve inhibitörün özelliklerine bağlı olarak değişmektedir (Umoren et al., 2022a, 2022b; Usmani et al., 2022). Örneğin, korozyon inhibitörleri, bir boru hattındaki su akışı içine sıvı bir inhibitörün eklenmesi veya gaz fazındaki atmosfere gaz halinde bir inhibitörün ilave edilmesi şeklinde korozyon ortamına uygun olarak eklenebilmektedirler. (Barman & Banjare, 2023; Zehra et al., 2022).

Korozyon inhibitörleri **Şekil 2.11'de** gösterildiği gibi temel olarak anodik, katodik ve adsorpsiyon (karışık) yani her iki mekanizmayı da karşılayan inhibitörler olarak sınıflandırılabilmektedir (Zehra et al., 2022).

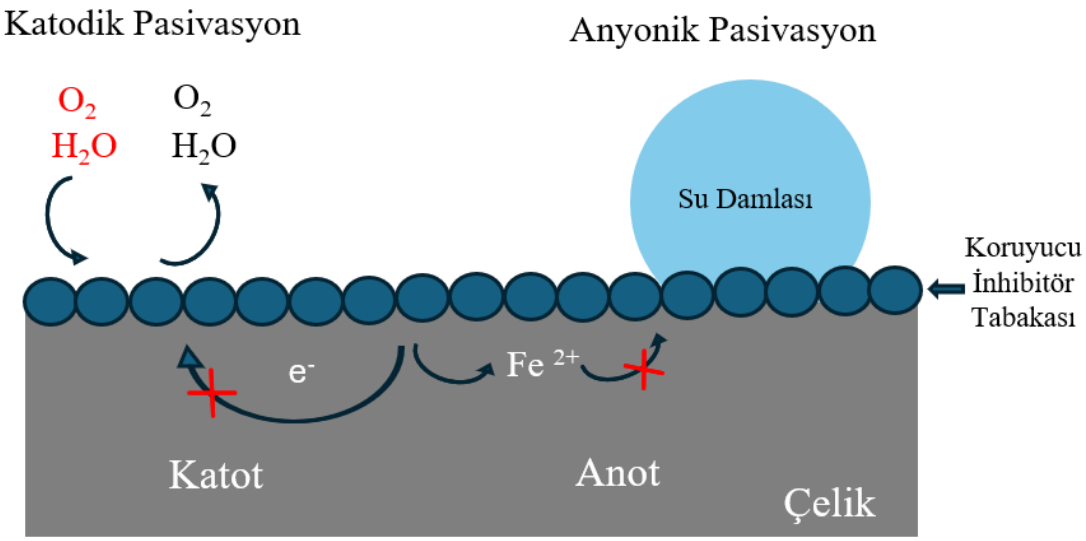


Şekil 2.11: Korozyon İnhibitörlerinin Sınıflandırılması (Umoren et al., 2022a; Zehra et al., 2021b).

Korozyon koruma mekanizmalarına göre pasifleştirici ve çökelme inhibitörleri olarak iki kategoriye ayrılan anodik inhibitörler, metal yüzeylerde koruyucu bir film oluşturarak korozyonun etkilerini azaltmaya yardımcı olmaktadır (Barman & Banjare, 2023; Zehra et al., 2021b). Pasifleştirici inhibitörler metal yüzeyde pasif bir film oluşturarak korozyonu engellerken, çökelme inhibitörleri metal yüzeyindeki katyonlar ile inhibitörün anyonları arasında gerçekleşen bir reaksiyon sonucunda koruyucu bir katman oluşturarak korozyonu önlemektedir (Barman & Banjare, 2023; Zehra et al., 2021b, 2022). Pasifleştirici inhibitörler, kromat, nitrit ve nitrat gibi oksijenin bulunmadığı ortamlarda metali oksitleyebilen oksitleyici anyonlar ve fosfat, tungstat, molibdat gibi metali oksitlemek için oksijene ihtiyaç duyan iyonlar olarak ikiye ayrılmaktadır (Barman & Banjare, 2023; Zehra et al., 2022). Kromat bazlı inhibitörler ekonomik olarak avantajlı ve yakın zamana kadar çeşitli uygulamalarda sıklıkla kullanılmış olmalarına rağmen çevresel hassasiyetin giderek artması günümüzde bu tür inhibitörlerin kullanımını sınırlı hale getirmiştir.

Katodik inhibitörler, metal yüzeylerde yüzey direncini arttırarak ve indirgenebilir türlerin bu bölgelere difüzyonunu sınırlayarak korozyonu önlemek için kullanılmaktadırlar. Bu inhibitörler genellikle katodik zehirler, katodik çökelticiler ve oksijen tuzaklayıcılar olarak adlandırılan üç farklı kategoride incelenebilmektedirler (Barman & Banjare, 2023; Chilingar et al., 2008; Consequences, 2022; Zehra et al., 2021b, 2022). Katodik zehirler, katodik indirgeme

süreçlerini baskılayarak anodik korozyon tepkimelerini dengelemeye çalışmaktadırlar. Katodik reaksiyonların baskılanması ve korozyonun önlenmesi, inhibitörlerin hidrojenin reaksiyon hızını azaltmaları ve hidrojen gazının oluşumunu engellemeleriyle açıklanabilmektedir (Barman & Banjare, 2023; Zehra et al., 2021b, 2022).Katodik çökelticiler ise kalsiyum, çinko veya magnezyum gibi iyonlar aracılığıyla metal yüzeyinde koruyucu bir katman oluşturmak için oksitlerin çöktürülmesi esasına göre etki etmektedirler. Bu çökeltiler metal yüzeyini kaplayarak korozyona karşı bir bariyer oluşturup koruyucu bir etki sağlamaktadır. (Barman & Banjare, 2023; Zehra et al., 2021b, 2022). Son olarak, oksijen tuzaklayıcılar, oksijenle reaksiyona girip çözünmüş oksijeni azaltarak oksijenin katodik reaksiyonlara katılması engelleyen ve böylece korozyon hızını düşürmektedirler (Barman & Banjare, 2023; Zehra et al., 2021b, 2022). Bununla birlikte, katodik inhibitörlerin etkinliği, uygulama koşullarına ve çevresel faktörlere bağlı olarak değişebilmektedir. **Şekil 2.12'de** çelik yüzey için katodik ve anodik koruma mekanizmalarının genel şeması verilmiştir.



Şekil 2.12: Çelik yüzeyde katodik ve anodik pasivasyon mekanizmasının genel şeması (Revie & Uhlig, n.d.-b).

Adsorpsiyon inhibitörleri, yüzeyde çökelti oluşturup dolaylı olarak hem katodik hem de anodik bölgelerdeki reaksiyonları engelleyerek korozyonu önlemektedirler (Zehra et al., 2021b, 2022). Bu inhibitörler, metal yüzeyine adsorbe oldukları ölçüde etkinlik gösterdiklerinden adsorpsiyon mekanizmaları oldukça önem taşımaktadır. Adsorpsiyon, inhibitörün yapısına, metal yüzeyinin yüküne ve elektrolit türüne bağlı olarak gerçekleşmektedir (Umoren et al., 2022a; Zehra et al., 2021b). Adsorpsiyon inhibitörleri; fiziksel adsorpsiyon, kimyasal

adsorpsiyon ve film oluşturma şeklinde 3 ana mekanizmayla metal yüzeylerde korozyon koruması sağlamaktadırlar (Barman & Banjare, 2023; Zehra et al., 2021b).

Fiziksel adsorpsiyonla korozyon inhibitörünün yüzeye adsorbe olması, çoğunlukla van der Waals etkileşimleri tarafında oluşan çekim kuvvetleriyle meydana gelmektedir (Barman & Banjare, 2023; Zehra et al., 2021b). İnhibitör molekülleri, metal yüzeyindeki boşlukları doldurarak veya yüzeydeki moleküllerle geçici etkileşimler oluşturarak yüzeye bağlanmakta ve bu fiziksel bağlanma moleküllerin hareket etmesine izin veren zayıf bağlarla karakterize edildiği için adsorplanan moleküllerin yüzeyden kolayca uzaklaşmasına neden olabilmektedir. Bu durum, inhibitörün geçici olarak etkinliğini azaltmaktadır (Barman & Banjare, 2023). Bu nedenle, korozyon inhibitörlerinin etkinliğini artırmak için daha kalıcı bağlanma mekanizmaları araştırılmış ve bunlardan biri de kimyasal adsorpsiyon olarak belirlenmiştir.

Kimyasal adsorpsiyonla korozyon inhibitörünün yüzeye adsorbe olması, metal yüzeyde meydana gelen kimyasal reaksiyonlar aracılığıyla gerçekleşmektedir (Barman & Banjare, 2023; Zehra et al., 2021b, 2022). Bu süreç, inhibitör molekülleri ile metal yüzeyi arasında kimyasal bağlar oluşturularak gerçekleşmektedir. Örneğin; metal yüzeydeki aktif gruplar (oksitler, hidroksiller vb.) ile inhibitör molekülleri arasında oluşabilecek kimyasal bağlar, fiziksel adsorpsiyonda meydana gelen etkileşimlerden çok daha güçlüdür. Dolayısıyla kimyasal adsorpsiyon, genellikle fiziksel adsorpsiyona göre daha kalıcı bir etki sağlamakla beraber inhibitör moleküllerinin yüzeyde daha uzun süre tutunmasını kolaylaştırmaktadır. Bu sebeple, korozyon inhibitörlerinin etkinliğini artırmak için genellikle kimyasal adsorpsiyon mekanizmaları tercih edilmektedir (Zehra et al., 2021b).

Film oluşturma, adsorbe edilen inhibitör moleküllerinin yüzeyde uğradığı reaksiyon sonucunda polimerik filmlerin oluşmasıyla meydana gelen bir korozyon koruması yöntemi olarak tanımlanmaktadır (Barman & Banjare, 2023; Umoren et al., 2022a). Koruyucu katmanın yüzeye iyi yapışma gösterdiği, çözünmediği ve aşındırıcı ortamın metal yüzeye temasını engellediği durumlarda oluşan filmin iki boyuttan üç boyuta gelişmesiyle inhibisyon etkisinin belirgin şekilde arttığı bilinmektedir.

2.6.3. Elektrokimyasal Yöntemlerle Korozyon Koruması

Elektrokimyasal yöntemlerle korozyon koruması, metallerin korozyona karşı korunmasında etkili bir yöntem olmakla beraber genellikle anodik ve katodik koruma olarak

iki ana mekanizmaya ayrılmaktadır (Barman & Banjare, 2023; Consequences, 2022; Novák, 2010; Zehra et al., 2021a).

Anodik koruma, pasivasyon prensibine dayanan ve metal yüzey üzerinde koruyucu bir oksit katmanı oluşturmak amacıyla elektrik akımı kullanılan bir yöntemdir. Bu işlem sırasında, genellikle potansiyostat adı verilen bir cihaz yardımıyla metal yüzeyine bir elektrik akımı uygulanarak oksit katmanının oluşumu teşvik edilmektedir (Novák, 2010; Zehra et al., 2021a). Anodik koruma, özellikle nikel, titanyum, demir, krom ve alaşımları gibi aktif pasif geçişlere sahip metallere uygulanmakta olup kullanım kolaylığı ve yüksek korozyonlu ortamlarda düşük akım ihtiyacı söz konusu yöntemin en önemli avantajlarındandır (Novák, 2010; Zehra et al., 2021a).

Diğer yandan katodik koruma, korunacak yapıyı korozif potansiyelinin daha negatif olduğu potansiyellere polarize ederek anodik reaksiyonların termodinamik olarak gerçekleşmesini engellemektedir. Bu amaçla, harici bir güç kaynağının yanı sıra kurban (satrificial) anot kaplamalar da kullanılabilmektedir. Bu yöntem, korunacak metalin daha kolay korozyona uğrayan yani daha aktif olan başka bir kurban (satrificial) metal ile korunması esasına dayanmaktadır. Kurban metal, elektrokimyasal hücrenin anodu olarak hareket ederek korunan metalin yani katotun yerine korozyona uğramaktadır (Barman & Banjare, 2023; Novák, 2010; Zehra et al., 2021a, 2022). Bu tür koruma, su depo tankları, gömülü boru hatları, gemi gövdeleri ve deniz tesisleri gibi çeşitli yapıları korumak için sıklıkla kullanılmaktadır (C. M. Hussain et al., 2023; Novák, 2010; Umoren et al., 2022a).

Belirtilen bu yöntemler etkili koruma sağlamaları, çevre dostu ve geniş kullanım alanına sahip olmaları gibi avantajları nedeniyle korozyon korumasında sıklıkla tercih edilen yöntemler arasında yer almaktadır. Bununla birlikte, her iki yöntemin de korozyon kontrolünde etkili olmasına rağmen hangi yöntemin kullanılacağı uygulanacak ortamın özelliklerine, metal yapıların türüne ve diğer faktörlere bağlı olarak değişmektedir. Özetle, anodik ve katodik koruma yöntemleri metallerin uzun ömürlü ve güvenilir kullanımını sağlamak için yaygın olarak kullanılan önemli korozyon koruma stratejileri olup uygulama gereksinimlerine bağlı olarak tercih edilmektedir.

2.6.4. Kaplama Yöntemiyle Korozyon Koruması

Korozyonun önlenmesi ve kontrolü için yukarıda belirtildiği gibi farklı yöntemler bulunmakla birlikte endüstriyel ve ticari uygulamalarda yaygın şekilde kullanılan etkili

yöntemlerden birisi de kaplama işlemidir. Kaplama, metal yüzeyleri çeşitli koruyucu katmanlarla kaplayarak çevresel etkenlere karşı direncini arttıran bir işlemdir. Bu kapsamda, kaplama teknolojileri ile metalin fiziksel ve kimyasal olarak korunmasını sağlamak için çeşitli malzemelerin uygulanmasıyla korozyona dirençli bir bariyer oluşturulmakta ve metalin doğrudan temas ettiği korozif ortamdan izole edilmesi sağlanmaktadır (Ghouse & Pugazhenthi, 2023). Böylece malzemenin kullanım ömrü uzayarak ürün performansı artmaktadır. Antikorozif kaplamalar temel olarak; organik, inorganik ve metalik sistemler olarak bilinmekle beraber korozyon önleme prensiplerine göre bariyer etki, önleyici etki ve galvanik etki gösteren kaplamalar olarak sınıflandırılmaktadırlar (Ghouse & Pugazhenthi, 2023; Kolawole et al., 2023; Sørensen et al., 2009; Thomas et al., 2022; Tomar & Singh, 2023).

Bariyer etkiyle koruma mekanizması; su, nem ve çeşitli iyonlar gibi korozif bileşenlerin yüzeyle temasını önleyerek korozyon koruması sağlaması prensibine dayanmaktadır (Sonawane et al., 2012; Sørensen et al., 2009; Thomas et al., 2022). Bariyer kaplamalar, korozif türlerin difüzyon yollarını uzatarak yüzeyin korozon dayanımı yüksek bir bariyer oluşturmasını sağlamak için genellikle titanyum dioksit ve demir oksit gibi inert pigmentler veya antikorozyon ajanlarını içermektedirler (Sonawane et al., 2012; Sørensen et al., 2009). Koruyucu bariyer kaplamalar ayrıca kaplama altında nemin iyonik geçirgenliğini azaltarak korozyon akımının transferini minimize etmeyi amaçlamaktadır (Thomas et al., 2022). Ancak kaplama, çizilme veya çatlama şeklinde fiziksel hasar gördüğünde yüzeyde korozyon reaksiyonunun gerçekleşme olasılığı nedeniyle katodik koruma gibi diğer tekniklerle birlikte kullanılarak daha güçlü bir koruma sağlanabilmektedir.

Metallerin korozyona karşı korunmasında etkili bir diğer yöntem olan kurban (sacrificial) kaplamalar, galvanik korozyon prensibine dayanmaktadır (Sørensen et al., 2009; Thomas et al., 2022). Galvanik korozyon, farklı elektrokimyasal potansiyele sahip iki metal veya alaşımın bir elektrolit içinde bulunduğunda oluşan bir tür korozyon türüdür. Bu durumda, daha aktif olan metal (anot) elektronları kaybederken, daha pasif olan metal (katot) elektronları almaktadır. Elektronların akışı, aktif metalin korozyona uğramasına neden olurken, pasif metal korunmuş olmaktadır. Bir başka ifadeyle, bu prensibe göre kaplanacak metalin elektrokimyasal olarak daha aktif olan bir metal veya alaşım ile korunması sağlanmaktadır (Sørensen et al., 2009; Thomas et al., 2022). Örneğin; bir demir parçası ve bir çinko parçası bir elektrolit çözeltisinde bir araya geldiğinde çinko demire göre daha aktif olduğundan, çinko parçası korozyona uğrayacak ve demirin korunmasına katkı sağlayacaktır. Dolayısıyla özellikle

metalik çinko tozu ilave edilmiş kaplamalar, çelik yapıların korozyon korumasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tür kaplamalar, metal yüzey ile elektriksel temas gerektirmesi nedeniyle yalnızca astar olarak uygulanmaktadır (Sørensen et al., 2009; Thomas et al., 2022).

İnhibisyon kaplamaları ise alt katmanın pasifleştirilmesini sağlayan ve korozif türlerin taşınmasını engelleyen metal komplekslerle koruyucu bir katmanın oluşturulması esasına göre etki sağlamaktadırlar. Geçirimsiz yapılı kaplamaların aksine inhibisyon kaplamaları, metal yüzeyinde koruyucu bir katman oluşturmak için çevre ile etkileşime girerek korozyonu önlemektedir. Örneğin; kaplamaya nem nüfuz ettiğinde antikorozif pigment bileşenleri kısmen çözünerek metal yüzeyine taşınırken çözünmüş iyonlar metal yüzeyle reaksiyona girerek yüzeyi pasifleştiren bir reaksiyon ürünü oluşturmaktadır. İnhibisyon kaplamaları, yalnızca çözünmüş bileşenlerin metalle reaksiyona girebildiği durumlarda etkili oldukları için genellikle astar olarak uygulanmaktadır. İnhibisyon kaplamalarına ilave edilerek yapıya antikorozif özellik sağlayan pigment yapıları arasında fosfatlar, kromatlar, molibdatlar, nitratlar, boratlar ve silikatlar bulunmaktadır. Bununla birlikte, çinko fosfat ve çinko tozu hariç çoğu antikorozif pigment, sağlık açısından zararlı olabilecek özelliklere sahip olmaları nedeniyle işleme, uygulama, depolama ve imha süreçlerinde sıkı gereksinimlere tabi tutulmaktadır (Kobzar & Fatyeyeva, 2021; Sørensen et al., 2009; Thomas et al., 2022).

2.7. ANTİKOROZİF ÖZELLİĞE SAHİP KİMYASAL YAPILAR

Bugüne kadar korozyon koruması için kullanılan birçok kimyasal yapı yukarıda bahsedildiği gibi kromatlar, molibdatlar, vanadatlar ve tungstatlara dayanmaktadır. Bu yapılar değişen derecelerde toksisiteye sahip olmaları nedeniyle günümüzde çevre dostu, sürdürülebilir ve etkili inhibitörlerin arayışı halen güncel olarak devam etmektedir (Gadioli et al., 2024). Bu nedenle, imidazolyum türevi iyonik sıvılar (IL) ve benzotriazol (BTA) türevleri yukarıda ele alınan kromatlar ve diğer inorganik bileşenlere göre olumsuz çevresel etkilerinin bulunmaması/çok daha az olması nedeniyle günümüzde birçok çalışmada antikorozyon ajan olarak yer almışlardır (Hosseini & Aboutalebi, 2018). Bu kimyasallar, heterosiklik yapıları nedeniyle yüzeyde pasif katman oluşumu sağlayarak korozyon korumasında etki gösterirken azot içerikleri nedeniyle de metal yüzeylerle etkileşime girerek korozyon koruması sağlamaktadırlar (Hosseini & Aboutalebi, 2018; Sabet Bokati & Dehghanian, 2018; Sethuraman & Raja, 2005; Udoh et al., 2020) .

BTA, bakır ve demir gibi metal yüzeylerde korozyon koruması için etkili bir inhibitördür (Bi et al., 2024; Kamburova et al., 2014; Recloux et al., 2015, 2018). Bakır yüzeylerde, BTA'nın korozyon koruma mekanizması genellikle BTA'nın metal yüzeyin üzerine adsorpsiyonuyla başlayarak koruyucu film oluşturmasıyla ilerlemektedir. Bu koruyucu film, oksijenin metal yüzeyine difüzyonunu engelleyerek bakır yüzeyin korozyona karşı direncini artırmaktadır (Recloux et al., 2018). Bununla birlikte, BTA'nın, bakır iyonları ile kompleks oluşturarak metal yüzeyin pasivasyonunu arttırması ve bu şekilde korozyonu önlemesi beklenmektedir (Bi et al., 2024; Recloux et al., 2018).

BTA'nın demir yüzeylerdeki korozyon önleme mekanizması ise bakır yüzeylere benzer şekilde yüzeyde koruyucu bir katman oluşturmasıyla başlamaktadır. BTA molekülleri, demir yüzeyinde koruyucu film oluşturarak metalin korozyona karşı direncini arttırmaktadır. Ayrıca, BTA'nın demir iyonları ile reaksiyona girerek demir yüzeyin pasivasyonunu artıran kompleksler oluşturabileceği de bilinmektedir (Bi et al., 2024; Recloux et al., 2018). Bu kompleksler BTA'nın bakır ve demir yüzeylerdeki korozyon koruma mekanizması, metal yüzeyin üzerinde hem fiziksel hem de kimyasal bir bariyer oluşturarak korozyonu önlemeye yardımcı olmaktadır. Denklem (2.4)'te demir yüzeyde BTA'nın kompleks oluşum reaksiyonu verilmiştir (Bi et al., 2024).

$$nFe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-} \tag{2.4}$$

$nFe^{2+} + 2nBTA \rightarrow [BTA - Fe - BTA]_n + 2nH^{+}$BTA

IL'ler ise birçok metalde korozyon koruması için sıklıkla kullanılan özel bir kimyasal grubunu oluşturmaktadır. Bu yapılar, metal yüzeyinde koruyucu bir katman oluşturarak metal yüzeyini asidik çevreden izole ederek korozyonu engellemektedir. Özellikle imidazolyum bazlı IL'lerin koruyucu etkisi, imidazolyum halka atomlarının büyük π bağları oluşturma yeteneklerinden kaynaklanmakta ve bu bağlar, IL moleküllerinin metal yüzeyine adsorpsiyonunu kolaylaştırmaktadır (Gadioli et al., 2024; Mohamed et al., 2022). IL'den gelen elektronlar, metal yüzeyindeki boş orbitallere girerek metal yüzeyinde daha fazla adsorpsiyon merkezi oluşturmaktadır. Bu durum, koruyucu film oluşturulurken IL'nin metal yüzeye daha güçlü ve etkili bir şekilde bağlanmasını sağlamaktadır. Bununla birlikte, büyük molekül boyutlarından dolayı IL'ler metal yüzeyine su moleküllerinin yerleşimini de sınırlayarak korozyon korumasına katkı sağlamaktadır (Gadioli et al., 2024).

2.8. AKILLI POLİMERİK KAPLAMA SİSTEMLERİYLE KOROZYON KORUMASI

Akıllı kaplamalar, sıcaklık, basınç, pH, iyonik şiddet, manyetik alan ve elektrik alan gibi çevresel etkilere hızlı ve tersinir yanıt verebilen sistemler olarak tanımlanabilmektedir. Bu kaplamalar, otomotiv, havacılık, sağlık, yapı malzemeleri ve enerji gibi birçok sektörde çeşitli avantajları nedeniyle sıklıkla tercih edilmektedir (Hamdy Makhlouf & Prado, 2020). Örneğin; kendiliğinden temizlenen kaplamalar, yüzeylerde biriken kir ve lekeleri temizleyerek antimikrobiyal özellik gösterirken, termal kontrol kaplamaları sıcaklık değişimlerine tepki vererek enerji tasarrufu sağlamaktadır (Shchukin et al., 2006; Wang & Mao, 2012). Akıllı kaplamalar; korozyon önleme, yüzey hasarlarının onarımı, antimikrobiyal özellikler, biyoaktif türlerin algılanması ve kirlenme önleyici (antifouling) özellikler gibi çeşitli işlevleri de yerine getirebilmektedir (Borisova et al., 2013; Grigoriev et al., 2014; Shchukin et al., 2006). Bu gelişmiş kaplama türü, endüstriyel süreçlerde verimliliği arttırırken malzemelerin dayanıklılığını ve performansını artırmak için yeni olanaklar da sunması nedenleriyle korozyon koruması için ilgi çekici bir alternatif olarak kabul edilmiştir.

Diğer taraftan, genellikle polimerik reçinelerden oluşan bir matris içerisinde çeşitli katkı ve dolgu maddelerinin bir araya getirilmesiyle oluşan kaplamalar, dış ortamdaki aşınma, korozyon, kimyasal etkiler ve UV ışınları gibi yüzeyde deformasyona neden olabilecek etkilere karşı koruma sağlamaktadır. Dolayısıyla akıllı polimerik kaplamalar, malzemelerin yüzeylerini korumak, işlevselliklerini artırmak veya özel gereksinimleri karşılamak gibi benzer amaçlar için kullanılmaktadırlar. Günümüzde gerçekleştirilen çalışmaların birçoğunda akıllı kaplamalar, polimerik kaplamaların özelliklerini ve işlevselliklerini geliştirmek amacıyla genellikle polimerik kaplamalarla beraber ele alınmaktadır.

2.9. LİTERATÜR TARAMASI ve ÖZGÜN DEĞER

Literatürde antikorozif özelliğe sahip çok katmanlı PEM yapılarının QCM-D yöntemiyle hazırlanması konusunda oldukça sınırlı sayıda çalışma mevcut olmakla beraber bu çalışmalar aşağıda özetlenmiştir. Bununla birlikte, metal yüzeyler üzerinde oluşturulan bariyer katmanların ortamdaki O_2, H_2O ve çeşitli iyonlar gibi korozif türlerin metal yüzeye zarar vermesini önlemek amacıyla korozyon korumasında kullanıldığı bilinmektedir (Udoh et al., 2020). Bu yapılar içerisine korozyon inhibitörlerinin doğrudan eklenmesi, inhibitörlerin kaplama matrisi ile etkileşime girmesine, bariyer katmanın hasar görmesine veya inhibitörün

işlevsiz hale gelmesine neden olabilmektedir (Kamburova et al., 2014; Udoh et al., 2020). Bu sorunun çözümü için inhibitörlerin nano boyutlu yapılar içerisine kapsüllenmesi veya polielektrolit nano yapılara dahil edilmesi gibi farklı yaklaşımlar bulunmaktadır (Kamburova et al., 2014). Bu yaklaşımlar aynı zamanda korozyon inhibitörlerinin çevresel etkiler altında gerektiğinde tepkisel ve sürdürülebilir bir şekilde salınımını gerçekleştiren sistemlerin tasarlanmasını da mümkün kılmıştır. Örneğin; metal yüzeyde korozif aktivitenin başladığı bölgelerde yerel pH değişiklikleri olacağından, bu bölgesel pH değişimlerine bağlı olarak inhibitör salınımı şeklinde yanıt verebilen nano kapsüllerin kullanımı korozyon koruması için uygun bir strateji olmuştur (Kamburova et al., 2014; Udoh et al., 2020). Bununla birlikte, pH'a duyarlı polielektrolit kabuklar pH değişimiyle şişerek/parçalanarak yapılarında bulunan inhibitör moleküllerinin ortama salınımını gerçekleştirmek koşuluyla korozyon önleyici bir etki göstermektedirler. Bu nedenle, pH değişimine duyarlı PAH, PSS, PAA ve CHI gibi PE türlerin kullanımı da bu kapsamda kullanılabilecek uygun yaklaşımlardan birisi olmuştur (Li et al., 2023; Udoh et al., 2020). Dolayısıyla nano boyutlu çekirdek yapıları içerisine mikro-enkapsülasyon yöntemiyle çeşitli korozyon inhibitörlerinin adsorplandığı ve pH'a duyarlı PE türlerin kullanıldığı bazı çalışmalar yapılmış ve aşağıda bu çalışmalarda elde edilen sonuçlar sunulmuştur.

Li ve diğ. (2023) LbL yöntemiyle, bir korozyon inhibitörü olan 2-merkaptobenzotriazolü (2-MBT) gözenekli silika nanoparçacıkları içerisine yükleyerek nano boyutlu bir çekirdek yapısı elde etmiştir. Ardından elde edilen bu yapının pH değişimine bağlı olarak kontrollü inhibitör salınımı gerçekleştirmesi için katyonik PE olarak PEI ve anyonik PE olarak PSS kullanarak çok katmanlı bir kabuk oluşturulmuştur. Oluşturulan bu LbL yapı, kompozit silan kaplama içerisine dahil edilerek karbon çelik yüzeye daldırarak kaplama yöntemiyle uygulanmıştır. Kaplanan numunelere yapılan Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) analizleri sonucunda nano kapsül içeren kompozit silan kaplamanın NaCl çözeltisi içerisindeki korozyon direncinin saf kompozit silan kaplamaya göre önemli ölçüde arttığı görülmüştür. Potansiyodinamik polarizasyon sonuçlarından elde edilen korozyon potansiyelleri (E_{corr}) incelendiğinde, MSN-MBT@PEI/PSS/PEI/PSS nanoparçacıkları ile kaplanmış silan kaplaması için -0.443 V_{SCE}, hiçbir katkı içermeyen silan filmi için -0.517 V_{SCE}, MBT/silan filmi için -0.447 V/SCE ve MSN/silan filmi içinse -0.475 V_{SCE} değerleri bulunmuştur. Bu sonuçlar karşılaştırıldığında MSN-MBT@PEI/PSS/PEI/PSS nanoparçacıkları dahil edilmiş silan kaplamasının en pozitif E_{corr} değerine sahip olarak en iyi korozyon koruma performansı sergilediği tespit edilmiştir (Li et al., 2023).

Udoh ve diğ. (2020) pH duyarlı antikorozif LbL yapılarda kabuk olarak kullanılan PE'lerin güçlü veya zayıf olması gibi yapısal özelliklerinin ve oluşturulan katman sayısının kaplamanın korozyon direnci üzerindeki etkisini incelemek amacıyla çalışmalar gerçekleştirmiştir. Çalışmalarda korozyon inhibitörü olarak 1-H Benzotriazol tercih edilirken inhibitör çözeltisi gözenekli silika parçacıkları içerisinde biriktirilmiştir. Bununla birlikte, PE kabuklarının başarılı bir şekilde oluşturulduğu, zeta potansiyeli ölçümleri, geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve UV-VIS analizleri ile doğrulanmıştır. UV ölçümlerine göre BTA'nın %5,5'lik bir oranla enkapsülasyonun sağlandığı yani silika parçacık miktarının her gramına yaklaşık 66 mg BTA biriktirildiği belirlenmiştir. Çekirdek-kabuk yapıları farklı bileşimlerde oluşturularak su bazlı epoksi reçine matrisi içerisinde farklı oranlarda karıştırılmış ve AA2024 alüminyum alaşımına sprey kaplama yöntemiyle uygulanmıştır. Çalışmada elde edilen bulgulara göre oluşturulan çekirdek-kabuk yapılı mikro kapsüllerin pH'a duyarlı olduğu ve pH değişikliğine yanıt olarak BTA salınımı gerçekleştirdiği bildirilmiştir. Kontrollü salım davranışının, nötr pH'ta düşükken yüksek pH değerlerinde daha üstün olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, zayıf-güçlü PE çifti olan PAH/PSS katmanlı mikro kapsüllü yapılarda yavaş ve uzun süreli salım davranışı gözlenirken, PEI/PAA katmanlı mikro kapsül içeren yapılarda daha hızlı bir salım profili elde edilmiştir. Çalışmadaki bu sonuç, zayıf-güçlü polielektrolit kabukların, inhibitörün daha yavaş ancak daha kontrollü ve uzun süreli salımını sağlayarak daha uzun vadeli korozyon koruması sağladığı sonucunu göstermiştir. EIS sonuçlarından; serbest BTA molekülleri içeren epoksi kaplama f-BTA, 720 saat sonunda düşük gözenek direnci (R_{pore}) ($1{,}05x10^6$ Ω cm^2) ve ara oksit katman direnci (R_{ox}) ($2{,}86x10^6$ Ω cm^2) değerlerini gösterirken referans örneği de nispeten düşük direnç değerleri göstermiştir. R_{ox}'un net bir şekilde azalan bir eğilim göstermesi numunelerin korozyon inhibisyonu göstermediğini doğrulamıştır. Buna karşın, kaplamalara BTA içeren mikro kapsüllerin ilavesinin, 720 saat sonunda yapıya daha yüksek R_{pore} ve R_{ox} değerleri sağlayarak aktif korozyon korumaya neden olduğu saptanmıştır. Ayrıca, PAH/PSS ve $(PAH/PSS)_2$ kabuklu mikro kapsüllerin sırasıyla, $8{,}64x10^7$ Ω cm^2 ve $3{,}29x10^7$ Ω cm^2 gibi nispeten yüksek R_{pore} değerleri göstererek etkin korozyon koruması sağladığı gözlenmiştir. Böylece, mikro kapsüllerin kabuk yapılarının korozyon performansı açısından kritik olması nedeniyle PE katman sayısının etkileri de incelenmiş ve tek çift katmanlı PE kabuk yapısının iki çift katmanlı kabuk yapısına kıyasla daha iyi korozyon performansı gösterdiği sonucuna varılmıştır (Udoh et al., 2020).

Sonawane ve diğ. (2012) tarafından gerçekleştirilen çalışmalarda LbL yöntemiyle hazırlanan çok katmanlı yapıda ZnO çekirdek, polianilin (PANI) ve PAA yapıları dış katman

(kabuk) olarak kullanılmış olup hazırlanan bu çekirdek-kabuk yapılı katmanlar arasına korozyon inhibitörü olan 1H-Benzotriazol'ün kapsüllenmesi sağlanmıştır. Elde edilen bu nano yapıların içerisinde kapsüllenen korozyon inhibitörünün ortamdaki pH değişimine bağlı olarak salım özellikleri incelenmiş ve inhibitör çözeltisinin nano yapı içerisinden 8 saat boyunca salım gerçekleştirdiği bildirilmiştir. Bununla birlikte, zeta potansiyeli ve parçacık boyutu ilişkisi incelendiğinde çalışmada oluşturulmak istenen LbL yapısının başarılı bir şekilde oluşturularak inhibitör olarak kullanılan BTA çözeltisini iyi bir şekilde kapsüllediği sonucuna varılmıştır. Aynı zamanda oluşturulan LbL yapısının, pH değişimine bağlı olarak gerçekleşen salım mekanizmasından sorumlu olabileceği düşünülmüştür. Oluşturulan bu nano yapılar belirli oranlarda alkid reçine matrisi içerisinde karıştırılarak metal yüzeylere uygulanmıştır. Yapılan Tafel analizi sonuçlarına göre alkid reçinesine %5 oranında nano kapsül ilavesinin, elektrokimyasal akım yoğunluğunu (I_{corr}) 3.55'ten 0.8 mA/cm^2'ye düşürdüğü ve E_{corr} değerinde de −2.0'den 1.0 V'ye kadar pozitif yönde bir kayma sağladığını göstermiştir. Dolayısıyla elde edilen sonuçlar, %5 oranında nano kapsül ilave edilmiş kaplamaların korozyon koruması konusunda başarılı sonuçlar verdiğini göstermiştir (Sonawane et al., 2012).

Cui ve diğ. (2021) tarafından gerçekleştirilen çalışmada AA2024 alüminyum alaşımının korozyon koruması için oluşturulan LbL mikro kapsül yapılarda 2-MBT ile yüklenmiş halloysit kil nanotüpleri (HNT) çekirdek olarak, PDADMAC ve PSS çifti ise HNT'lerin yüzeyini saran PE kabuk olarak kullanılmıştır. AA2024 alaşımının NaCl çözeltisine karşı en etkili inhibisyon ajanını belirlemek amacıyla çeşitli organik bileşiklerin inhibisyon performansları potansiyodinamik polarizasyon analiziyle incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre; 8-Hidroksikinolin (8-HQ), 2-MBT, barbiturik asit (BBA), sodyum oleat (SO) ve 2,2-Bipiridin'in (2-2LP) sırasıyla -0,687, -0,677, -0,7424, -0,7262 ve -0,667 μA/cm^2 I_{corr} değerleriyle AA2024 alaşımının NaCl çözeltisindeki korozyon hızını etkili bir şekilde azalttığı gözlenmiştir. Bununla birlikte, sadece 8-HQ ve 2-MBT'nin %90'dan daha yüksek bir inhibisyon verimliliği gösterdiği de belirlenmiştir (sırasıyla %96,95 ve %98,98). Ek olarak, pH duyarlı bu akıllı mikro kapsül yapıların ve PE katman sayılarının H_2O, Cl^- ve çözelti pH'ıyla olan ilişkileri incelenmiştir. Çalışma bulgularına göre ortamda bulunan Cl^- ve H^+'nın inhibitörün hızlı salımının gerçekleşmesine, OH^-'nin ise salım oranını azalttığı saptanmıştır. Bununla birlikte, PE katman sayısı 3 olduğunda elektrokimyasal testlerde NaCl çözeltisinden gelen H_2O, Cl^-, H^+ ve OH^- gibi korozif türlere karşı en başarılı korozyon koruma performansı sağladığı bulunmuştur (Cui et al., 2021).

Syed ve diğ. (2015) 430 paslanmaz çeliğin (430SS) yüzey koruması için LbL tekniği ile kendi kendini iyileştirebilen ve antikorozif özelliğe sahip PDADMAC/PAA çok katmanlı PE kaplamalar hazırlamışlardır. Çalışma kapsamında hazırlanan LbL yapıların kalınlığının yani katman sayısının (n) kaplamanın kendi kendini iyileştirme ve antikorozif özelliklerine olan etkileri incelenmiştir. Yapılan potansiyodinamik polarizasyon analiz sonuçlarına göre $(PDDA/PAA)_{40}$ numunesinin E_{corr} değeri -380 mV bulunmuş olup, bu değerin kaplama yapılmamış 430SS numunesinde -502 mV olan ve diğer numunelerden elde edilen E_{corr} değerlerine kıyasla en pozitif değer olduğu belirtilmiştir. Bununla birlikte, 430SS numunesinin 9,10 $\mu A/cm^2$ olan I_{corr} değerinin $(PDDA/PAA)_{40}$ ile kaplanmasının ardından 1,29 $\mu A/cm^{2'}$ye düşerek korozyon koruma performansında artış gözlenmiştir. Dolayısıyla elde edilen E_{corr} ve I_{corr} değerleri, kaplama yapılmış 430SS numunelerinin kaplama yapılmamış numuneye kıyasla daha iyi korozyon koruması sağladığını gösterse de 40 çift katmanlı PDADMAC/PAA kaplamanın en iyi korozyon direncini gösterdiği bulunmuştur. Bununla birlikte, oluşturulan yapıların kendini iyileştirme özellikleri, yüzeydeki hasarlı bölgelerde bulunan serbest iyonlar nedeniyle PEM'lerin uyarıya duyarlı olarak şişmesine atfedilmişken hazırlanan kaplamaların korozyon direncinin ise korozif ortama maruz kalan PEM yapısının kendi kendini iyileştirme mekanizmasına dayandığı sonucuna varılmıştır (Syed et al., 2015).

Shchukin ve diğ. (2006) nano boyutlu kapsüllerin oluşturulmasında PE katmanların kabuk yapılar olarak kullanımının literatürdeki ilk çalışmalarından birini gerçekleştirerek AA2024 alüminyum alaşımı için kendi kendini iyileştiren akıllı korozyon koruma sistemi oluşturmuşlardır. Çalışmada, gözenekli yapısı dolayısıyla çekirdek olarak tercih edilen nano boyutlu SiO_2 parçacıklarına PEI ve PSS çözeltileriyle PE kabuk katmanı oluşturulmuş, ardından antikorozif etkisi nedeniyle korozyon inhibitörü olarak kullanılan BTA çözeltisi yapıya adsorbe edilmiştir. LbL yapının hazırlanması için SiO_2 çekirdek üzerine PEI ve PSS katmanları oluşturulmuş ardından BTA yüklemesi gerçekleştirilmiştir. Çekirdek-kabuk yapılı bu kapsül içerisindeki inhibitör miktarını arttırmak amacıyla ilk BTA yüklemesinin ardından zıt yüklü PE olan PSS katmanı tekrar oluşturulmuş ve bu katman üzerine ikinci bir BTA yüklemesi gerçekleştirilmiştir. Böylece, SiO_2/PEI/PSS/BTA/PSS/BTA LbL yapılı nano kapsüller oluşturulmuştur. Elde edilen nano kapsüller ZrO_2 ve organosiloksan çözeltileriyle karıştırılarak sol-jel yapısı hazırlanmış ve karışım AA2024 alüminyum alaşımına daldırarak kaplama yöntemiyle uygulanmıştır. Çalışmada tasarlanan korozyon koruma mekanizmasına göre; korozyon reaksiyonu esnasında gerçekleşen hidrojen çıkışı ve oksijen indirgenme süreçlerinde metal yüzey üzerinde yerel olarak pH değişimleri olacağından nano kapsül yapılarının PE

katmanlarının bozulmasıyla BTA salımı gerçekleşmiştir. Böylece BTA, hasarlı metal yüzeyinde ince bir katman oluşturarak anodik ve katodik tepkimeleri engellemiştir. Sonuç olarak, PE'lerin nano kapsül yapılarda LbL katmanlar olarak kullanımı adsorplanan inhibitör çözeltilerinin kontrollü salınımını sağlayarak metal yüzey için akıllı korozyon koruması gerçekleştirmiştir (Shchukin et al., 2006).

Udunwa ve diğ. (2024) 1-bütil-3-metilimidazolyum tetrakloroindat $[C_4MIM][InCl_4]$ iyonik sıvısının alüminyum-silisyum-titanyum alaşımı üzerindeki antikorozif etkinliğini incelemişlerdir. Elektrokimyasal analiz verilerine göre; elektrolite 0,2 ve 0,8 g/L $[C_4MIM][InCl_4]$ ilavesiyle I_{corr} değerinin sırasıyla 87,80 mA cm^{-2} ve 33,70 mA cm^{-2}'ye düştüğü, R_p değerinin ise 0,2 g/L ve 0,8 g/L [C4MIM][InCl4] ilavesiyle sırasıyla 43,70 ve 314,23 Ω cm^2'ye yükseldiği tespit edilmiştir. Bu durum, $[C_4MIM][InCl_4]$ konsantrasyonunun arttırılmasıyla korozyon korumasının iyileştiğini ve Al-Si-Ti alüminyum alaşımının korozyon hızının elektrolite eklenen $[C_4MIM][InCl_4]$ miktarı tarafından kontrol edildiğini göstermiştir. Aynı zamanda iyonik sıvının alaşımın yüzeyinde koruyucu bir bariyer katmanı oluşturduğu taramalı elektron mikroskop ve taramalı kuvvet mikroskop (SEM/SFM) incelemeleriyle ile doğrulanmış, termodinamik ve simülasyon analizleriyle ise iyonik sıvı moleküllerinin alaşım yüzeyine fizisorpsiyon (fiziksel adsorpsiyon) mekanizmasıyla bağlandığı gösterilmiştir. Sonuç olarak; gravimetrik, elektrokimyasal ve mikroskobik yöntemler kullanılarak gerçekleştirilen analizlerde alaşımın korozyon direncinin iyonik sıvının etkisiyle arttığı ve bununla beraber artan iyonik sıvı konsantrasyonunun kaplamanın inhibisyon etkisini geliştirdiği görülmüştür. (Udunwa et al., 2024).

Kannan ve diğ. (2016) gerçekleştirdikleri çalışmada, imidazolyum yapılı 3-(4-klorobenzoilmetil)-1-metilbenzimidazolyum bromür ($[BMMB]^+Br^-$) iyonik sıvısını sentezlemiş ardından iyonik sıvının karbon çelik için 1 M HCl çözeltisindeki antikorozif özelliğini incelemişlerdir. Elektrokimyasal analiz verilerine göre; $4{,}10x10^{-4}$, $5{,}47x10^{-4}$ ve $6{,}84x10^{-4}$ inhibitör konsantrasyonlarında I_{corr} değerinin sırasıyla $0{,}3x10^{-4}$, $0{,}2x10^{-4}$ ve $0{,}1x10^{-4}$ A, E_{corr} değerinin ise sırasıyla -0,518, -0,465, -0,499 V olduğu gözlenmiştir. Bununla birlikte, 30, 40, 50 ve 60ºC sıcaklıklarda iyonik sıvının inhibisyon verimliliğinin sırasıyla %62,8, %70,1, %75,5 ve %35,8 olduğu bulunmuştur. Bu sonuçlar, korozyon direncinin inhibitör konsantrasyonuyla arttığı ve 50ºC sıcaklıkta maksimum korozyon koruması sergilediğini göstermiştir. Bununla birlikte, elektrokimyasal gürültü analizi (ENA) sonuçları, pasif korozyon koruması gerçekleştiren koruyucu bariyer katmanı oluştuğuna işaret ederken termodinamik

özellikler ise elde edilen iyonik sıvının yüzeye fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon mekanizmalarıyla tutunduğunu göstererek elde edilen iyonik sıvının karışık inhibitör (adsorpsiyon inhibitörü) olduğunu belirlemiştir. Böylece çalışmada elde edilen bulgularla, $[BMMB]^{+}Br^{-}$ iyonik sıvısının karbon çelik için potansiyel bir korozyon inhibitörü olduğu doğrulanmıştır (Kannan et al., 2016).

Pourghasemi Hanza ve diğ. (2016) sentezledikleri 1,4-di[1-metilen-3-metil imidazolyum bromür]-benzen iyonik sıvısının, hafif çelik üzerindeki antikorozif özelliğini incelemişlerdir. Çalışmada inhibitör konsantrasyonunun korozyon sürecine etkisi, EIS ve polarizasyon ölçümleriyle birlikte alan emisyonlu taramalı elektron mikroskop ve enerji dağılımlı X ışını spektroskopisi (FESEM-EDX) yüzey analizleri kullanılarak araştırılmıştır. Yapılan polarizasyon ve EIS analizlerinden elde edilen bulgulara göre; iyonik sıvı konsantrasyonu 0, 100, 200, 300, 400 ve 600 mg/L olan çözeltilerin hafif çelik üzerindeki I_{corr} değerlerinin sırasıyla; 43, 14, 11, 9,5, 7,5 ve 6 $\mu A/cm^2$; E_{corr} değerlerinin ise sırasıyla -436, -433, -433, -433, -435, -435 ve -428 $mV_{Ag/AgCl}$ olduğu saptanmıştır. Bu sonuçlar, 1 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde hafif çelik için iyonik sıvının korozyon inhibisyon etkinliğini doğrulayarak inhibisyon verimliliğinin inhibitör konsantrasyonu ile doğru orantılı olduğunu göstermiştir. SEM/EDX ve atomik kuvvet mikroskop analizinden (AFM) elde edilen sonuçlarda da benzer şekilde iyonik sıvı moleküllerinin metal yüzeye adsorpsiyonu ile yüzeyde daha az korozyon hasarı tespit edilmiş olup sentezlenen iyonik sıvının hafif çelik üzerindeki inhibisyon etkisi doğrulanmıştır (Pourghasemi Hanza et al., 2016).

Ma ve diğ. (2023) 2-fenil imidazolin (2-PI) ve BTA'nın adsorpsiyon dinamiklerini ve antikorozif davranışlarını, elektrokimyasal testler ve kuvars kristal mikroterazi (QCM) analiziyle incelemişlerdir. EIS sonuçlarına göre, atmosferik şartlarda 2-PI ve BTA'nın korozyon inhibisyon verimliliği sırasıyla %86,7 ve %89,6 iken 2-PI ve BTA'nın aynı koşullar altında birlikte kullanıldığı durumda bakır yüzey için %94,1'lik bir korozyon inhibisyon verimliliği sergilediği gözlenmiştir. QCM çalışmalarında ise atmosferik korozyon sürecini izlemek amacıyla altın kaplamalı kuvars kristal sensör bakır ile kaplanmıştır. QCM analizleri sonucunda, 2-PI ve BTA'nın birbirinden bağımsız olarak bakır kaplanmış sensör üzerine uygulanmasına göre bu inhibitörlerin birlikte kullanımının bakır korozyonu üzerinde önemli bir sinerjistik inhibisyon etkisine sahip olduğu raporlanmıştır. Bununla birlikte, QCM analizleri, 2-PI ve BTA'nın bakır yüzeyine etkin bir şekilde adsorbe olduğu ve inhibitör konsantrasyonuna bağlı olarak sensör üzerindeki birikimin arttığını ortaya koymuştur (Ma et al., 2023).

Vastag ve diğ. (2018) gerçekleştirdikleri çalışmada, 1-bütil-3-etilimidazolyum bromür ([BEIM]Br) iyonik sıvısının asidik ortamda bakır üzerindeki antikorozif özelliklerini incelemişlerdir. Yapılan QCM çalışmalarıyla iyonik sıvı adsorpsiyonuna bağlı olarak bakır kaplanmış sensörün kütle değişimi incelenmiş ve [BEIM]Br'nin bakır yüzeyine fizisorpsiyon yoluyla hızlı ve spontan bir şekilde adsorbe olduğu gözlenmiştir. Yapılan korozyon testlerinden, iyonik sıvının bakır yüzey üzerindeki inhibisyon etkinliğinin imidazolyum iyonunun N-3 konumundaki etil grubunun varlığından dolayı oldukça iyi olduğu anlaşılmıştır. Aynı zamanda koruyucu etkinin artması, korozyon akım yoğunluğunun ve bakır yüzeyinde korozyondan dolayı meydana gelen hasarların sayı ve boyutunun azalmasıyla gösterilmiştir. Sonuç olarak, çalışmada [BEIM]Br'nin bakır yüzeyin asidik çözeltide korozyonunu azaltmada etkili bir inhibitör olduğu sonucuna varılmıştır (Vastag et al., 2018).

Yukarıda belirtilen literatür çalışmalarından farklı olarak tez çalışmasında iki farklı yaklaşım kullanılarak antikorozyon ajanların LbL filmler içerisine yüklenmesi ve bu filmlerin alüminyum alaşımı metal yüzey (AA2024) üzerinde koruma etkinliklerinin araştırılması gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda antikorozyon ajanlar olarak literatürde sıklıkla kullanılan benzotriazol yapısının yanı sıra farklı bir iyonik sıvı olarak 1-etil-3-metilimidazolyum bromür kullanılmıştır. Benzer şekilde PEM'lerin hazırlanmasında hem literatürde hem grubumuzda sıklıkla çalışılan PAH-PSS ve PAH-PAA kullanılmıştır.

Tez çalışmasının orjinalliği, kimyasal korozyon direncine sahip LbL filmlerin daha önce literatürde gerçekleştirilmemiş iki farklı yaklaşım uygulanarak hazırlanması, QCM-D analiziyle katman gelişimlerinin ve viskoelastik özelliklerinin belirlenmesi ile elde edilen sonuçların karşılaştırılarak aradaki farklılıkların ortaya konulmasıdır. Bu bağlamda birinci yaklaşımda öncelikli olarak PEM yapısının hazırlanmasının ardından antikorozyon ajanların ayrı ayrı söz konusu PEM'ler üzerinden geçirilerek yüzeyde birikmelerinin incelenmesi ve aynı zamanda PEM yapısında meydana gelen ağırlık ve viskoelastik değişimlerin takibi gerçekleştirilmiştir. İkinci yaklaşımda ise kullanılan inhibitör ajanlarının uygun pH'larda pozitif yüklü olması nedeniyle LbL filmlerin hazırlanmasında katyonik PE ile kullanılarak doğrudan LbL film yapısı içerisine ilavesi öngörülmüş olup, QCM-D ve UV-VIS analizleri ile LbL filme yüklenen korozyon önleyici ajan miktarı ve varlığı belirlenmiştir. Tez sistematiği içerisinde her iki yaklaşımda da elde edilen filmlerden en yüksek korozyon önleyici ajan yüklemesi içeren PEM'lere detaylı elektrokimyasal analizler yapılmıştır.

3. YÖNTEM

3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

Tez çalışmasında kullanılan kimyasal maddeler ve özelliklerine ait bilgilere **Tablo 3.1'de** yer verilmiştir.

Tablo 3.1: Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler, özellikleri ve üreticileri.

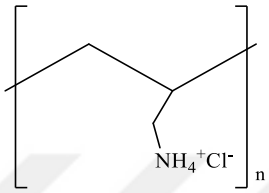
Kimyasal Madde	Özellikler	Üreticisi
Poli(alilamin hidroklorür) (PAH)	M_A: 15.000 g/mol	Sigma-Aldrich
Poli(4-stiren sülfonik asit) sodyum tuzu (PSS)	M_A: 70.000 g/mol	Sigma-Aldrich
Poli(akrilik asit) (PAA)	M_A: 450.000 g/mol	Polysciences
Amonyak (NH_3)	%26 saflık	Sigma-Aldrich
Hidroklorik asit (HCl)	%37'lik saflık	Riedel-de-Haen
Azot gazı	%99,9 saflık	Linde
Ultra saf su	≥18,2 Mohm saflık	Millipore
Sodyum klorür (NaCl)	≥99,0% saflık	Sigma-Aldrich
Benzotriazol (BTA)	M_A:119,12 g/mol	Sigma-Aldrich
1-Etil-3-Metilimidazolyum Bromür ($EMIM^+Br^-$)	M_A:191,07g/mol ≥97,0% saflık	Sigma-Aldrich

3.2. KULLANILAN POLİELEKTROLİTLERİN KİMYASAL YAPISI VE ÖZELLİKLERİ

3.2.1. Katyonik Polielektrolitler

Tez kapsamında, pozitif yüklü zayıf polielektrolit olarak poli (alilamin hidroklorür) (PAH) kullanılmış ve kimyasal gösterimi **Tablo 3.2'de** sunulmuştur.

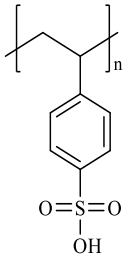
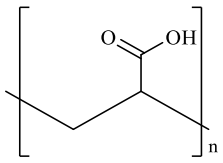
Tablo 3.2: Tez çalışmasında kullanılan katyonik PE'ye ait bilgiler.

Katyonik PE
Poli(alilamin hidroklorür) (PAH) Zayıf PE M_A:15,000 g/mol


3.2.2. Anyonik Polielektrolitler

Tez kapsamında iki farklı negatif yüklü polielektrolit kullanılmış olup, bunlar zayıf bir polielektrolit olan poliakrilik asit (PAA) ve kuvvetli bir polielektrolit olan Poli(4-Stiren Sülfonik Asit) Sodyum Tuzu (PSS)'dir. Çalışmada kullanılan negatif yüklü polielektrolitlere ait kimyasal gösterim **Tablo 3.3'te** sunulmuştur.

Tablo 3.3: Tez çalışmasında kullanılan anyonik PE'lere ait bilgiler.

Anyonik PE'ler	
Poli(4-stiren sülfonik asit) sodyum tuzu (PSS) Kuvvetli PE M_A:70.000 g/mol	Poli(akrilik asit) (PAA) Zayıf PE M_A:450.000 g/mol
	

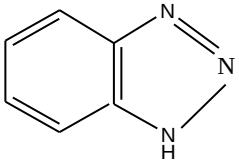
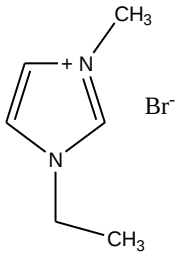
3.3. POLİELEKTROLİT ÇÖZELTİLERİNİN HAZIRLANMASI

Tez çalışmasında kullanılan polielektrolitlerin sudaki çözeltileri literatürde ve grubumuzda gerçekleştirilen diğer çalışmalarda kullanılan prosedürler uygulanarak hazırlanmıştır. Buna göre; 10^{-2} M PSS ve PAA çözeltileri ile $5x10^{-3}$ M PAH çözeltisi ultra saf su (Milli-Q, direnç ≥18.2 Mohm) kullanılarak hazırlanmış olup tam ve kolay çözünmenin sağlanabilmesi için ultrasonik banyo kullanılmıştır. Ayrıca negatif ve pozitif yüklü PE çözeltilerinin pH ayarı seyreltik hidroklorik asit (HCl) ve sodyum hidroksit (NaOH) çözeltileri ile yapılmıştır. Tez çalışmasında Millipore firmasına ait MilliQ Water model ultra saf su cihazı kullanılmıştır.

3.4. İNHİBİTÖR ÇÖZELTİLERİNİN HAZIRLANMASI

Tez kapsamında Benzotriazol (BTA) ve IL olarak $EMIM^+Br^-$ çözeltisi korozyon inhibitörü olarak kullanılmıştır. **Tablo 3.4'te** kullanılan korozyon inhibitörlerine ait kimyasal gösterimler sunulmuştur.

Tablo 3.4: Tez çalışmasında kullanılan korozyon inhibitörlerine ait bilgiler.

Korozyon İnhibitörleri	
Benzotriazol (BTA)	1-Etil-3-Metilimidazolyum Bromür ($EMIM^+Br^-$)
M_A: 119,12 g/mol	M_A: 191,07 g/mol
	

3.4.1. İyonik Sıvı Çözeltilerinin Hazırlanması

Çalışmada IL olarak kullanılan $EMIM^{+}Br^{-}$ çözeltisi $5x10^{-3}$ ve 0,5 M derişimlerde olacak şekilde ultra saf su içerisinde manyetik karıştırıcı ile hazırlanmıştır. Bununla birlikte elde edilen iyonik sıvı çözeltileri farklı konsantrasyonlarda uygun derişimlerdeki katyonik PE olan PAH çözeltisi ile karıştırılarak katmanlı kaplama işlemi için uygun hale getirilmiştir.

3.4.2. Benzotriazol Çözeltilerinin Hazırlanması

Literatür araştırmaları ve yapılan deneysel çalışmalar sonucunda BTA'nın, 30ºC ve pH=3 koşullarında 0,1 g BTA/10 ml ultra saf su (USS) konsantrasyonunda en yüksek çözünürlüğü gösterdiği belirlenmiştir (Shchukin et al., 2006). Bununla birlikte, BTA'nın, nötr bir molekül olmasına rağmen sulu çözeltilerinde yüklü halde olduğu bilinmekle beraber BTA genellikle, pH <8'de protonlanmış katyon şeklinde yani $BTAH^{+}$; pH>8'de ise deprotonlanmış anyonik olarak yani BTA^{-} formunda bulunmaktadır (Feng & Cheng, 2017). Dolayısıyla tez çalışması kapsamında yüksek çözünürlüğü nedeniyle BTA'nın asidik koşullarda ($BTAH^{+}$) çözeltileri oluşturularak bu şekilde kullanılmıştır. Bununla birlikte BTA'nın en iyi çözünürlüğü **Tablo 3.5'te** tez çalışmasında kullanılan BTA çözeltilerine ait ayrıntılı bilgilere yer verilmiştir.

Tablo 3.5: Tez çalışmasında kullanılan BTA çözeltilerine ait ayrıntılı bilgiler.

Çözelti	Konsantrasyon (%)	pH	BTA
BTA (USS)	1	3	$BTAH^{+}$
PAH.BTA	1	1,8	$BTAH^{+}$
PAH.IL.BTA	0,8	1,8	$BTAH^{+}$

Tablo 3.5'te verilen BTA çözeltilerine ait bilgiler incelendiğinde BTA'nın USS ile çözeltisi pH=3 koşullarında hazırlanmıştır. Bu durum, önceki bölümlerde de belirtildiği gibi BTA'nın asidik koşullarda özellikle de pH=3 koşullarında en yüksek çözünürlüğü göstermesi (Shchukin et al., 2006) nedeniyle tercih edilmiştir. BTA'nın katyonik bir PE olan PAH ile oluşturulan çözeltilerinde (PAH.BTA ve PAH.IL.BTA) pH=1,8 koşullarının tercih edilmesi ise PAH'ın bu koşullar altında iyonizasyonun yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla tez kapsamında, tüm BTA çözeltileri ultrasonik banyoda 30ºC sıcaklıkta pH≤ 3 koşulları altında hazırlanarak kullanılmıştır.

Ek olarak, PAH.IL.BTA çözeltisi IL ve BTA çözeltilerinin PAH çözeltisi içerisinde ekimolar olarak karıştırılmasıyla elde edilmiştir. Ekimolar karışımın elde edilmesi amacıyla IL:BTA oranı hacimce %1:5 olarak belirlenmiştir. Elde edilen çözelti içerisindeki BTA derişimi **Tablo 3.5'te** verildiği gibi %0,8 olarak hesaplanmıştır.

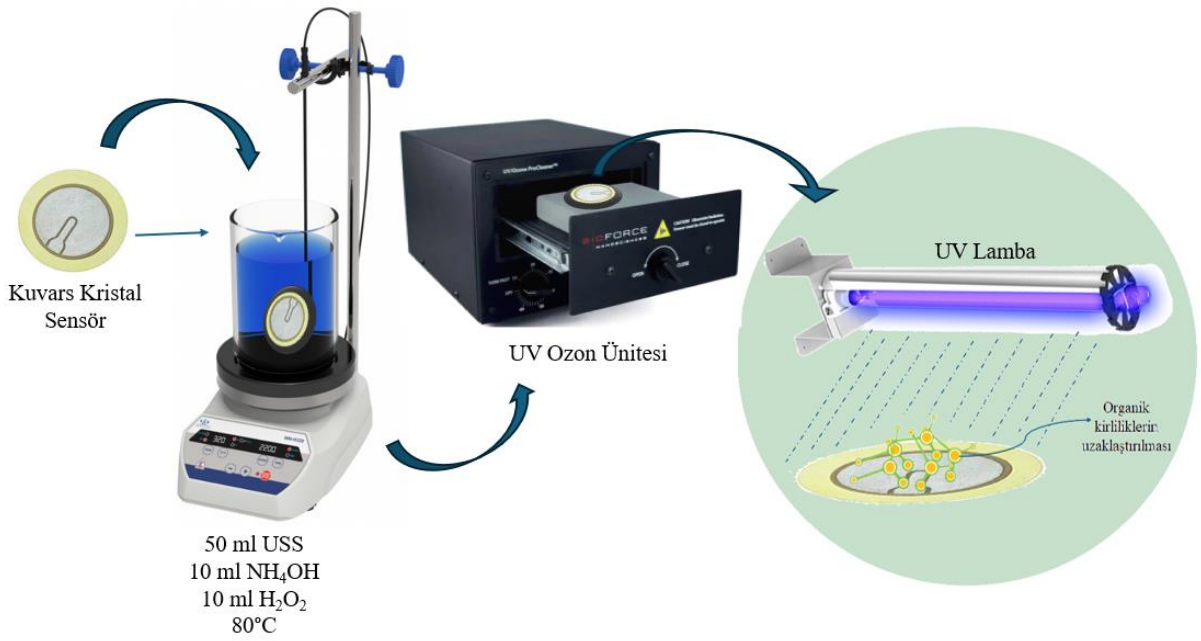
3.5. PEM'LERİN QCM-D TEKNİĞİ İLE HAZIRLANMASI ve FİLM GELİŞİMİNİN TAKİP EDİLMESİ

Tez kapsamında PEM'lerin hazırlanmasında PAH-PSS, PAH.IL-PSS, PAH.BTA-PSS, PAH-PAA, PAH.IL-PAA ve PAH.BTA-PAA çiftleri kullanılmış olup, 5 çift katmanlı filmler hazırlanmıştır. Filmlerin hazırlanması ve inhibitörün filmlerin içerisine adsorpiyon/desorpsiyon özelliklerinin takip edilmesi amacıyla geçmiş bölümlerde ayrıntılı bir şekilde açıklanan Q-Sense E1 QCM-D sistemi kullanılmıştır.

QCM-D tekniği ile PEM'lerin hazırlanmasında 100 nm kalınlığında, altın kaplama, AT-kesim piezoelektrik kuvars kristal sensör kullanılmıştır. QCM-D çalışmalarında gerek literatürde gerekse grubumuzda gerçekleştirilen çalışmalarda kullanılan sensörün elde edilen sonuçların tekrarlanabilirliğini etkilediği bilindiğinden deneysel çalışmalar sonuçların hassasiyetini sağlamak amacıyla aynı sensör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. QCM-D cihazında 1-13 arasında 7 farklı harmonikte çalışabilmek mümkün olsa da deneysel çalışmalar, daha düşük gürültü kirliliğine sahip 5. harmonikte 25 MHz'de gerçekleştirilmiştir.

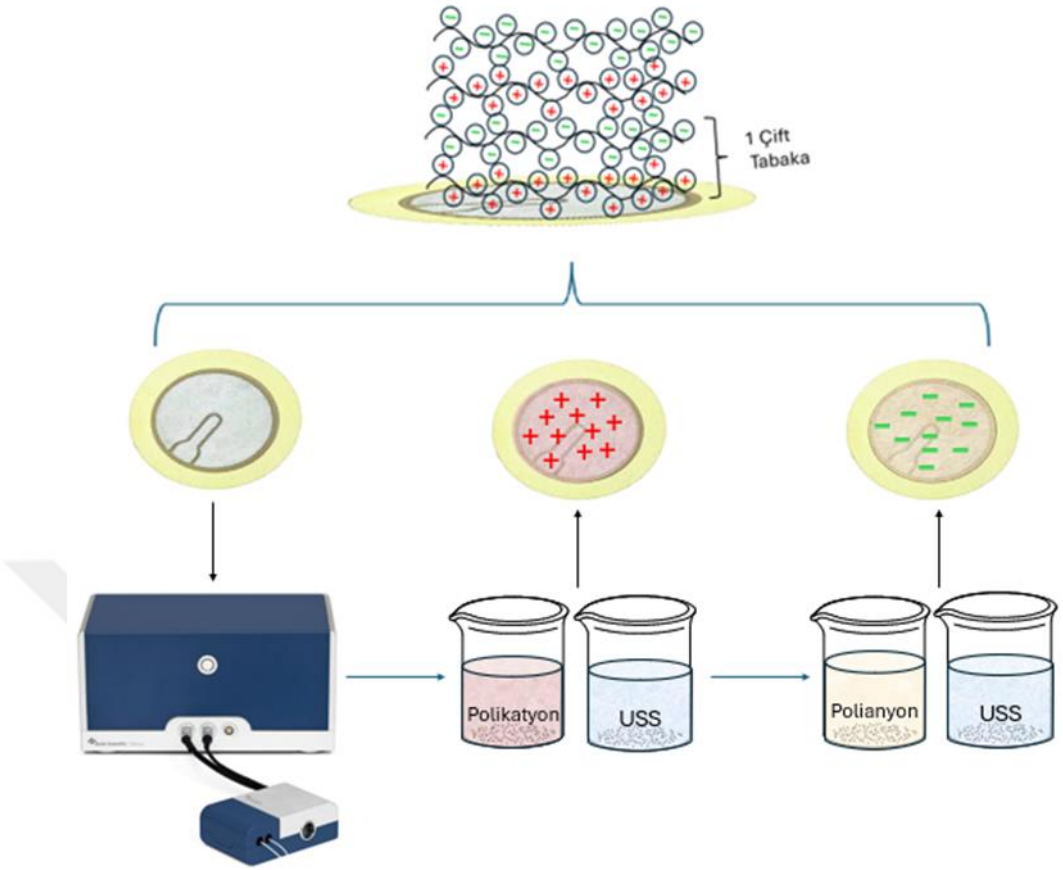
QCM-D çalışmalarında piezoelektrik sensörler kullanılmadan önce ve kullanıldıktan sonra ekibimizde daha önce yapılan çalışmalarda da olduğu gibi literatürde rapor edilen yönteme göre temizlenmiştir (Cengiz et al., 2023; Deligöz & Tieke, 2014; Deniz & Deligöz, 2019; Konyalı et al., 2023; Yılmaz Aykut et al., 2020). Buna göre; temizleme işleminde sensörler 10 ml hidrojen peroksit (H_2O_2), 10 ml amonyum hidroksit (NH_4OH) ve 50 ml ultra saf su (USS) ile hazırlanan karışım içerisinde 80°C'de 20 dakika boyunca bekletilmiş, ardından azot gazı ile kurutulmuştur.

Altın kaplı sensörün yüzey temizliğinin gerçekleştirilmesinin ardından yüzeyin LbL yöntemi kullanılarak katmanlı kaplama prosesine hazır hale getirilmesi için Bioforce UV/Ozone ProCleaner marka UV-Ozon ünitesi kullanılmış ve sensör yüzeyine 10 dakika süreyle hidrofilizasyon işlemi uygulanarak yüzey negatif yüklü hale getirilmiştir. Bu işlem aynı zamanda organik moleküllerin ozon ile reaksiyonu sonucunda yüzeyde hasar oluşturmadan kirliliklerin uzaklaştırılmasını sağlayan bir kimyasal temizleme işlemi olup **Şekil 3.1'de** kuvars sensör temizleme ve UV-Ozon işlemine ait şematik gösterimler sunulmuştur.



Şekil 3.1: Kuvars kristal sensör temizleme prosesi ve UV-Ozon işlemine ait şematik bir gösterim.

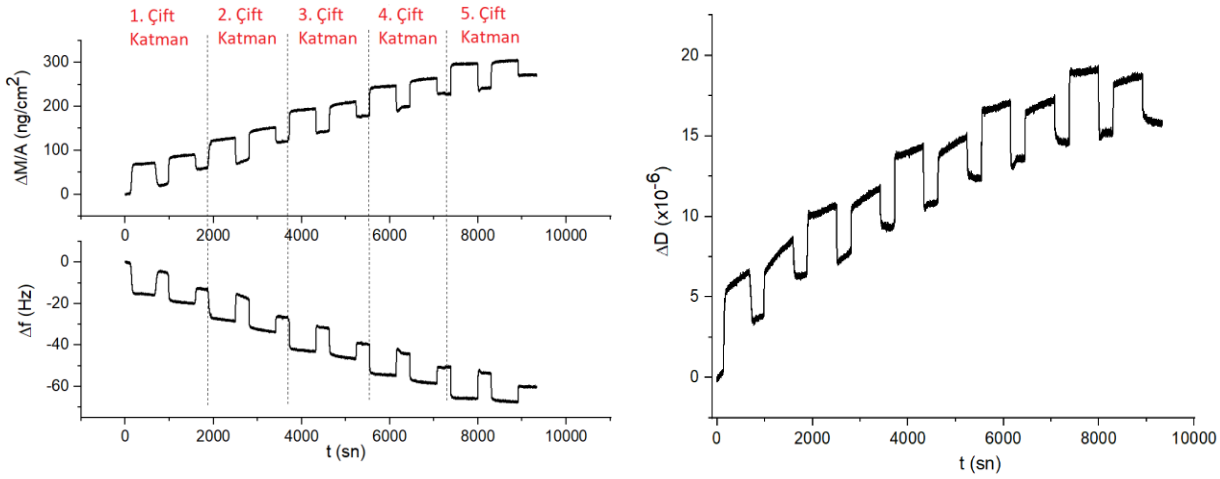
LbL kaplama prosesi için tüm ön işlemleri yapılarak hazır hale getirilen sensör, QCM-D hücresine yerleştirilmiş ve pozitif yüklü PE çözeltisinin negatif yüklü yüzeye adsorpsiyonunu gerçekleştirmek amacıyla ilk olarak yaklaşık 10 dakika boyunca pozitif yüklü PE çözeltisi yüzeyden geçirilmiştir. Takiben yüzeyde zayıf bağlanmış ya da bağlanmamış iyonların desorpiyonunu sağlamak amacıyla da yaklaşık 5 dakika boyunca yüzeyden ultra saf su geçirilmiştir. Bu işlemin ardından yüzeyi pozitif yüklenen sensör üzerinden negatif yüklü PE çözeltisi geçirilerek sensör yüzeyinde elektrostatik olarak bir tutunma sağlanmıştır. Ardından sensör üzerinden tekrar ultra saf su ile yıkanarak bağlanmamış veya zayıf bağlanmış iyonların desorpsiyonu sağlanmış ve böylece bir çift katman elde edilmiştir. Kaplama işlemine hedeflenen katman sayısına ulaşana kadar devam edilerek nanometre kalınlığında LbL yapılı PEM'ler hazırlanmıştır. **Şekil 3.2'de** PEM'lerin oluşumu için örnek bir gösterim verilmiştir.



Şekil 3.2: LbL PEM'lerin oluşumu için örnek bir gösterim.

Tezde sunulan QCM-D grafikleri, hazırlanan PEM'lerin frekans (Δf) ve dissipasyon (ΔD) değerlerinin zamana bağlı olarak değişimi ile Sauerbrey denklemi kullanılarak elde edilen birim alan başına kütle değişimini (ΔM/A) göstermektedir. **Şekil 3.3'te** de görüldüğü gibi zamana bağlı frekans değişim (Δf) değeri yüzeyde biriken madde miktarı ile ters orantılı olarak değişmektedir. Bu durum, yüzeyde biriken madde miktarının artmasıyla titreşimin azalmasına bağlı olarak frekans değerinde meydana gelen düşüşe atfedilmektedir.

Diger taraftan, dissipasyon değerinin (ΔD) zamana bağlı değişimi sistem üzerindeki enerji dağılımı hakkında bilgi vererek hazırlanan ince filmin viskoelastik özellikleri hakkında yorum yapılmasına imkan sağlamaktadır. Disipasyon değeri 0-10x10^{-6} arasında ise hazırlanan ince filmin rijit bir yapıya sahip olduğu, 10x10^{-6} üzerindeki değerlerde ise hazırlanan ince filmin yumuşak yapıya sahip olduğu sonucuna varılmaktadır.



Şekil 3.3: Zamana bağlı frekanstaki, birim alan başına kütle miktarındaki ve enerji disipasyon faktöründeki değişimlere ait örnek bir gösterim.

Tez çalışması kapsamında QCM-D analizi ile frekans-zaman, disipasyon-zaman ve birim alan başına kütle miktarı-zaman değişimlerini veren grafikler çizilerek PEM'lerin inhibitör türü ve konsantrasyonuna bağlı olarak çoklu katman gelişimleri ve kütle değişimleri incelenerek yorumlanmıştır.

3.6. ANTİKOROZİF AJAN İÇEREN LbL FİLMLERİN HAZIRLANMASI VE QCM-D İLE TAKİBİ

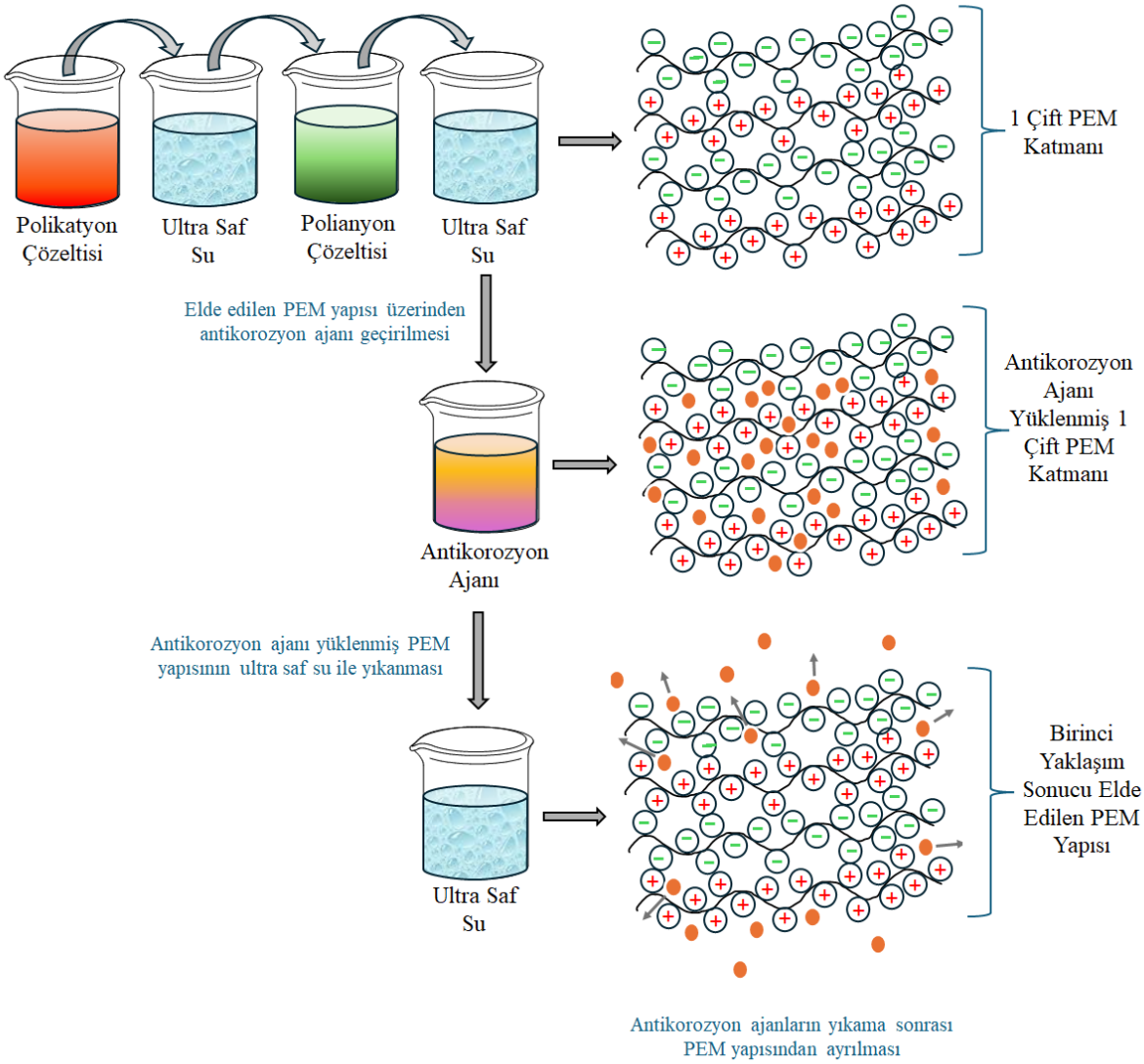
Tez çalışmasında, kimyasal korozyon direncine sahip LbL filmlerin hazırlanması için iki farklı yaklaşım kullanılarak hazırlanan ürünlerin katman gelişimleri ve viskoelastik özellikleri QCM-D ile takip edilmiştir. Bu kapsamda, birinci yaklaşımda öncelikli olarak PEM yapısının hazırlanmasının ardından antikorozyon ajanların ayrı ayrı söz konusu PEM'ler üzerinden geçirilerek yüzeyde birikmelerinin incelenmesi ve aynı zamanda PEM yapısında meydana gelen ağırlık ve viskoelastik değişimlerin takibi gerçekleştirilmiştir. İkinci yaklaşımda ise kullanılan inhibitör ajanlarının uygun pH'larda pozitif yüklü olması nedeniyle LbL filmlerin hazırlanmasında katyonik PE ile kullanılarak doğrudan LbL film yapısı içerisine ilavesi öngörülmüş olup, QCM-D ve UV-VIS analizleri ile LbL filme yüklenen korozyon önleyici ajan miktarı ve varlığı belirlenmiştir. Hazırlanan LbL filmlerin antikorozyon ajanlarının yüklenmesi sırasında frekans ve Sauerbrey denklemi kullanılarak kütle değişimleri irdelenerek çok tabaka bozunmasının meydana gelip gelmediği de araştırılmıştır. Bu kapsamda hazırlanan PEM'lerin antikorozyon ajanlarıyla muamelesi ve ardından suyla yıkama sonrası ilgili orijinal PEM yapısının kütle kaybının %15'in altında olması durumunda herhangi birçok tabaka bozunmasının meydana gelmediği, buna karşın %15'in üzerinde gerçekleşen ağırlık

kayıplarında ise tabaka bozunmasının başladığı şeklinde değerlendirme yapılmıştır (Cengiz et al., 2023; Deligöz & Tieke, 2014; Deniz & Deligöz, 2019).

3.6.1. Antikorozyon Ajanlarının Hazırlanan PEM Üzerine Yüklenmesi

Tez kapsamında yukarıda belirtildiği şekilde QCM-D sensörler üzerine öncelikli olarak çok katmanlı filmler hazırlanmıştır. Bu çalışmalarda pozitif yüklü PE olarak PAH, negatif yüklü PE'ler olarak da PAA ve PSS kullanılmıştır. PEM'lerin hazırlanmasında altın kaplı QCM-D sensörler üzerinde 5 çift tabakalı (PAH-PSS) ve (PAH-PAA)'dan filmler hazırlanmıştır. Tezde bundan sonraki kısımlarda bu ürünler $(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5$ olarak gösterilmiştir. LbL filmlerin hazırlanmasından sonra aynı sensör üzerinden antikorozyon ajanları olarak kullanılan BTA ve IL geçirilmiştir. İzlenen yöntemin basitleştirilmiş bir gösterimi **Şekil 3.4'te** sunulmuştur.

Birinci Yaklaşım:

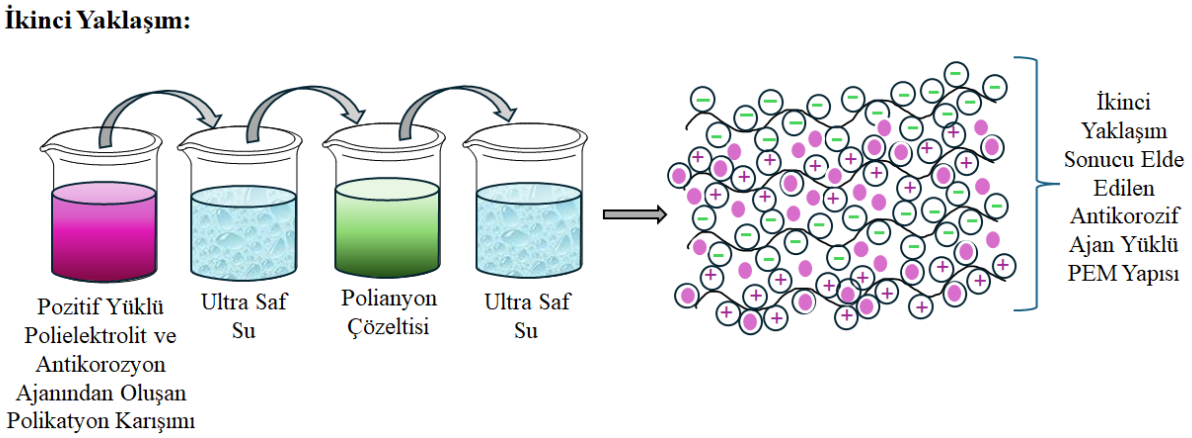


Şekil 3.4: Tez kapsamında uygulanan birinci yaklaşıma ait şematik gösterim.

Buna göre **Bölüm 3.4'te** verildiği şekilde PAH $5x10^{-3}$ M, PAA ve PSS 10^{-2} M iken IL 0,25 M ve BTA ise %1'lik sudaki çözeltisi (pH=3) şeklindedir. Bu yaklaşımla elde edilen sonuçlar takip eden bölümlerde sunulmuş olup antikorozyon ajanının LbL film üzerine/içerisine adsorpsiyonu ve su ile yıkama sonrasında desorpsiyon özellikleri QCM-D analizleriyle izlenmiştir. Aynı zamanda BTA ve IL yüklenmiş LbL filmlerin yıkama öncesi ve yıkama sonrası viskoelastik özelliklerinde meydana gelen değişiklikler incelenmiştir. Bu yönteme göre hazırlanan filmlerin üzerinden IL geçiriliyorsa yapılar $(PAH\text{-}PSS)_5\text{-}IL_{0,25}$, $(PAH\text{-}PAA)_5\text{-}IL_{0,25}$; eğer bu filmler BTA ile muamele ediliyorsa da $(PAH\text{-}PSS)_5$-BTA, $(PAH\text{-}PAA)_5$-BTA şeklinde tanımlanmıştır.

3.6.2. Antikorozyon Ajanların Katyonik Polielektrolit İçerisinde LbL Filme Entegrasyonu

Tez kapsamında ikinci yaklaşımda, antikorozyon ajanların katyonik PE olan PAH ile çözeltileri oluşturularak anyonik PE'ler olan PSS ve PAA varlığında PEM yapıları elde edilmiştir. Gerek BTA gerekse IL'nin asidik koşullarda pozitif yüklü olması nedeniyle doğrudan katyonik bir PE olan PAH içerisine ilavesi yapılmış ve bu şekilde negatif yüklü PE'lere karşı kullanılmışlardır. İzlenen yöntemin basitleştirilmiş bir gösterimi **Şekil 3.5'te** sunulmuştur.



Şekil 3.5: Tez kapsamında benimsenen ikinci yaklaşıma ait şematik gösterim.

BTA esaslı çalışmalarda kullanılan BTA-PAH karışımlarına ait derişimler ve elde edilen filmlerin gösterimleri **Tablo 3.6'da** verilmiştir. Bu çalışmalarda iyonik sıvının konsantrasyonu 0,5 ve 5.10^{-3} M olarak tercih edilmiş olup, BTA ise çözünürlük limiti nedeniyle %1'lik kullanılmıştır.

Tablo 3.6: Tez kapsamında hazırlanan BTA-PE karışımları ve konsantrasyonları.

İNCE FİLM	BTA KONSANTRASYONU (%)	PAH (M)
$(PAH.BTA\text{-}PSS)_5$	1	5.10^{-3}
$(PAH.BTA\text{-}PAA)_5$	1	5.10^{-3}
$(PAH.IL.BTA\text{-}PAA)_5$	0,8	5.10^{-3}

Bu çalışmalarda BTA ve IL doğrudan PAH çözeltisine ilave edildiklerinden pH değeri 1,8 olarak belirlenmiştir. Bununla birlikte tez sistematiğinde özellikle IL esaslı çalışmalar

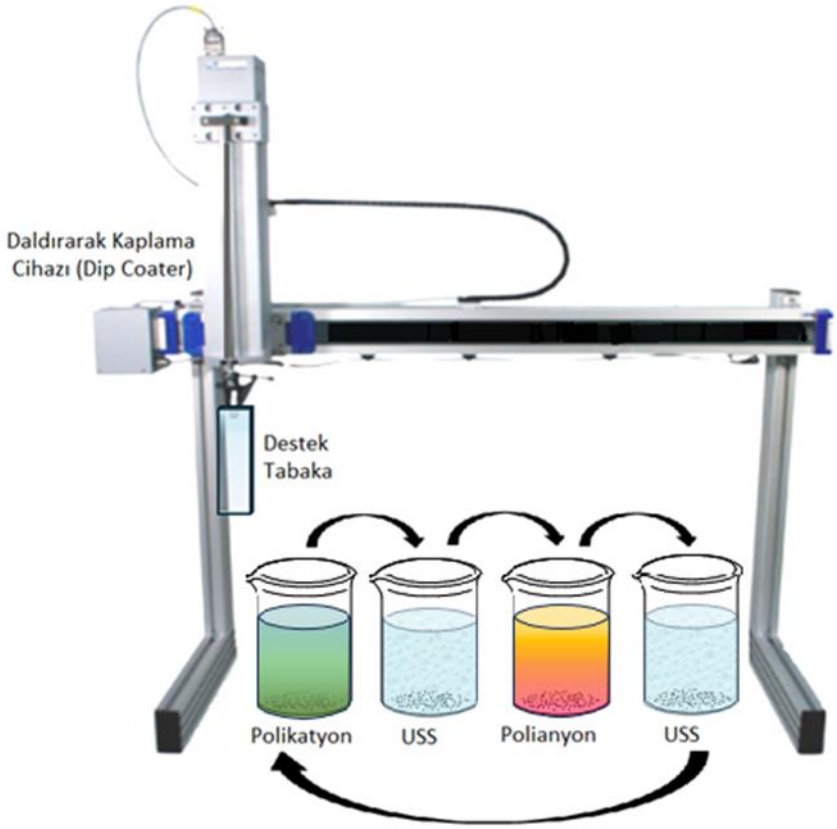
detaylandırılmış olup gerçekleştirilen çalışmalarda kullanılan IL konsantrasyonu, PAH içerisine ilave miktarı ve elde edilen filmlerin gösterimleri **Tablo 3.7'de** sunulmuştur.

Tablo 3.7: Tez kapsamında hazırlanan IL-PE karışımları ve konsantrasyonları

İNCE FİLM	IL KONSANTRASYONU (%)	$EMIM^{+}Br$ (M)	PAH (M)
(PAH.$IL_{0,3}$-PAA)	0,3	5.10^{-3}	5.10^{-3}
(PAH.$IL_{0,4}$-PAA)	0,4	5.10^{-3}	5.10^{-3}
(PAH.$IL_{0,6}$-PAA)	0,6	5.10^{-3}	5.10^{-3}
(PAH.$IL_{0,8}$-PAA)	0,8	5.10^{-3}	5.10^{-3}
(PAH.$IL_{1,2}$-PAA)	1,2	5.10^{-3}	5.10^{-3}
(PAH.IL_{2}-PAA)	2	5.10^{-3}	5.10^{-3}
(PAH.IL_{4}-PAA)	4	5.10^{-3}	5.10^{-3}
(PAH.IL_{10}-PAA)	10	5.10^{-3}	5.10^{-3}
(PAH.IL_{10}-PAA^{*})	10	0,5	5.10^{-3}

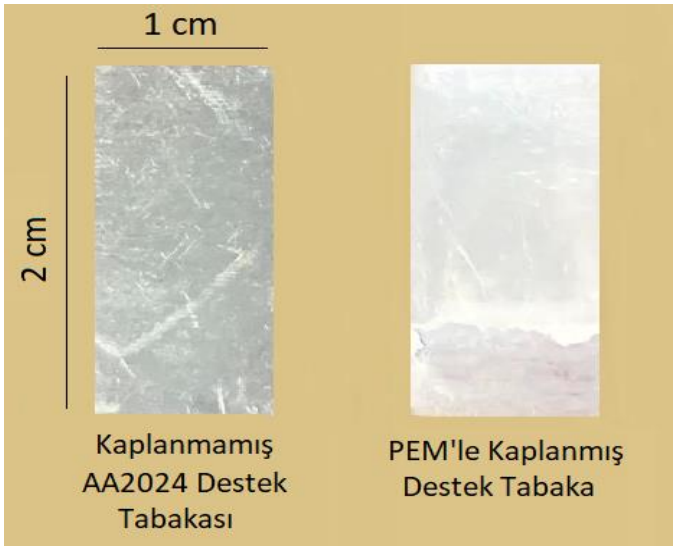
3.7. PEM'LERİN DALDIRARAK KAPLAMA YÖNTEMİ İLE CAM VE METAL UZERİNDE HAZIRLANMASI

Bölüm 3.6.1 ve **3.6.2.'de** verilen yaklaşımlar uygulanarak hazırlanan filmlerin QCM-D çalışmalarında sensör yüzeyinde en yüksek miktarda antikorozyon ajanının yüklendiği/ yer aldığı PEM yapılarının karakterizasyon çalışmalarının gerçekleştirilmesi amacıyla bilgisayar destekli KSV Dip-Coater cihazı kullanılarak UV cam yüzey ve AA2024 Alüminyum alaşımı üzerinde daldırarak kaplama yöntemiyle ince filmler oluşturulmuştur. UV cam yüzeyde katman sayısına bağlı olarak absorbans değerlerinin incelenmesi amacıyla filmler 2, 4, 6, 8 ve 10 kat olmak üzere aşamalı bir şekilde oluşturulmuştur. Bununla birlikte, diğer karakterizasyon çalışmalarında kullanılmak üzere AA2024 destek yüzeyi üzerinde yeterli kütle birikimini ve homojen film oluşumunu sağlamak için PEM'ler 50 çift katman olarak hazırlanmıştır. Buna göre; UV cam yüzey önce 10 dakika süreyle polikatyon çözeltisine daldırılmış, ardından 5 dakika süreyle bağlanmamış/zayıf bağlanmış iyonların desorpsiyonunun gerçekleşmesi amacıyla ultra saf su ile yıkanmıştır. Takiben bu işlem polianyon çözeltisi içinde tekrarlanarak bir çift katman elde edilmiştir. Daldırarak kaplama yöntemine ait görsel **Şekil 3.6'da** verilmiştir.



Şekil 3.6: Daldırarak kaplama yöntemine ait şematik gösterim.

Tez çalışmalarında, AA2024 Alüminyum alaşımının kullanıldığı çalışmalarda destek yüzey saf su ve etil alkol ile kirliliklerden arındırılmış, ardından metal yüzey üzerinde oluşturulacak kaplamanın yüzeye laminasyonunu arttırmak için fosforik asit ile muamele edilmiştir. Fosfatlama işlemi destek yüzeyin %85'lik fosforik asit çözeltisi içerisine daldırılmasıyla gerçekleştirilmiştir (Gharbi et al., 2024; Trentin et al., 2023; Zhang et al., 2022). Fosfatlama işlemini takiben AA2024 alaşımının yüzey yükünün pozitif olması nedeniyle destek yüzey ilk olarak polianyon çözeltisine daha önce belirtilen kaplama prosedürü uygulanarak daldırılmıştır. Kaplama işlemine istenen film kalınlığına ulaşılana kadar devam edilmiştir. Bu yöntemde, PE çözeltilerine daldırma/çıkartma hızı son derece önemli olup 200 mm/dk hızla çalışıldığında kaplamanın yüzeye daha sağlam tutunduğu görüldüğünden çalışmalara bu hızda devam edilmiştir. **Şekil 3.7'de** tez kapsamında kaplanmamış ve daldırarak kaplama yöntemiyle elde edilmiş PEM kaplı destek yüzeye ait görüntüler verilmiştir.



Şekil 3.7: Kaplanmamış ve daldırarak kaplama yöntemiyle elde edilmiş PEM kaplı destek yüzey.

3.8. SPEKTROSKOPİK ANALİZLER

QCM-D analizinde; PEM'lerin korozyon dayanımını arttırmak için yapıya dahil edilen antikorozyon ajanların (BTA ve IL) adsorpsiyon özelliklerine bağlı olarak PE'lerle birlikte sensör yüzeyinde meydana getirdikleri kütle değişimleri incelenmiştir. Ardından en yüksek kütlesel birikimi gerçekleştiren $(PAH.IL_{0,8}\text{-}PAA)_5$, $(PAH.BTA\text{-}PAA)_5$ ve $(PAH.IL.BTA\text{-}PAA)_5$ PEM'lerindeki inhibitör varlığının tespit edilmesi için FTIR ve UV-VIS analizleri ile filmlerin yapısal karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

3.8.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi

Tez kapsamında elde edilen çok katmanlı PEM yapılarının yapısal karakterizasyonu için FTIR analizi yapılmıştır. FTIR analizi için, filmler daldırarak kaplama yöntemiyle destek yüzey üzerinde oluşturulmuş, ardından elde edilen film yüzeyden alınarak toz haline getirilmiştir. Toz halindeki numuneler potasyum bromür (KBr) ile karıştırılarak birkaç tonluk basınç altında ince pelet haline getirilmiştir. Ardından numunelere ait FTIR spektrumları Cary 630 FTIR Spektrometre cihazından alınmıştır.

3.8.2. UV-VIS Analizi

Çalışma kapsamında elde edilen çok katmanlı filmlerin absorbans ve transmitansları 190-600 nm dalga boyu aralığında taranarak, hem çoklu katmanlardaki inhibitör moleküllerinin varlığı hem de katman sayısı değişiminin absorbans ve transmitans üzerine etkileri T80+ UV-VIS Spektrometre cihazı ile incelenmiştir. UV-VIS analizi için UV-suprasil cam üzerinde daldırarak kaplama ile 2, 4, 6, 8 ve 10 katmanlı ince filmler oluşturulmuş ve her iki katmanda

ince filmlerin adsorbans ve transmitansları ölçülerek katman gelişimleri ve inhibitör ajan yüklemeleri takip edilmiştir.

3.9. YÜZEY KARAKTERİZASYON ANALİZLERİ

3.9.1. Temas Açısı Ölçümü

Tez kapsamında metal yüzey olarak kullanılan AA2024'ün, inhibitör ve PE çiftlerinden oluşan ince filmlerle kaplandıktan önce ve sonraki ıslanabilirliklerinin incelenmesi amacıyla KSV Attension THETA marka yüzey temas açısı ölçüm cihazı ile Temas Açısı (Θ) analizleri pendant damla tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analizler esnasında her ölçümde yüzeye 5 µL hacme sahip su damlacığı damlatılmış ve en az üç farklı noktadan ölçüm alınarak ortalama temas açısı değerleri hesaplanmıştır.

3.9.2. Optik Mikroskop Analizi

İnhibitör moleküllerinin varlığının doğrulandığı ince filmlerin yüzey morfolojilerinin incelenmesi amacıyla NIKON ECLIPSE LV 100 Optik Mikroskop cihazıyla 200x büyütmede yüzey görüntüleri alınmıştır.

3.10. ELEKTROKİMYASAL ANALİZLER

Tez kapsamında, metal yüzey olarak kullanılan AA2024'ün, $(PAH.IL_{0,8}\text{-}PAA)_5$, $(PAH.BTA\text{-}PAA)_5$ ve $(PAH.IL.BTA\text{-}PAA)_5$ ile kaplandıktan önce ve sonraki korozyon performansları elektrokimyasal analizlerle kütlece %3,5 NaCl çözeltisi (pH 6.0) varlığında Potansiyostat (Interface 1000, Gamry, USA) kullanılarak gerçekleştirilmiş, analiz verileri bilgisayar programı (Framework ve Echem, Gamry, USA) yardımıyla elde edilmiştir. Çalışmada karşıt elektrot olarak yüksek yoğunluklu grafit, referans elektrot olarak doymuş kalomel elektrot (SCE) ve çalışma elektrodu olaraksa korozyon performansları incelenecek numunelerden oluşan 3 elektrotlu elektrokimyasal korozyon ölçüm hücresi kullanılmıştır. Bütün deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş ve öncelikle açık devre potansiyeli (OCP) ölçümü yapılmış, takiben Potansiyodinamik Polarizasyon, Tafel ve Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) analizleri gerçekleştirilmiştir.

4. BULGULAR

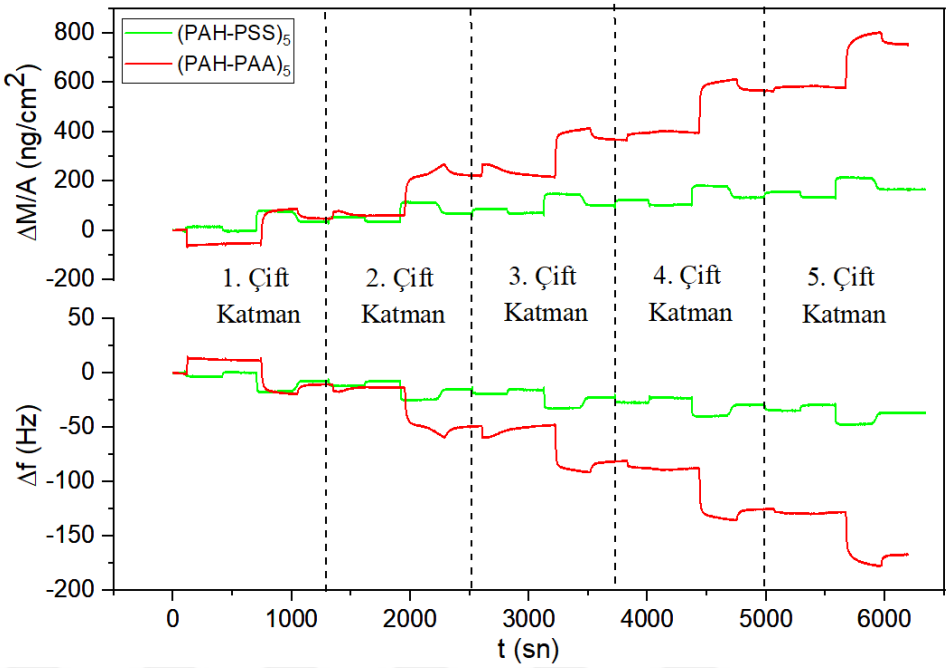
4.1. GENEL KISIM

Tezde, PE çözeltileri ve birçok çalışmada antikorozif özellikleri ele alınan benzotriazol (BTA) ve iyonik sıvı yapıları (IL, $EMIM^{+}Br^{-}$) varlığında kimyasal korozyona dirençli polielektrolit çok katmanlı filmlerin (PEM) oluşturulması ve incelenmesi için gerçekleştirilen kuvars kristal mikroterazi-disipasyon (QCM-D) analizleri detaylı biçimde sunulmuştur. Ayrıca oluşturulan PEM'lerde inhibitör yapılarının varlığını doğrulamak ve katman sayısına bağlı olarak inhibitör yüklemesini takip edebilmek amacıyla Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve UV-VIS spektrofotometre (UV-VIS) analizleri, filmlerin yüzey özelliklerini incelemek amacıyla ise temas açısı ölçümleri ve optik mikroskop analizleri gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte, filmlerin korozyon dayanım özelliklerini saptamak amacıyla açık devre potansiyeli (OCP), potansiyodinamik polarizasyon, Tafel ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) analizleri yapılmıştır.

4.2. QCM-D SONUÇLARI

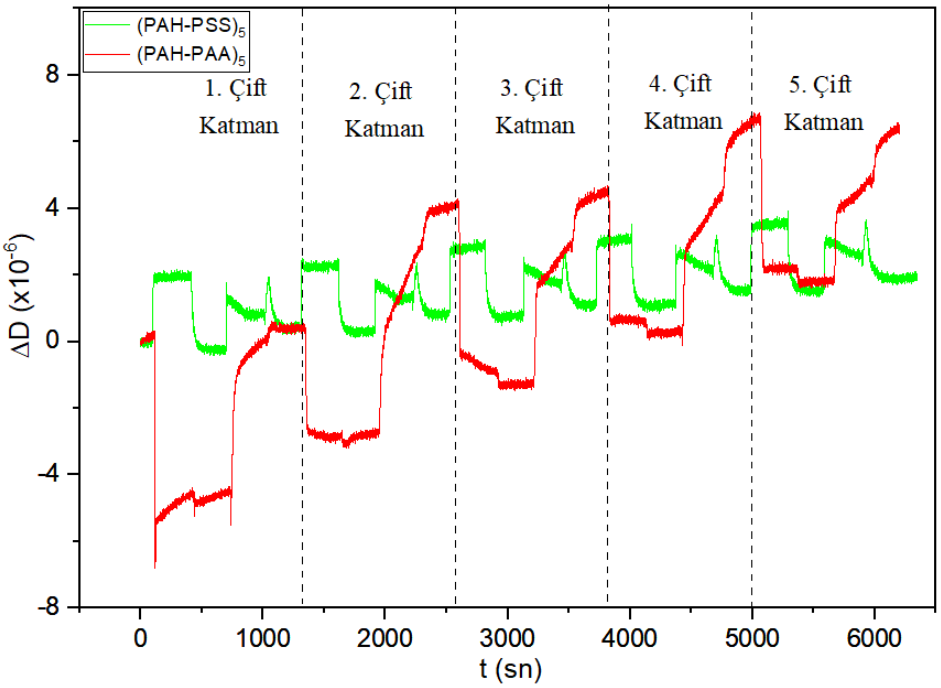
4.2.1. $(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5$ Filmler

Tez çalışmasında ilk olarak QCM-D tekniğiyle zayıf bir polikatyon olan Poli(Alilamin Hidroklorür) (PAH) ($5x10^{-3}$ M) ve kuvvetli bir polianyon olan Poli(4-Stiren Sülfonik Asit) Sodyum Tuzu (PSS) (10^{-2} M) çifti kullanılarak ince film oluşturulmuş ve elde edilen $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin katman gelişimi, zamana bağlı frekans değişiminde meydana gelen azalmayla gözlenmiştir. QCM-D analizi ile elde edilen frekans değişim değerleri kullanılarak **Bölüm 2.4'te** verilen **(2.1)** ve **(2.3)** eşitlikleri ile birim alan başına kütle miktarı değerleri ve enerji değişim faktörleri belirlenmiştir. Bununla birlikte, karşılaştırma amacıyla zayıf bir polikatyon olan PAH ($5x10^{-3}$ M) ve zayıf bir polianyon olan Poli(Akrilik Asit) (PAA) (10^{-2} M) çiftinden elde edilen $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmleri de bu yöntemle oluşturularak zamana bağlı katman gelişimleri incelenmiştir. **Şekil 4.1 ve 4.2'de** $(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmlerine ait zamana bağlı frekans (t-Δf), kütle (t-ΔM/A) ve disipasyon (t-ΔD) değişim grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.1: $(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmlerine ait t-Δf ve t-ΔM/A grafikleri.

Şekil 4.1'den görüleceği üzere $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin frekans değişiminin -36,6 Hz ve gerekli hesaplamaların yapılmasıyla zamana bağlı birim alan başına adsorplanan kütle miktarının ise 165,4±9,9 ng/cm^2 olduğu bulunmuştur. $(PAH\text{-}PAA)_5$ filminin ise frekans değişiminin -167,3 Hz; zamana bağlı birim alan başına adsorplanan kütle miktarlarının ise 755,3±45,3 ng/cm^2 olduğu saptanmıştır. Aynı zamanda $(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmlerinin disipasyon değişimleri **Şekil 4.2'de** de görüleceği gibi sırasıyla $1{,}94\text{x}10^{-6}\pm 0{,}12\text{x}10^{-6}$ ve $6{,}4\text{x}10^{-6}\pm 0{,}4\text{x}10^{-6}$ olarak bulunmuştur. $(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmlerine ait verilere **Tablo 4.1'de** yer verilmiştir.



Şekil 4.2: $(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmlerine ait t-ΔD grafiği.

Tablo 4.1: $(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmlerine ait yıkama sonrası Δf, ΔM/A, ΔD değerleri.

	Δf (Hz)	**ΔM/A (ng/cm^2)**	**ΔD (x10^{-6})**
$(PAH\text{-}PSS)_5$	-36,4	165,4±9,9	1,94±0,12
$(PAH\text{-}PAA)_5$	-167,3	755,3±45,3	6,4±0,4

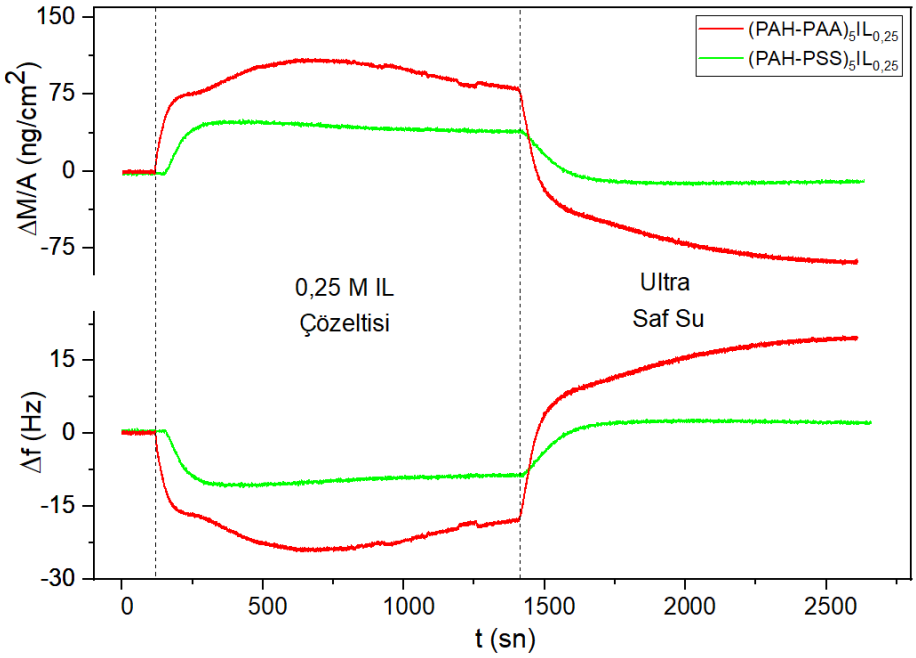
4.2.2. Antikorozyon Ajanlarının LbL Çok Katmanlı Filme Uygulanması

Tezin çeşitli bölümlerinde ifade edildiği üzere antikorozyon ajanlarının PEM yapısına yüklenmesinde iki ayrı yaklaşım uygulanmıştır. Bu yaklaşımlardan ilki, öncelikle PEM yapısının oluşturulması ardından antikorozyon ajanı olarak kullanılan IL ve BTA'nın ilgili PEM yapıları üzerinden geçirilmesiyle yüklenmesi şeklindedir. İkinci yaklaşım ise asidik koşullarda pozitif yüklü olan antikorozyon ajanlarının katyonik bir PE olan PAH ile karıştırılarak negatif yüklü PE'ye karşı sıralı olarak yüzeye kaplanması ve PEM yapısına entegrasyonunu içermektedir.

4.2.2.1. *PEM Yapısı Üzerinden İyonik Sıvı Çözeltisi Geçirilmesi*

Tez kapsamında bahsedilen ilk yaklaşıma göre $(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmleri üzerinden 0,25 M'lik IL çözeltileri eşit sürelerde geçirilerek IL'nin PEM yapısına adsorplanması sağlanmıştır. Elde edilen $(PAH\text{-}PSS)_5\text{-}IL_{0.25}$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5\text{-}IL_{0.25}$ çok katmanlı

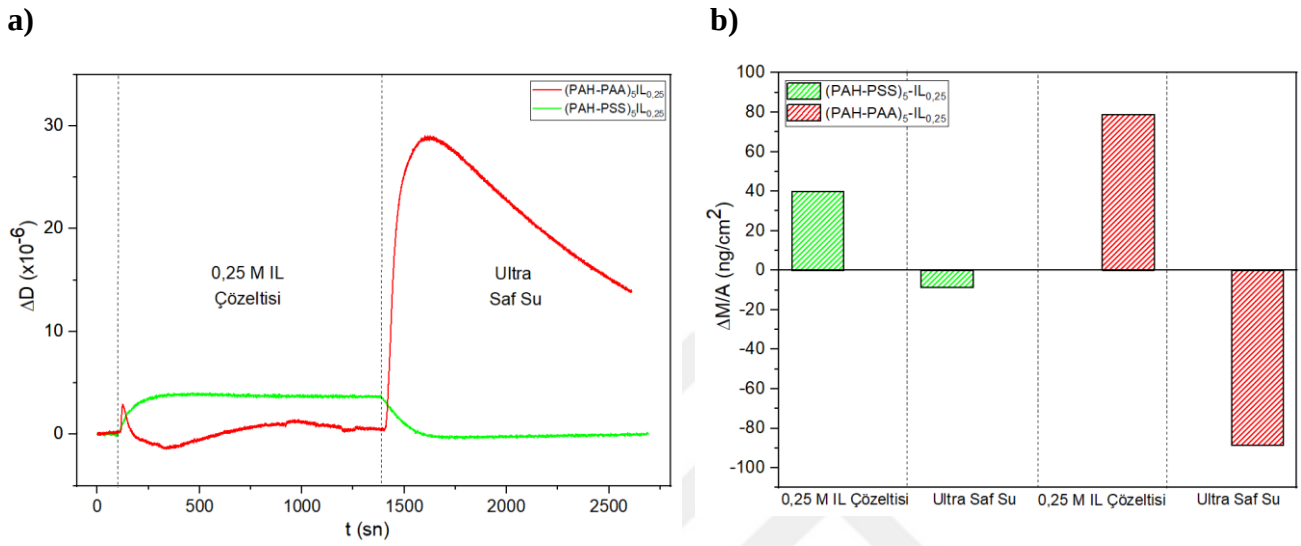
filmlerde meydana gelen değişimler incelenmiştir. **Şekil 4.3** ve **4.4'te** sırasıyla $(PAH\text{-}PSS)_5\text{-}IL_{0.25}$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5\text{-}IL_{0.25}$ filmlerine ait zamana bağlı frekans (t-Δf), kütle (t-ΔM/A) ve disipasyon (t-ΔD) değişim grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.3: $(PAH\text{-}PSS)_5\text{-}IL_{0.25}$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5\text{-}IL_{0.25}$ filmlerine ait t-Δf ve t-ΔM/A grafiği.

Şekil 4.3'ten görüleceği üzere $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin 0,25 M IL çözeltisi ile muamele edilmesiyle oluşturulan $(PAH\text{-}PSS)_5\text{-}IL_{0.25}$ için frekans değişiminin -8,8 Hz olduğu, USS ile yıkama sonrasında ise Δf değerinin 1,9 Hz olarak değiştiği tespit edilmiştir. Gerekli hesaplamaların yapılmasıyla USS ile yıkama sonrası filmin zamana bağlı birim alan başına adsorplanan kütle miktarının -8,3±0,5 ng/cm^2 olduğu, diğer bir ifade ile orijinal film ağırlığının azaldığı bulunmuştur. Söz konusu kayıp $(PAH\text{-}PSS)_5$ filminin orijinal kütlesinin %5'inin dahi altında olduğundan herhangi birçok tabaka degradasyonu olmadığı değerlendirilmemiştir **(Şekil 4.4 b)**. Benzer şekilde $(PAH\text{-}PAA)_5\text{-}IL_{0.25}$ filminin frekans değişimi incelendiğinde bu değerin filmin IL çözeltisiyle muamelesi sonucunda -17,7 Hz, USS ile yıkanmasının ardından ise 19,7 Hz olduğu bulunmuştur. Zamana bağlı birim alan başına adsorplanan kütle miktarlarının ise -87,2 ±5,2 ng/cm^2 olduğu diğer bir ifade ile orijinal film ağırlığının azaldığı saptanmıştır. Söz konusu ağırlık kaybı orijinal $(PAH\text{-}PAA)_5$ filminin kütlesinin (755,3±45,3 ng/cm^2) yaklaşık %10'u olduğu için tabaka bozunmasının meydana gelmediği düşünülmektedir. Aynı zamanda, $(PAH\text{-}PSS)_5\text{-}IL_{0.25}$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5\text{-}IL_{0.25}$ filmlerinin disipasyon değişimleri **Şekil 4.4 a'da** de görüleceği gibi USS ile yıkama öncesi sırasıyla $3{,}7\text{x}10^{-6}\pm0{,}2\text{x}10^{-6}$ ve $0{,}5\text{x}10^{-6}\pm0{,}03\text{x}10^{-6}$ iken yıkama sonrası $0{,}1\text{x}10^{-6}$ ve $14\text{x}10^{-6}\pm0{,}84\text{x}10^{-6}$

olarak bulunmuştur. Bununla birlikte, $(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmlerinin 0,25 M IL çözeltisi ile muamelesinin ardından kütle değişim değerlerinin yıkama sonrası uygulanan derişimler için sırasıyla %5 ve %11,5 azaldığı gözlenmiştir (**Şekil 4.4 b**). $(PAH\text{-}PSS)_5\text{-}IL_{0.25}$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5\text{-}IL_{0.25}$ filmlerine ait verilere **Tablo 4.2'de** yer verilmiştir.



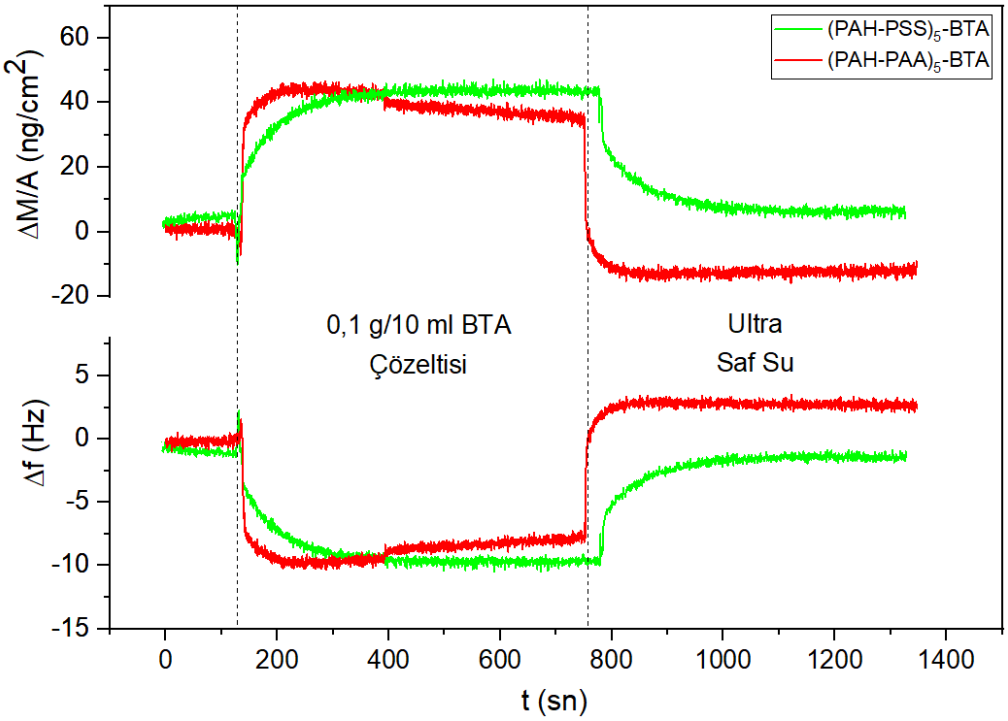
Şekil 4.4: $(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmlerinin IL ile yükleme ve USS ile yıkama sonrasına ait **a)** t-ΔD değişim grafikleri ve **b)** ΔM/A değerleri.

Tablo 4.2: $(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmlerinin IL ile yükleme ve USS ile yıkama sonrasına ait Δf, ΔM/A, ΔD ve kütle değişimi değerleri.

	Δf (Hz)	**ΔM/A (ng/cm^2)**	**ΔD (x10^{-6})**	**Kütle Değişimi (%)**
$(PAH\text{-}PSS)_5\text{-}IL_{0.25}$	1,9	-8,3±0,5	0,1	-5
$(PAH\text{-}PAA)_5\text{-}IL_{0.25}$	19,7	-87,2±5,2	14±0,84	-11,5

4.2.2.2. ***PEM Yapısı Üzerinden BTA Çözeltisi Geçirilmesi***

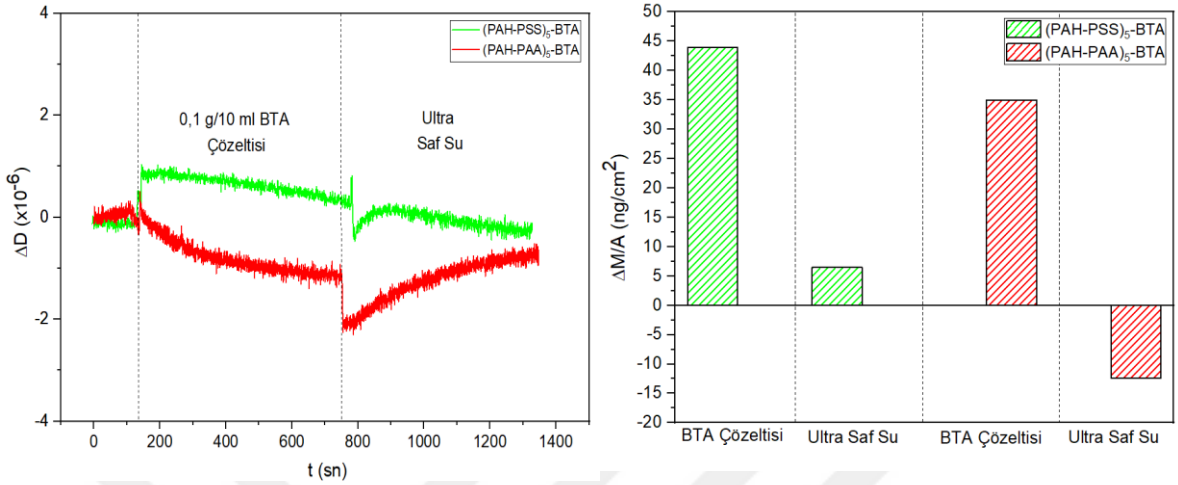
$(PAH\text{-}PSS)_5\text{-}IL_{0.25}$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5\text{-}IL_{0.25}$ çok katmanlı filmlerine benzer olarak $(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmleri üzerinden 0,1 mg/10 ml BTA çözeltisi geçirilerek BTA'nın PEM yapısı üzerine adsorplanması sağlanmıştır. Elde edilen $(PAH\text{-}PSS)_5$-BTA ve $(PAH\text{-}PAA)_5$-BTA filmlerine ait zamana bağlı frekans (t-Δf), kütle (t-ΔM/A) ve disipasyon (t-ΔD) değişim grafikleri **Şekil 4.5** ve **4.6'da** sunulmuştur.



Şekil 4.5: (PAH-PSS)$_5$-BTA ve (PAH-PAA)$_5$-BTA filmlerine ait t-Δf ve t-ΔM/A grafiği.

Şekil 4.5'ten görüleceği üzere (PAH-PSS)$_5$ filmin 0,1 mg/10 ml BTA çözeltisi ile muamele edilmesiyle oluşturulan (PAH-PSS)$_5$-BTA filmin frekans değişiminin -9,2 Hz olduğu, USS ile yıkama sonrasında ise Δf değerinin -1,7 Hz olarak değiştiği tespit edilmiştir. Diğer bir ifadeyle, gerekli hesaplamaların yapılmasıyla USS ile yıkama sonrası filmin zamana bağlı birim alan başına adsorplanan kütle miktarının 4±0,24 ng/cm^2 olduğu bulunmuştur. Benzer şekilde, (PAH-PAA)$_5$-BTA filminin frekans değişimi incelendiğinde bu değerin filmin BTA çözeltisiyle muamelesi sonucunda -8,4 Hz, USS ile yıkanmasının ardından ise 2,8 Hz olduğu bulunmuştur. Zamana bağlı birim alan başına adsorplanan kütle miktarlarının ise -11,1±0,7 ng/cm^2 olduğu, diğer bir ifade ile orijinal film kütlesinde kayıp olduğu saptanmıştır. (PAH-PSS)$_5$-BTA ve (PAH-PAA)$_5$-BTA filmlerinin disipasyon değişimlerinin sunulduğu **Şekil 4.6 a'dan** görüleceği gibi USS ile yıkama sonrası -0,28x10^{-6}±0,02x10^{-6} ve -0,9x10^{-6}±0,05x10^{-6} olarak bulunmuştur. Bununla birlikte, (PAH-PSS)$_5$ ve (PAH-PAA)$_5$ filmlerinin 0,1 mg/10 ml BTA çözeltisi ile muamelesinin ardından kütle değişim değerlerinin yıkama sonrası uygulanan derişimler için sırasıyla %2,4 arttığı ve %1,5 azaldığı gözlenmiştir (**Şekil 4.6 b**). (PAH-PSS)$_5$-BTA ve (PAH-PAA)$_5$-BTA filmlerine ait verilere **Tablo 4.3'te** yer verilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar PEM yapısı üzerinden BTA çözeltisinin geçirilmesi durumunda herhangi bir tabaka disintegrasyonunun olmadığını, aksine (PAH-PSS)$_5$-BTA filminde düşük miktarda yüklemenin meydana geldiği tespit edilmiştir.

a) **b)**



Şekil 4.6: $(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmlerinin BTA ile yükleme ve USS ile yıkama sonrasına ait **a)** t-ΔD değişim grafikleri ve **b)** ΔM/A değerleri.

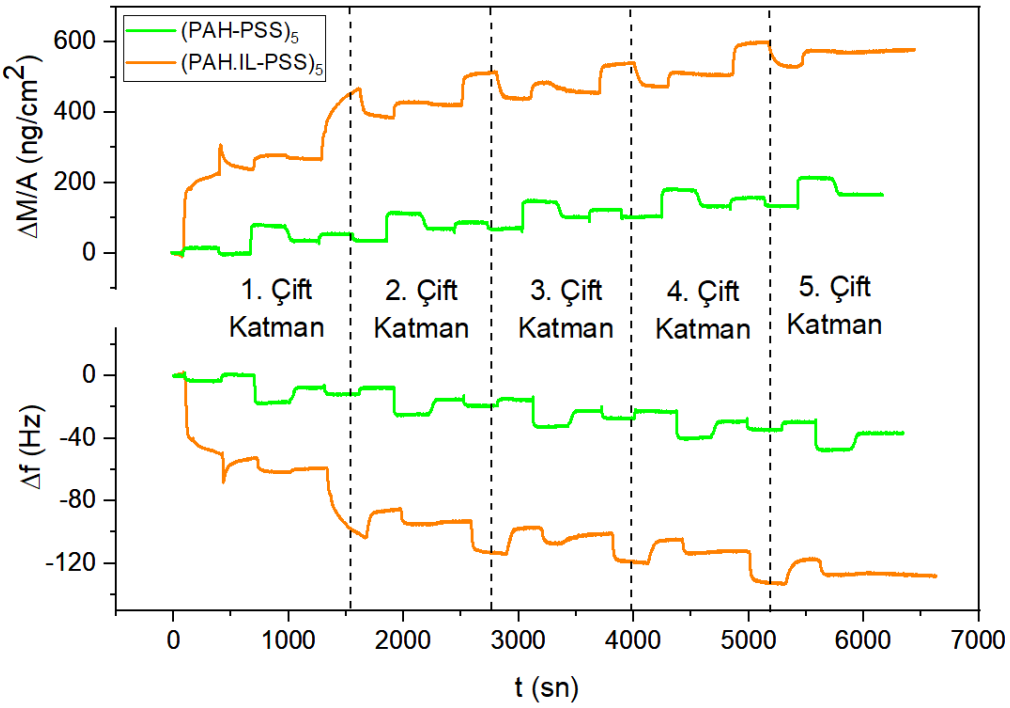
Tablo 4.3: $(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmlerinin BTA ile yükleme ve USS ile yıkama sonrasına ait Δf, ΔM/A, ΔD ve kütle değişimi değerleri.

	Δf (Hz)	**ΔM/A (ng/cm^2)**	**ΔD (x10^{-6})**	**Kütle Değişimi (%)**
$(PAH\text{-}PSS)_5$-BTA	-1,7	4±0,24	-0,28 ±0,02	+2,4
$(PAH\text{-}PAA)_5$-BTA	2,8	-11,1±0,7	-0,9±0,05	-1,5

4.2.3. Antikorozyon Ajanların Katyonik Polielektrolit İçerisinde LbL Filme Uygulanması

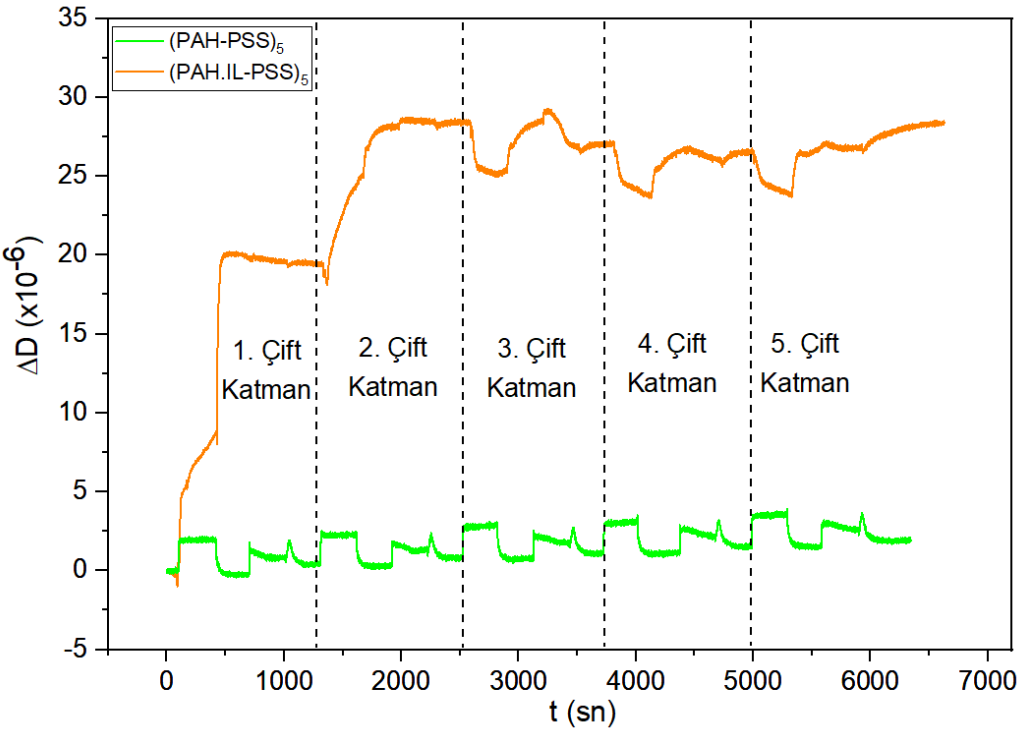
4.2.3.1. *$(PAH.IL\text{-}PSS)_5$ Filmleri*

Tez kapsamında korozyon inhibitörü olarak kullanılan IL ($EMIM^+Br^-$) (0,5 M) katyonik bir bileşik olması nedeniyle katyonik bir PE olan PAH ($5x10^{-3}$M) ile hacimce %10 oranında karıştırılmıştır. Elde edilen polikatyon karışımı ve anyonik bir PE olan PSS (10^{-2} M) kullanılarak $(PAH.IL_{10}\text{-}PSS)_5$ PEM hazırlanmış ve oluşturulan ince filmin gelişimi QCM-D tekniği kullanılarak zamana bağlı frekans değişiminde meydana gelen azalmayla gözlenmiştir. **Şekil 4.7 ve 4.8'de** $(PAH.IL_{10}\text{-}PSS)_5$ ve karşılaştırma amacıyla $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmlerine ait zamana bağlı frekans (t-Δf), kütle (t-ΔM/A) ve disipasyon (t-ΔD) değişim grafikleri gösterilmiştir.



Şekil 4.7: $(PAH.IL_{10}\text{-}PSS)_5$ ve $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmlerine ait t-Δf ve t-ΔM/A grafiği.

Şekil 4.7'den görüleceği üzere $(PAH.IL_{10}\text{-}PSS)_5$ filminin frekans değişiminin -130,4 Hz ve gerekli hesaplamaların yapılmasıyla zamana bağlı birim alan başına adsorplanan kütle miktarının ise 587,5±35,2 ng/cm^2 olduğu bulunmuştur. Bununla beraber, $(PAH.IL\text{-}PSS)_5$ filminin USS ile yıkama sonrası disipasyon değişimi **Şekil 4.8'de** de görüleceği gibi $28{,}3\text{x}10^{-6}$ $\pm 1{,}7\text{x}10^{-6}$ olarak bulunmuştur. $(PAH.IL\text{-}PSS)_5$ filmine ait verilere **Tablo 4.4'te** yer verilmiştir. Karşılaştırma amacıyla, $(PAH.IL_{10}\text{-}PSS)_5$ ve $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmlerin katman gelişimleri incelendiğinde $(PAH.IL_{10}\text{-}PSS)_5$'te gözlenen kütle birikiminin orijinal $(PAH\text{-}PSS)_5$ filme kıyasla oldukça fazla olduğu (yaklaşık 422,1 ng/cm^2) anlaşılmıştır. Bu durumun başlıca 2 nedeni olduğu değerlendirilmekle birlikte IL moleküllerinin PEM yapısına başarıyla adsorplandığına atfedilmesinin yanı sıra IL ilavesiyle artan hidrofiliteye bağlı olarak beraberinde ekstra su adsorbsiyonu olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.8: $(PAH.IL_{10}\text{-}PSS)_5$ ve $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmlerine ait t-ΔD grafiği.

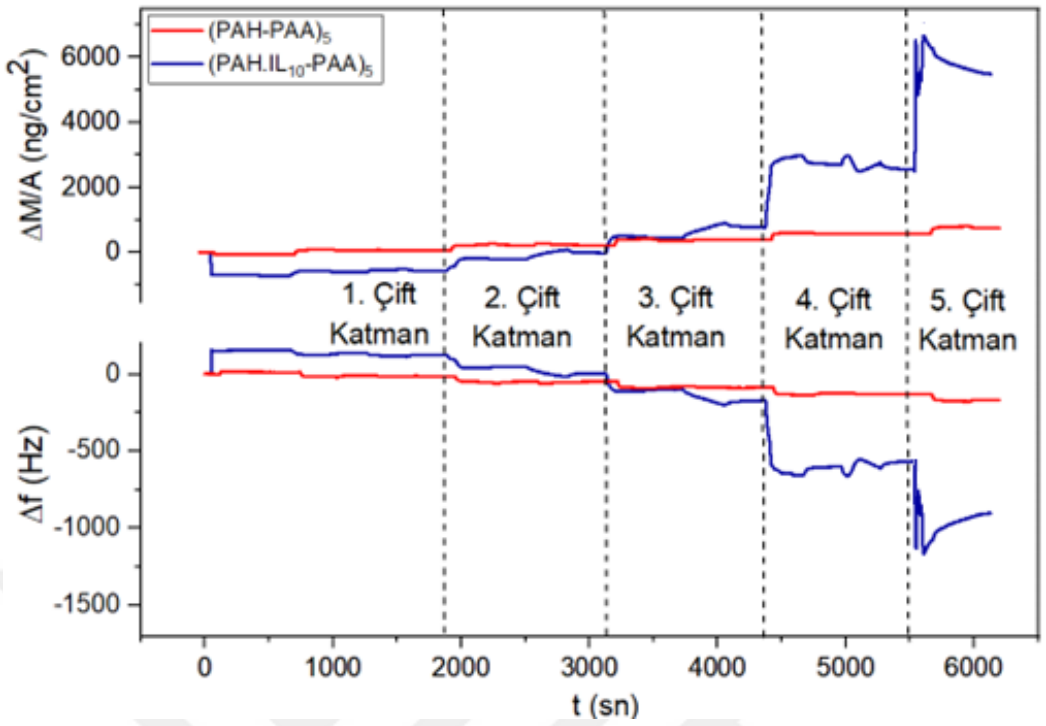
Şekil 4.8'de karşılaştırmalı olarak gösterilen t-ΔD grafiğinden görüleceği üzere iyonik sıvı ilavesinin disipasyon artışına diğer bir ifadeyle enerji kaybına yol açtığı ve filmin daha elastik özellik gösterdiği gözlenmiştir. Bu durumun başlıca nedeninin IL'nin PSS'nin negatif yüklerini dengeleme konusunda küçük bir molekül olması nedeniyle yetersiz kalması ve yapının görece daha esnek olmasına sebep olduğu düşünülmektedir.

Tablo 4.4: $(PAH.IL\text{-}PSS)_5$ filme ait Δf, ΔM/A ve ΔD değerleri.

	Δf (Hz)	**ΔM/A (ng/cm^2)**	**ΔD (x10^{-6})**
$(PAH.IL_{10}\text{-}PSS)_5$	-130,4	587,5±35,2	28,3±1,7

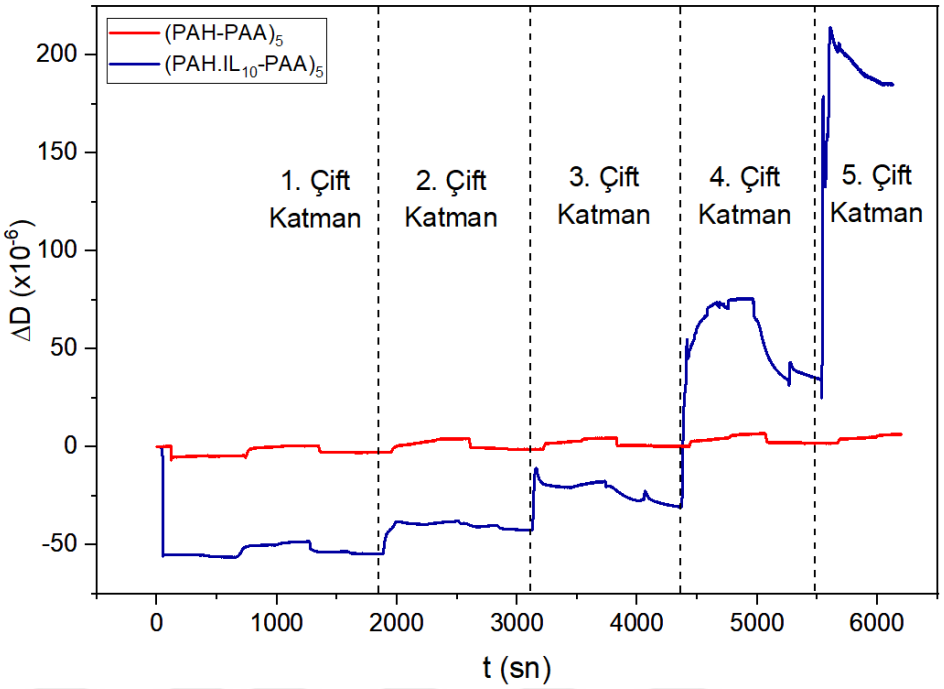
4.2.3.2. ***$(PAH.IL\text{-}PAA)_5$ Filmleri***

Çalışmada ilk olarak **Bölüm 3.4.1'de** oluşturulduğu şekilde pozitif yüklü PE-IL karışımı elde edilmiştir. Elde edilen polikatyon karışımı ve 10^{-2} M PAA kullanılarak $(PAH.IL_{10}\text{-}PAA^*)_5$ PEM yapısı hazırlanmış ve oluşturulan ince filmin gelişimi QCM-D analizi ile zamana bağlı frekans değişiminde meydana gelen azalmayla gözlenmiştir. **Şekil 4.9 ve 4.10'da** $(PAH.IL_{10}\text{-}PAA^*)_5$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmlerine ait zamana bağlı frekans (t-Δf), kütle (t-ΔM/A) ve disipasyon (t-ΔD) değişim grafikleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 4.9: (PAH.IL_{10}-PAA*)$_5$ ve (PAH-PAA)$_5$ filmlerine ait t-Δf ve t-ΔM/A grafiği.

Şekil 4.9'dan görüleceği üzere (PAH.IL_{10}-PAA*)$_5$ filminin frekans değişiminin -880,4 Hz ve Sauerbrey denklemiyle yapılan hesaplamalara göre zamana bağlı birim alan başına adsorplanan kütle miktarının ise 5702,7±342,2 ng/cm^2 olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte, (PAH.IL-PSS)$_5$ filminin disipasyon değişimi **Şekil 4.10'da** de görüleceği gibi 185x10^{-6}±11,1x10^{-6} olarak bulunmuştur. (PAH.IL_{10}-PAA*)$_5$ filmine ait verilere **Tablo 4.5'te** yer verilmiştir. (PAH.IL_{10}-PAA*)$_5$'de gözlenen kütle birikiminin orijinal (PAH-PAA)$_5$ filme kıyasla oldukça fazla olduğu gözlenmiştir. Bu durum IL moleküllerinin PEM yapısında biriktirildiğini göstermektedir. **Şekil 4.9'da** sunulan kütle birikimi QCM-D çalışmaları için belirlenen güvenli alanın dışında olup hesaplanan sayısal değer çok anlamlı bulunmamıştır. Ancak tez kapsamında bu davranışı göstererek IL ilavesinin PEM yapısında kütle artışına neden olduğunu göstermek ve takip eden deenmelerde IL konsantrasyonunun 0,5 M yerine 5.10^{-3} M olarak revize edilmesine gerekçe olduğundan ilgili grafik yukarıda sunulmuştur.



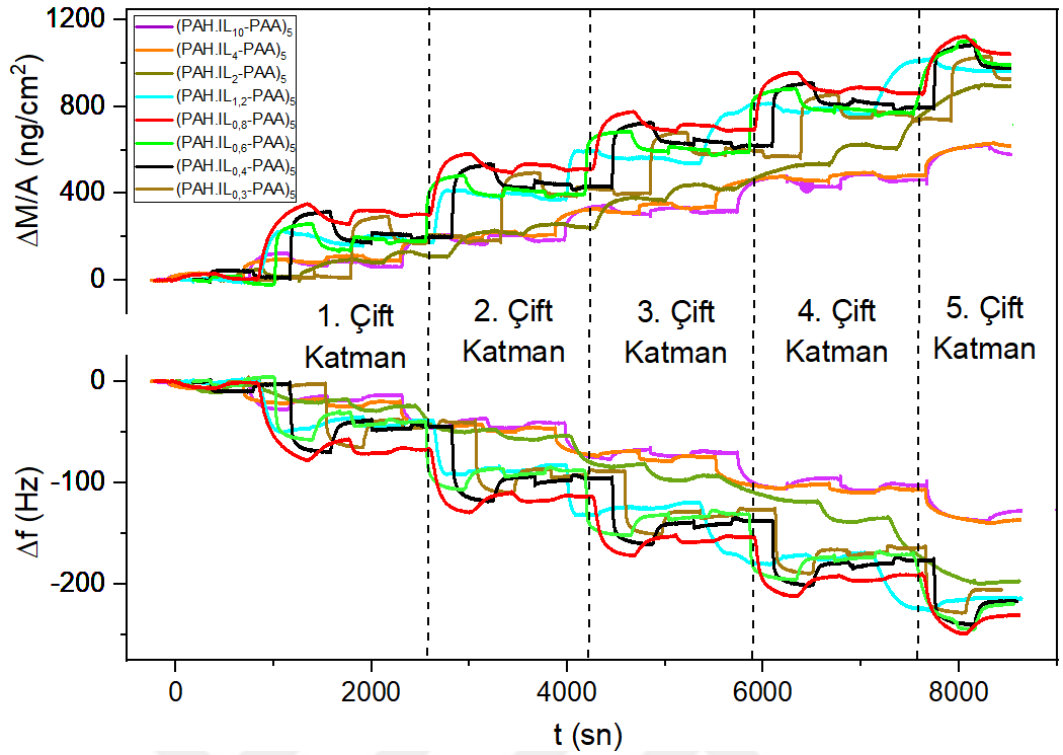
Şekil 4.10: $(PAH.IL_{10}\text{-}PAA)_5$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmlerine ait t-ΔD grafiği.

Tablo 4.5: $(PAH.IL_{10}\text{-}PAA)_5$ Δf, ΔM/A ve ΔD değerleri.

	Δf (Hz)	**ΔM/A (ng/cm^2)**	**ΔD (x10^{-6})**
$(PAH.IL_{10}\text{-}PAA)_5$	-880,4	5702,7±342,2	185±11,1

Yukarıda QCM-D bulgularına yer verilen $(PAH.IL_{10}\text{-}PAA^*)_5$ filminde sensör yüzeyine oldukça yüksek miktarda kütle adsorplanması nedeniyle tekrarlanan deneyler esnasında cihazda tıkanmalar meydana gelmiştir.

IL konsantrasyonun $5x10^{-3}$M olarak kullanılmasına karar verildikten sonra adsorpsiyon ve desorpsiyon davranışlarının incelenmesi amacıyla **Tablo 3.6'da** verilen pozitif yüklü PE ve IL'den oluşan hacimce farklı oranlarda hazırlanan katyonik çözeltilerle sistematik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu filmler ait zamana bağlı frekans (t-Δf), kütle (t-ΔM/A) ve disipasyon (t-ΔD) değişim grafikleri **Şekil 4.11 ve 4.12'de** karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



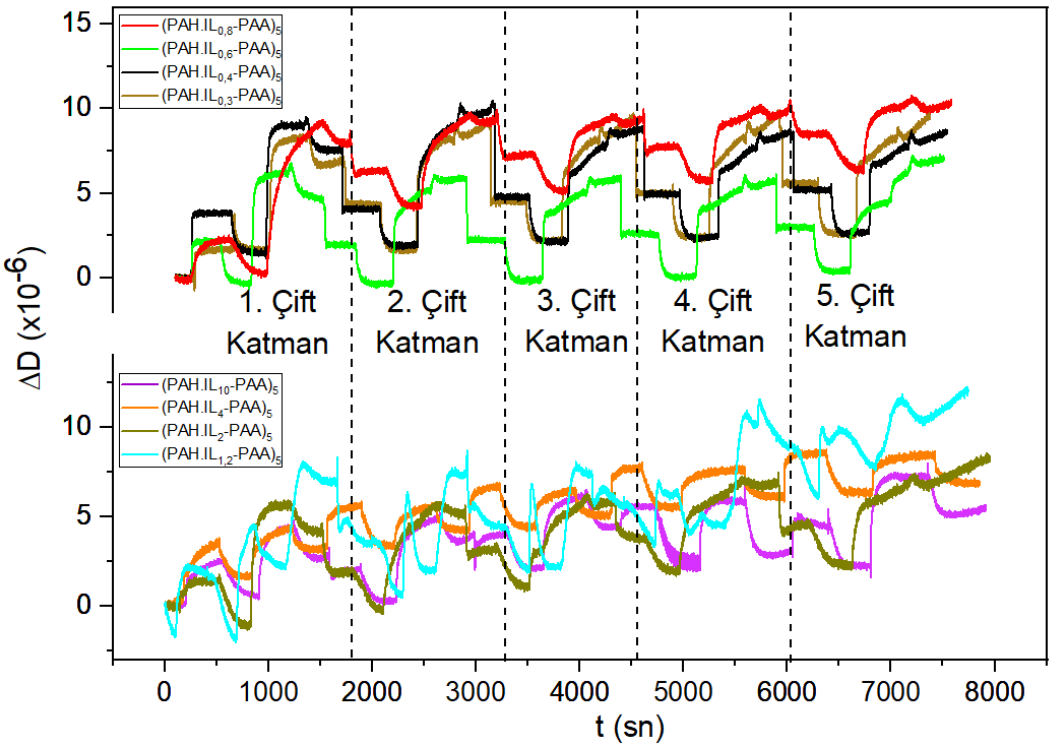
Şekil 4.11: 5x10^{-3}M IL kullanılarak hazırlanan; $(PAH.IL_{10}\text{-}PAA)_5$, $(PAH.IL_4\text{-}PAA)_5$, $(PAH.IL_2\text{-}PAA)_5$, $(PAH.IL_{1,2}\text{-}PAA)_5$, $(PAH.IL_{0,8}\text{-}PAA)_5$, $(PAH.IL_{0,6}\text{-}PAA)_5$, $(PAH.IL_{0,4}\text{-}PAA)_5$ ve $(PAH.IL_{0,3}\text{-}PAA)_5$filmlerine ait t-Δf ve t-ΔM/A grafiği.

Şekil 4.11'den görüleceği üzere 5x10^{-3}M IL kullanılarak hazırlanan; $(PAH.IL_{10}\text{-}PAA)_5$ filminin frekans değişiminin -126,7 Hz ve gerekli hesaplamaların yapılmasıyla zamana bağlı birim alan başına adsorplanan kütle miktarının ise 571,1±34,3 ng/cm^2 olduğu bulunmuştur. Bununla beraber, $(PAH.IL_{10}\text{-}PAA)_5$ filminin disipasyon değişimi **Şekil 4.12'de** de görüleceği gibi 5,5x10^{-6}±0,3x10^{-6}olarak bulunmuştur. Tez kapsamında bu yaklaşımla hazırlanan IL içeren $(PAH.IL_x\text{-}PAA)_5$ filmine ait verilere **Tablo 4.6'da** yer verilmiştir.

$(PAH.IL_4\text{-}PAA)_5$ filminin frekans değişimine bağlı olarak Sauerbrey denklemi kullanılarak gerçekleştirilen hesaplamalar sonucunda zamana bağlı birim alan başına adsorplanan kütle miktarının 610,3±36,6 ng/cm^2 olduğu hesaplanmıştır. Diğer taraftan, $(PAH.IL_4\text{-}PAA)_5$ filminin disipasyon değişimi **Şekil 4.12'de** de görüleceği gibi 6,9x10^{-6} ±0,4x10^{-6} olarak bulunmuştur.

$(PAH.IL_2\text{-}PAA)_5$ filminin frekans değişiminin -197,6 Hz ve bu frekans değişimine karşılık gelen zamana bağlı birim alan başına adsorplanan kütle miktarının 889,9±53,4 ng/cm^2 olduğu bulunmuştur. $(PAH.IL_2\text{-}PAA)_5$ filminin disipasyon değişimi ise **Şekil 4.12'de** de görüleceği üzere 8,3x10^{-6}±0,5x10^{-6} olarak bulunmuştur.

$(PAH.IL_{1,2}\text{-}PAA)_5$ filminin frekans değişiminin -214,1 Hz, birim alan başına biriken kütle miktarının ise 967,6±48,3 ng/cm^2 olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte, $(PAH.IL_{1,2}\text{-}PAA)_5$ filminin disipasyon değişimi **Şekil 4.12'de** de görüleceği gibi $12x10^{-6}$±$0,7x10^{-6}$ olarak saptanmıştır.



Şekil 4.12: $5x10^{-3}$M IL içeren; $(PAH.IL_{10}\text{-}PAA)_5$, $(PAH.IL_4\text{-}PAA)_5$, $(PAH.IL_2\text{-}PAA)_5$, $(PAH.IL_{1,2}\text{-}PAA)_5$, $(PAH.IL_{0,8}\text{-}PAA)_5$, $(PAH.IL_{0,6}\text{-}PAA)_5$, $(PAH.IL_{0,4}\text{-}PAA)_5$ ve $(PAH.IL_{0,3}\text{-}PAA)_5$ filmlerine ait t-ΔD grafiği.

$(PAH.IL_{0,8}\text{-}PAA)_5$ filminin frekans değişimine bağlı olarak Sauerbrey denkleminden hesaplanan birim alan başına yüklenen kütle miktarının ise 1041,4±62,5 ng/cm^2 olduğu belirlenmiştir. Diğer taraftan, $(PAH.IL_{0,8}\text{-}PAA)_5$ filminin disipasyon değişimi **Şekil 4.12'de** de görüleceği gibi $10,3x10^{-6}$±$0,6x10^{-6}$ olarak bulunmuştur.

$(PAH.IL_{0,6}\text{-}PAA)_5$ filminin frekans değişiminin -220 Hz ve birim alan başına adsorplanan kütle miktarının ise 992,4±59,5 ng/cm^2 olduğu bulunmuştur. Bu filmin disipasyon değişiminin ise, $(PAH.IL_{0,6}\text{-}PAA)_5$ **Şekil 4.12'de** de görüleceği gibi $7x10^{-6}$±$0,4x10^{-6}$ olduğu saptanmıştır.

$(PAH.IL_{0,4}\text{-}PAA)_5$ filminin frekans değişiminin -217,2 Hz ve Sauerbrey denklemine göre hesaplanan birim alan başına yüklenen kütle miktarının 978,4±58,7 ng/cm^2 olduğu

belirlenmiştir. Bununla beraber, $(PAH.IL_{0,4}\text{-}PAA)_5$ filminin disipasyon değişimi **Şekil 4.12'de** de görüleceği gibi $8,9x10^{-6}\pm0,5x10^{-6}$ olarak bulunmuştur.

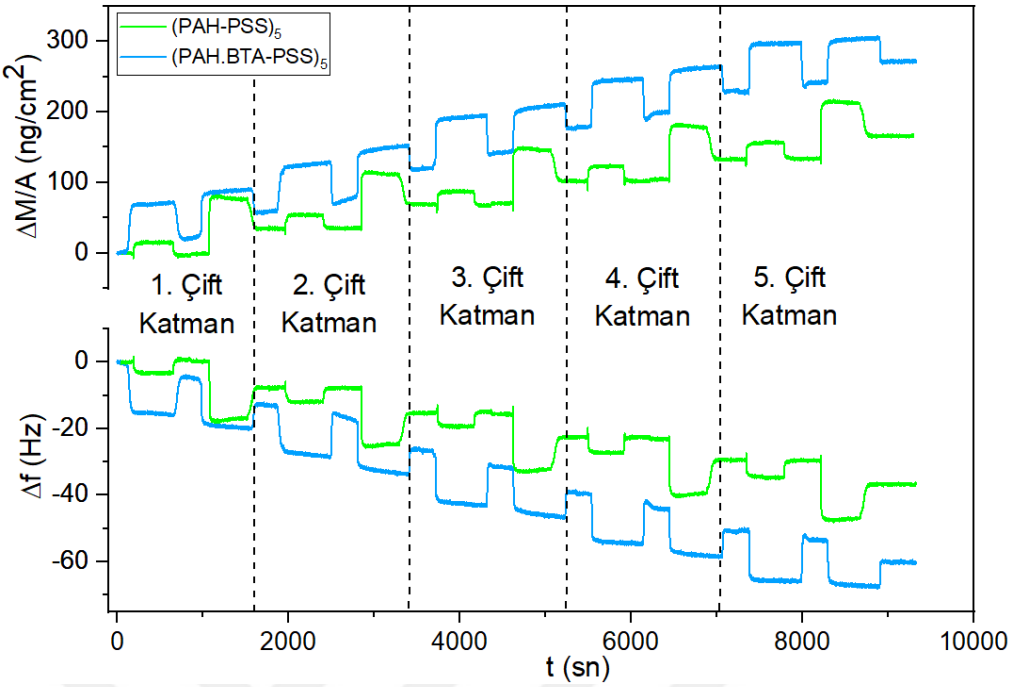
$(PAH.IL_{0,3}\text{-}PAA)_5$ filminin frekans değişiminin -206 Hz ve gerekli hesaplamaların yapılmasıyla zamana bağlı birim alan başına adsorplanan kütle miktarının ise 928,7±55,7 ng/cm^2 olduğu saptanmıştır. $(PAH.IL_{0,3}\text{-}PAA)_5$filminin disipasyon değişimi **Şekil 4.12'de** de görüleceği gibi $9,6x10^{-6}\pm0,5x10^{-6}$ olarak bulunmuştur.

Tablo 4.6: $5x10^{-3}$M IL içeren; $(PAH.IL_{10}\text{-}PAA)_5$, $(PAH.IL_4\text{-}PAA)_5$, $(PAH.IL_2\text{-}PAA)_5$, $(PAH.IL_{1,2}\text{-}PAA)_5$, $(PAH.IL_{0,8}\text{-}PAA)_5$, $(PAH.IL_{0,6}\text{-}PAA)_5$, $(PAH.IL_{0,4}\text{-}PAA)_5$ ve $(PAH.IL_{0,3}\text{-}PAA)_5$ filmlerine ait Δf, ΔM/A ve ΔD değerleri.

	Δf (Hz)	**ΔM/A (ng/cm^2)**	**ΔD (x10^{-6})**
$(PAH.IL_{10}\text{-}PAA)_5$	-126,7	571,1±34,3	5,5±0,3
$(PAH.IL_4\text{-}PAA)_5$	-135,8	610,3±36,6	6,9±0,4
$(PAH.IL_2\text{-}PAA)_5$	-197,6	889,9±53,4	8,3±0,5
$(PAH.IL_{1,2}\text{-}PAA)_5$	-214,1	967,6±48,3	12±0,7
$(PAH.IL_{0,8}\text{-}PAA)_5$	-230,7	1041,4±62,5	10,3±0,6
$(PAH.IL_{0,6}\text{-}PAA)_5$	-220	992,4±59,5	7±0,4
$(PAH.IL_{0,4}\text{-}PAA)_5$	-217,2	978,4±58,7	8,9±0,5
$(PAH.IL_{0,3}\text{-}PAA)_5$	-206	928,7±55,7	9,6±0,5

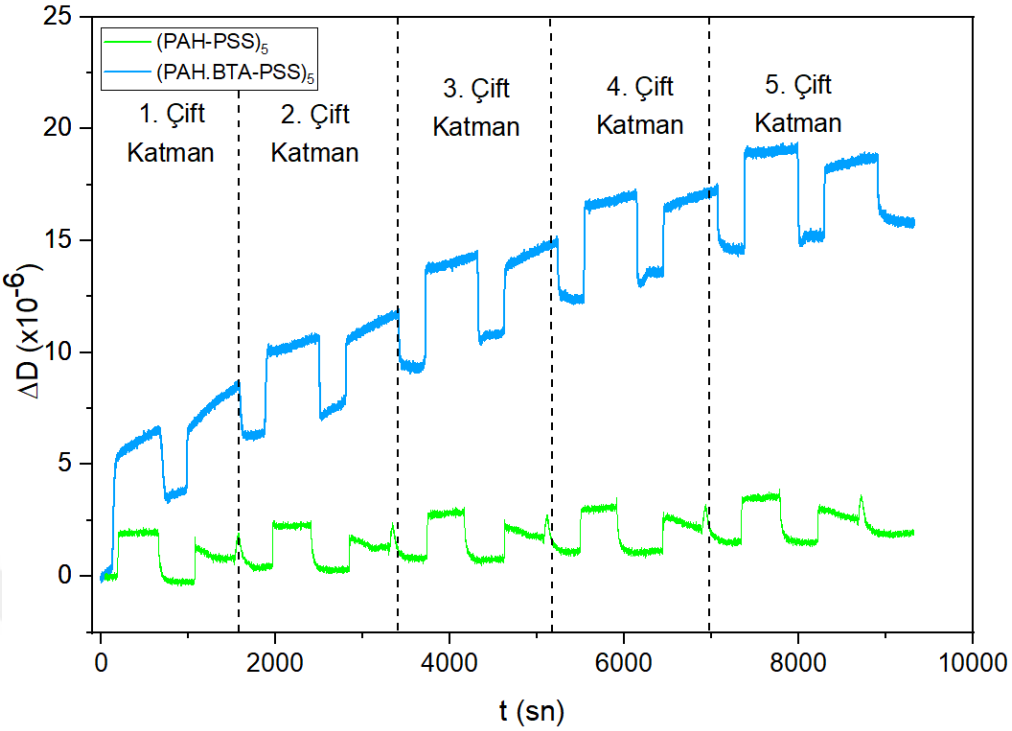
4.2.3.3. *$(PAH.BTA\text{-}PSS)_5$ Filmleri*

PAH.BTA polikatyon-inhibitör karışımı ve anyonik bir PE olan PSS (10^{-2} M) kullanılarak $(PAH.BTA\text{-}PSS)_5$ PEM yapısı hazırlanmış olup oluşturulan ince filmin gelişimi QCM-D tekniği kullanılarak zamana bağlı frekans değişimindeki meydana gelen azalmayla izlenmiştir. **Şekil 4.13 ve 4.14'te** $(PAH.BTA\text{-}PSS)_5$ ve $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmlerine ait zamana bağlı frekans (t-Δf), kütle (t-ΔM/A) ve disipasyon (t-ΔD) değişim grafikleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 4.13: $(PAH.BTA\text{-}PSS)_5$ ve $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmlerine ait t-Δf ve t-ΔM/A grafiği.

Şekil 4.13'ten görüleceği üzere $(PAH.BTA\text{-}PSS)_5$ filminin frekans değişiminin -60,3 Hz ve gerekli hesaplamaların yapılmasıyla zamana bağlı birim alan başına adsorplanan kütle miktarının ise 270,7±16,2 ng/cm^2 olduğu bulunmuştur. Bununla birlikte, $(PAH.BTA\text{-}PSS)_5$ filminin disipasyon değişimi **Şekil 4.14'te** da görüleceği gibi $15{,}9\text{x}10^{-6}\pm0{,}9\text{x}10^{-6}$ olarak bulunmuştur. $(PAH.BTA\text{-}PSS)_5$ filmine ait verilere **Tablo 4.7'de** yer verilmiştir. $(PAH.BTA\text{-}PSS)_5$ ve $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmlerin katman gelişimleri karşılaştırmalı olarak incelendiğinde $(PAH.BTA\text{-}PSS)_5$'de gözlenen kütle birikiminin orijinal $(PAH\text{-}PSS)_5$ filme kıyasla fazla (yaklaşık 105 ng/cm^2) olduğu gözlenmiştir. Bu durumun başlıca nedeni BTA moleküllerinin PEM yapısına başarıyla yüklenmesi olarak açıklanabilmektedir.



Şekil 4.14: $(PAH.BTA\text{-}PSS)_5$ ve $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmlerine ait t-ΔD grafiği.

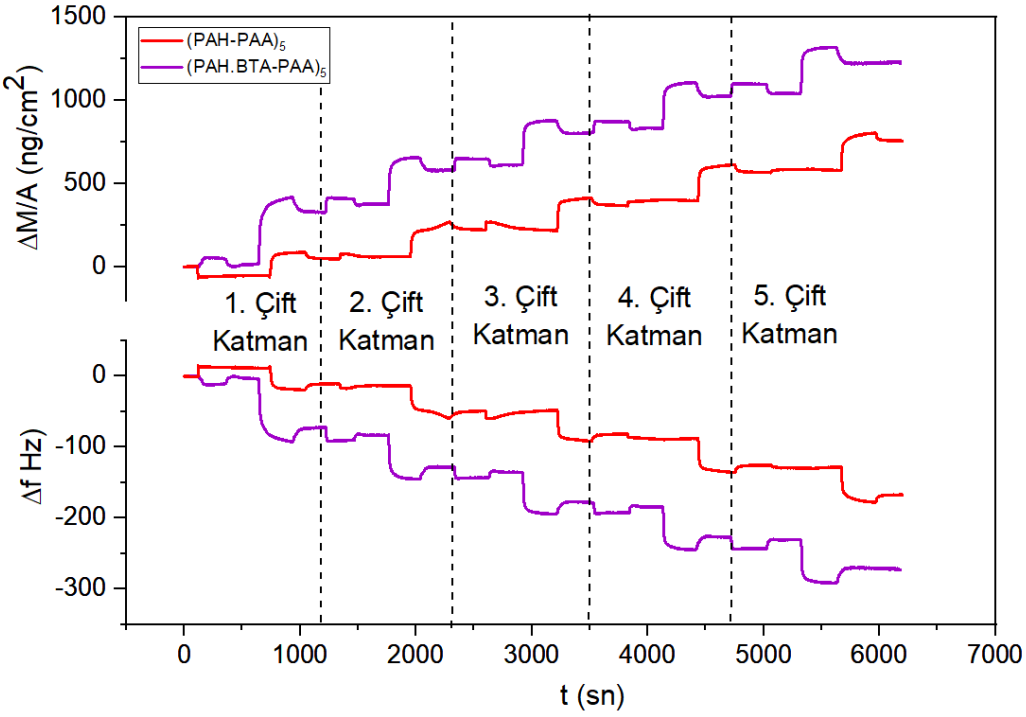
Ek olarak, Şekil 4.14'te verilen karşılaştırmalı ΔD grafikleri incelendiğinde PAH.BTA-PSS yapısının orijinal PAH-PSS yapısına göre daha yüksek enerji kaybına, diğer bir ifadeyle elastisiteye sahip olduğu görülmüştür. Bu durum, yukarıda da bahsedildiği gibi BTA yapısının varlığına atfedilene bileceği gibi BTA'nın PEM yapısını daha hidrofilik hale getirerek daha yüksek su adsorpsiyonunu sağlayabileceği ve ilgili yapıyı şişirebileceği şeklinde de değerlendirilebilmektedir.

Tablo 4.7: $(PAH.BTA\text{-}PSS)_5$ filme ait Δf, ΔM/A ve ΔD değerleri.

	Δf (Hz)	**ΔM/A (ng/cm^2)**	**ΔD (x10^{-6})**
$(PAH.BTA\text{-}PSS)_5$	-60,3	270,7±16,2	15,9 ±0,9

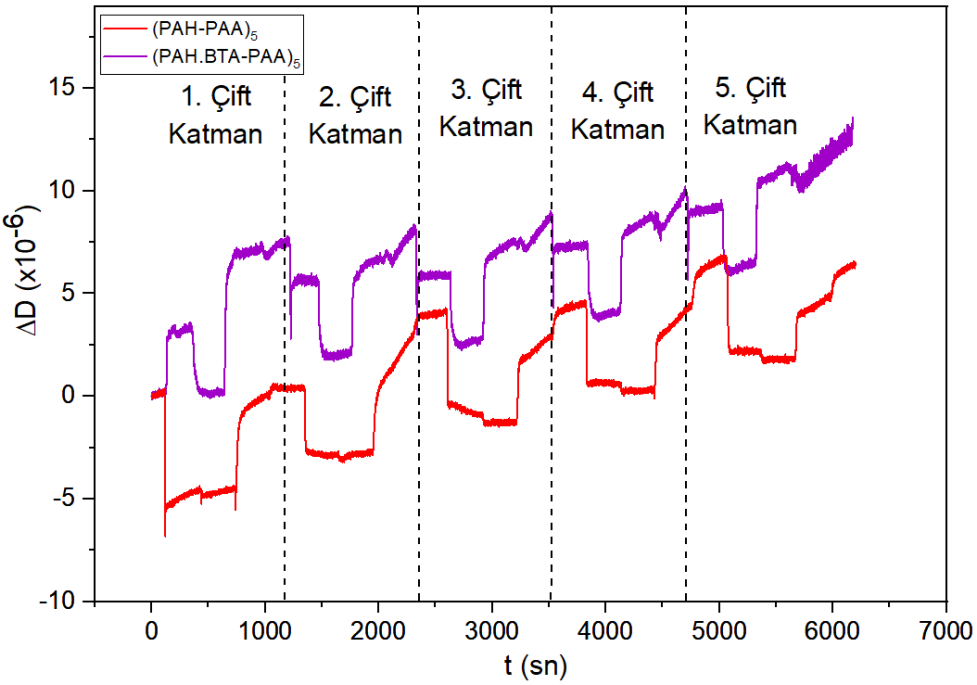
4.2.3.4. *$(PAH.BTA\text{-}PAA)_5$ Filmleri*

$5x10^{-3}$M PAH ve BTA çözeltilerinden elde edilen polikatyon-inhibitör karışımı ve anyonik bir PE olan PAA (10^{-2} M) kullanılarak $(PAH.BTA\text{-}PAA)_5$ PEM yapısı oluşturulmuş ve filmin katman gelişimi QCM-D cihazı kullanılarak zamana bağlı frekans değişiminde meydana gelen azalmayla gözlenmiştir. **Şekil 4.15 ve 4.16'da** $(PAH.BTA\text{-}PAA)_5$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmlerine ait zamana bağlı frekans (t-Δf), kütle (t-ΔM/A) ve disipasyon (t-ΔD) değişim grafikleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 4.15: $(PAH.BTA-PAA)_5$ ve $(PAH-PAA)_5$ filmlerine ait t-Δf ve t-ΔM/A grafiği.

Şekil 4.15'ten görüleceği üzere $(PAH.BTA-PAA)_5$ filminin frekans değişiminin -273 Hz ve gerekli hesaplamaların yapılmasıyla zamana bağlı birim alan başına adsorplanan kütle miktarının ise 1228,7±73,7 ng/cm^2 olduğu bulunmuştur. Bununla beraber, $(PAH.BTA-PAA)_5$ filminin disipasyon değişimi **Şekil 4.16'da** de görüleceği gibi $13{,}3\text{x}10^{-6}\pm0{,}8\text{x}10^{-6}$ olarak bulunmuştur. $(PAH.BTA-PAA)_5$ filmine ait verilere **Tablo 4.8'de** sunulmuştur. $(PAH.BTA-PAA)_5$ ve $(PAH-PAA)_5$ filmlerin katman gelişimleri karşılaştırmalı olarak incelendiğinde $(PAH.BTA-PAA)_5$'te gözlenen kütle birikiminin orijinal $(PAH-PAA)_5$ filme kıyasla oldukça fazla (yaklaşık 473,4 ng/cm^2) olduğu saptanmıştır. Bu durumun BTA moleküllerinin PEM yapısına başarıyla yüklenmesine atfedilebilmektedir.



Şekil 4.16: $(PAH.BTA-PAA)_5$ ve $(PAH-PAA)_5$ filmlerine ait t-ΔD grafiği.

Ek olarak, **Şekil 4.16'da** verilen karşılaştırmalı ΔD grafikleri incelendiğinde PAH.BTA-PAA yapısının orijinal PAH-PAA yapısına göre daha yüksek enerji kaybına, diğer bir ifadeyle elastisiteye sahip olduğu görülmüştür. Bu durum, yukarıda da bahsedildiği gibi BTA yapısının varlığına atfedilebileceği gibi BTA'nın PEM yapısını daha hidrofilik hale getirerek daha yüksek su adsorpsiyonunu sağlayabileceği ve ilgili yapıyı şişirebileceği şeklinde de yorumlanabilmektedir.

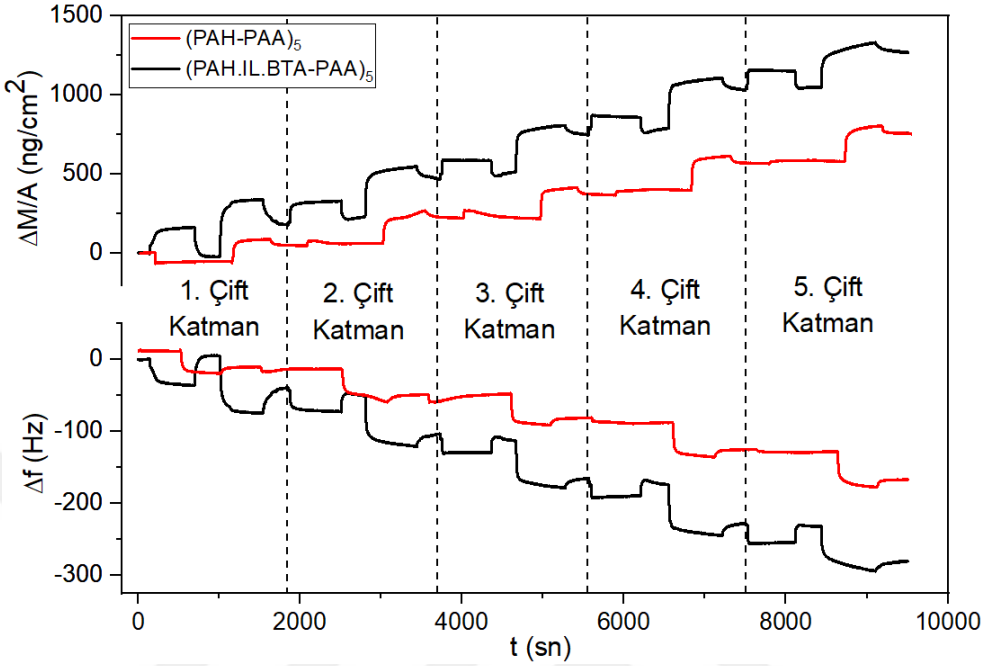
Tablo 4.8: $(PAH.BTA-PAA)_5$ filme ait Δf, ΔM/A ve ΔD değerleri.

	Δf (Hz)	**ΔM/A (ng/cm^2)**	**ΔD (x10^{-6})**
$(PAH.BTA-PAA)_5$	-273	1228,7±73,7	13,3±0,8

4.2.3.5. *$(PAH.IL.BTA-PAA)_5$ Filmleri*

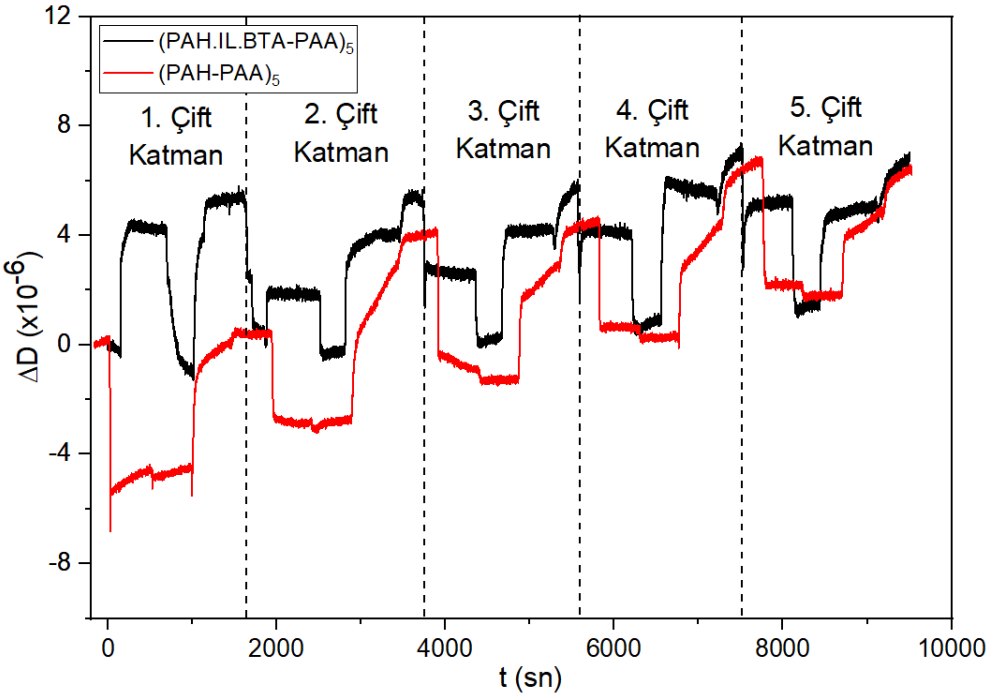
IL ve BTA'nın PEM yapısına sonradan veya PEM yapısının oluşturulması sürecinde tek tek veya ayrı ayrı ilavesinin yanı sıra birbirinden farklı fizikokimyasal özelliklere sahip antikorozyon ajanların birlikte PEM yapısına entegrasyonu amacıyla bu çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, 5x10^{-3}M PAH ve IL-BTA (1:5 v/v) çözeltilerinden elde edilen polikatyon-inhibitör karışımı ve anyonik bir PE olan PAA (10^{-2} M) kullanılarak $(PAH.IL.BTA-PAA)_5$ PEM yapısı oluşturulmuş ve filmin katman gelişimi QCM-D kullanılarak zamana bağlı frekans değişiminde meydana gelen azalmayla gözlenmiştir. **Şekil 4.17 ve**

4.18'de $(PAH.IL.BTA\text{-}PAA)_5$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmlerine ait zamana bağlı frekans (t-Δf), kütle (t-ΔM/A) ve disipasyon (t-ΔD) değişim grafikleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 4.17: $(PAH.IL.BTA\text{-}PAA)_5$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmlerine ait t-Δf ve t-ΔM/A grafiği.

Şekil 4.17'den görüleceği üzere $(PAH.IL.BTA\text{-}PAA)_5$ filminin frekans değişimin -281,1 Hz ve bu frekans değerine karşılık gelen birim alan başına adsorplanan kütle miktarının 1266,2±76 ng/cm^2 olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte, $(PAH.BTA\text{-}PSA)_5$ filminin disipasyon değişimi **Şekil 4.18'de** de görüleceği gibi $7x10^{-6}$±$0,4x10^{-6}$ olarak bulunmuştur. $(PAH.IL.BTA\text{-}PAA)_5$ filmine ait verilere **Tablo 4.9'da** gösterilmiştir. Karşılaştırma amacıyla, $(PAH.IL.BTA\text{-}PAA)_5$'da gözlenen kütle birikiminin orijinal $(PAH\text{-}PAA)_5$, $(PAH.BTA\text{-}PAA)_5$ ve $(PAH.IL\text{-}PAA)_5$ filmlerine göre fazla olduğu gözlenmiştir. Örneğin, $(PAH.IL.BTA\text{-}PAA)_5$ $(PAH\text{-}PAA)_5$'e göre yaklaşık 510 ng/cm^2; $(PAH.BTA\text{-}PAA)_5$ e göre 37,5 ng/cm^2 ve $(PAH.IL_{0,8}\text{-}PAA)_5$ filmine göre ise 225 ng/cm^2 daha fazla yükleme olmuştur. Bu durum IL ve BTA moleküllerinin PEM yapısına başarıyla adsorplandığına atfedilmektedir.



Şekil 4.18: $(PAH.IL.BTA-PAA)_5$ ve $(PAH-PAA)_5$ filmlerine ait t-ΔD grafiği.

Şekil 4.18'de karşılaştırmalı olarak verilen ΔD grafikleri incelendiğinde $(PAH.IL.BTA.PAA)_5$ ve $(PAH-PAA)_5$'in özellikle 3 çift tabaka sonrasında birbirine benzer davranış gösterdiği tespit edilmiştir. Antikorozyon ajan içeren diğer filmlere göre $(PAH.IL.BTA.PAA)_5$'nin daha düşük ve $(PAH-PAA)_5$'e benzer davranış göstermesi **Şekil 4.17'de** gösterilen kütle artışını ağırlıklı olarak PE yapısına IL ve BTA'nın entegrasyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Yukarıda belirtilen yüksek antikorozyon ajan yüklemesinin IL ve BTA'nın eş anlı sinerjik etkisinden kaynaklandığı değerlendirilmiştir.

Tablo 4.9: $(PAH.IL.BTA-PAA)_5$ Δf, ΔM/A ve ΔD değerleri.

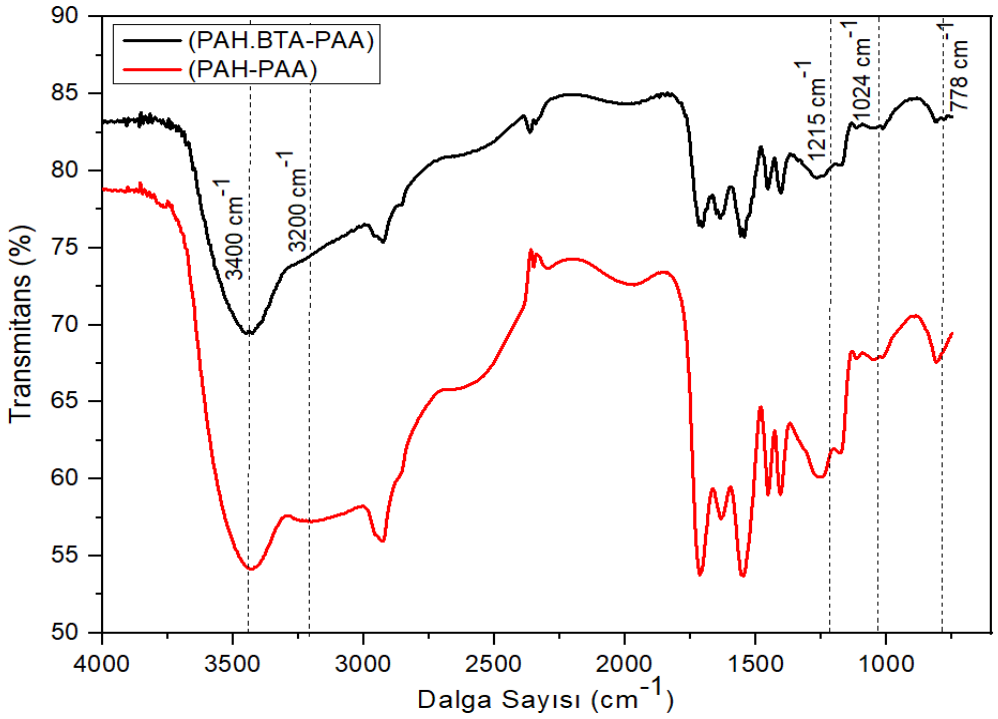
	Δf (Hz)	**ΔM/A (ng/cm^2)**	**ΔD (x10^{-6})**
$(PAH.IL.BTA-PAA)_5$	-281,1	1266,2±76	7±0,4

4.3. FTIR SONUÇLARI

FTIR analizi, tez kapsamında hazırlanan PEM yapılarından QCM-D analiz sonuçlarına göre sensör yüzeyine sırasıyla 1228,7±73,7, 1041,4±62,5 ve 1266,2±76 nm/cm^2 şeklinde kütlece en yüksek adsorpsiyonu sağlayan (PAH.BTA-PAA), (PAH.IL$_{0,8}$-PAA) ve (PAH.BTA.IL-PAA) filmlerindeki IL ve BTA varlığının tespit edilmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir.

4.3.1. (PAH.BTA-PAA) Filmi

Şekil 4.19'da (PAH.BTA-PAA) ve (PAH-PAA) filmlerine ait FTIR spektrumları verilirken, **Tablo 4.10'da** BTA molekülünü karakterize eden pikler yer almaktadır.



Şekil 4.19: (PAH.BTA-PAA) ve (PAH-PAA) filmlerine ait FTIR spektrumları.

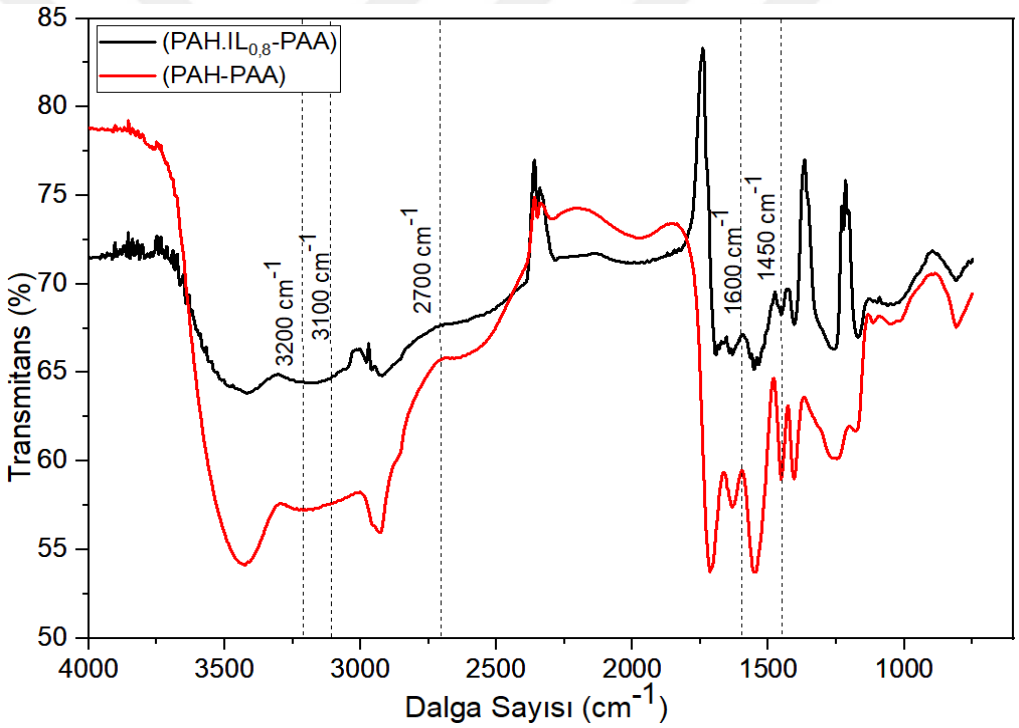
(PAH.BTA-PAA) ve (PAH-PAA) LbL filmlerin **Şekil 4.19'da** gösterilen FTIR spektrumlarının şiddet dışında hemen hemen aynı olduğu görülmektedir. Bu durum (PAH.BTA-PAA) PEM yapısındaki BTA moleküllerinin PAH ve PAA molekülleriyle benzer bölgelerde titreşim vermesinden ve olası BTA adsorpsiyonunun görece düşük miktarda olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu nedenle, bu filmlerin karakterizasyonlarına UV-VIS analizi ile devam edilmiştir.

Tablo 4.10: BTA molekülüne ait FTIR spektrumları.

Fonksiyonel Grup	Dalga Numarası (cm^{-1})
C-N germe titreşimi	1006, 1024
-N=N germe titreşimi	1215
N-H germe titreşimi	3200-3400
Benzen Halkasının C-H germe titreşimleri	740, 778

4.3.2. (PAH.$IL_{0,8}$-PAA) Filmi

FTIR analizi ile (PAH.$IL_{0,8}$-PAA) film yapısı içerisindeki IL varlığı incelenmiştir. **Şekil 4.20'de** (PAH.$IL_{0,8}$-PAA) ve (PAH-PAA) filmlerine ait FTIR spektrumları verilirken, **Tablo 4.11'de** IL molekülünü karakterize eden pikler yer almaktadır.



Şekil 4.20: (PAH.$IL_{0,8}$-PAA) ve (PAH-PAA) filmlerine ait FTIR spektrumları.

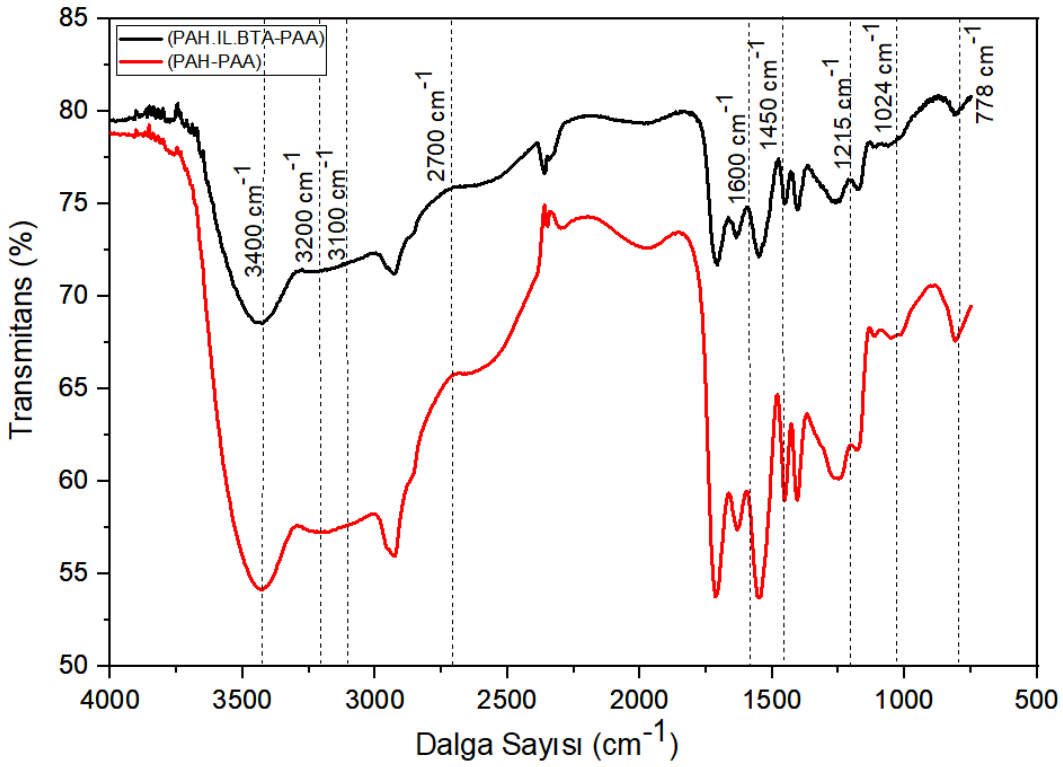
Şekil 4.20'da görüldüğü gibi (PAH.$IL_{0,8}$-PAA) ve (PAH-PAA) LbL filmlerin FTIR spektrumlarının şiddet dışında benzer olduğu tespit edilmiş ve dolayısıyla yapıdaki IL moleküllerinin varlığı net bir şekilde ortaya konamamıştır. Bu durum, (PAH.$IL_{0,8}$-PAA) PEM yapısındaki IL moleküllerinin PAH ve PAA molekülleriyle benzer bölgelerde titreşim vermesinden ve olası IL adsorpsiyonunun görece düşük miktarda olmasından kaynaklandığı değerlendirilmiştir. Dolayısıyla bu filmlerin karakterizasyonlarına da UV-VIS analizi ile devam edilmiştir.

Tablo 4.11: IL molekülüne ait FTIR spektrumu.

Fonksiyonel Grup	Dalga Numarası (cm^{-1})
İmidazol halkasının C-H germe titreşimi	3100-3200
İmidazol halkasının alifatik gruplarının C-H germe titreşimi	2700-3100
İmidazol halkasının C-N germe titreşimi	1450-1600

4.3.3. (PAH.IL.BTA-PAA) Filmi

FTIR analizi ile (PAH.IL.BTA-PAA) film yapısı içerisindeki IL ve BTA moleküllerinin varlığı incelenmiştir. **Şekil 4.21'de** (PAH.IL.BTA-PAA) ve (PAH-PAA) filmlerine ait FTIR spektrumları verilmiştir.



Şekil 4.21: PAH.IL.BTA-PAA) ve (PAH-PAA) filmlerine ait FTIR spektrumları.

Önceki bölümlerde verilen PEM yapılarının UV spektrumlarına benzer olarak **Şekil 4.21'de** görülen (PAH.IL.BTA-PAA) ve (PAH-PAA) LbL filmlerin FTIR spektrumlarının benzer olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle, yapıdaki BTA ve IL moleküllerinin varlığı net bir şekilde ortaya konamamıştır. Bu durumun PAH, PAA, BTA ve IL moleküllerinde benzer bölgelerde titreşim veren grupların varlığından ve olası antikorozyon ajan birikiminin görece

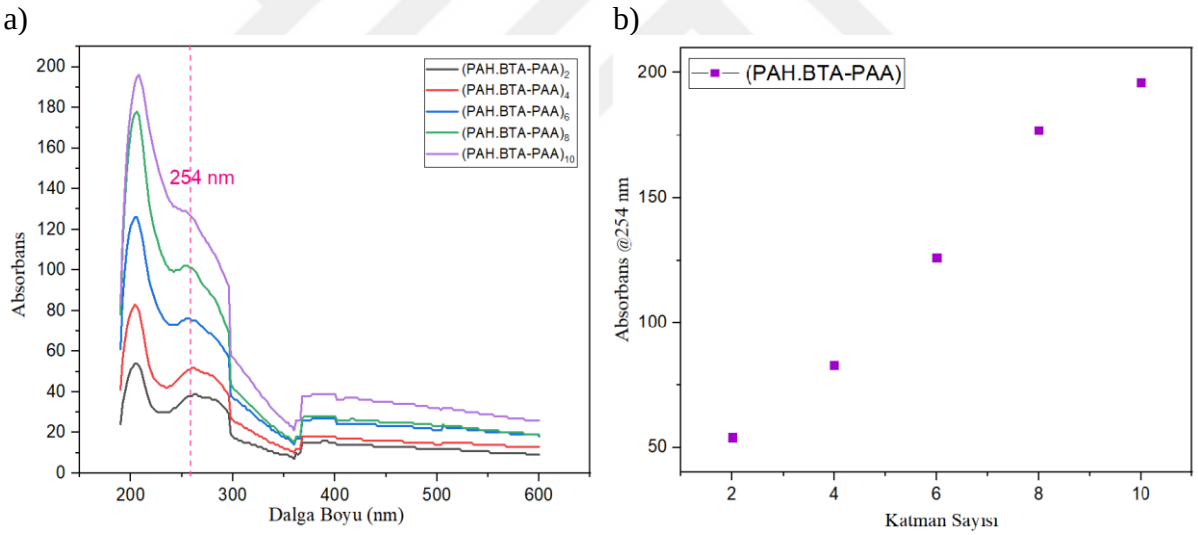
düşük miktarda olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Dolayısıyla bu filmlerin karakterizasyonlarına UV-VIS analizleri ile devam edilmiştir.

4.4. UV-VIS SONUÇLARI

Tez kapsamında hazırlanan PEM yapılarından QCM-D analiz sonuçlarına göre sensör yüzeyine kütlece en yüksek adsorpsiyonu sağlayan (PAH.BTA-PAA), (PAH.$IL_{0,8}$-PAA) ve (PAH.BTA.IL-PAA) filmlerindeki IL ve BTA moleküllerinin varlığının doğrulanması amacıyla UV-VIS analizleri gerçekleştirilmiştir. Bununla beraber artan katman sayısına bağlı olarak adsorbans ve transmitans değişimleri incelenmiştir.

4.4.1. (PAH.BTA-PAA) Filmi

UV-VIS analizi kapsamında (PAH.BTA-PAA) film yapısı içerisindeki BTA varlığı incelenmiştir. **Şekil 4.22'de** (PAH.BTA-PAA)'a ait 2, 4, 6, 8 ve 10 katmanlı ince filmlerin UV spektrumları ve katman sayısı-absorbans grafiği verilmiştir.



Şekil 4.22: (PAH.BTA-PAA)'ya ait **a)** 2, 4, 6, 8 ve 10 katmanlı ince filmlerin UV spektrumları, **b)** katman sayısı-absorbans grafiği.

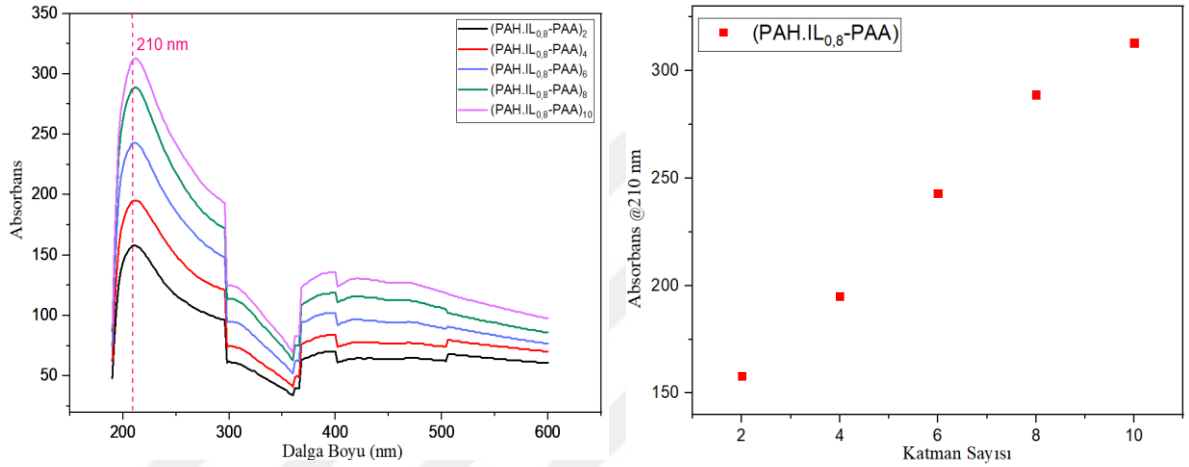
Buna göre; BTA'nın UV-VIS spektroskopisindeki karakteristik absorbans pikinin 254 nm'de olduğu bilinmekte (Castaldo et al., 2020) olup **Şekil 4.22 a** incelendiğinde BTA'nın yapıdaki varlığı doğrulanmaktadır. Bununla birlikte, katman sayısının artmasına bağlı olarak absorbans değerinin de giderek arttığı gözlenmektedir. Bu durum, katman artışı sonrasında kaplamanın yüzeye adsorpsiyonu ile açıklanabilmektedir. **Şekil 4.22 b'**de (PAH.BTA-PAA) filmine ait katman sayısı-absorbans grafiği yer almaktadır. Buna göre; (PAH.BTA-PAA) filmi

içerinde antikorozyon ajan olarak bulunan BTA yüklemesinin katman sayısına bağlı olarak lineer olarak arttığı saptanmıştır.

4.4.2. (PAH.IL$_{0,8}$-PAA) Filmi

UV-VIS analizi kapsamında (PAH.IL$_{0,8}$-PAA) film yapısı içerisindeki IL varlığı incelenmiştir. **Şekil 4.23'te** (PAH.IL$_{0,8}$-PAA)'a ait 2, 4, 6, 8 ve 10 katmanlı filmlerin UV spektrumları katman sayısı-absorbans grafiği verilmiştir.

a) b)

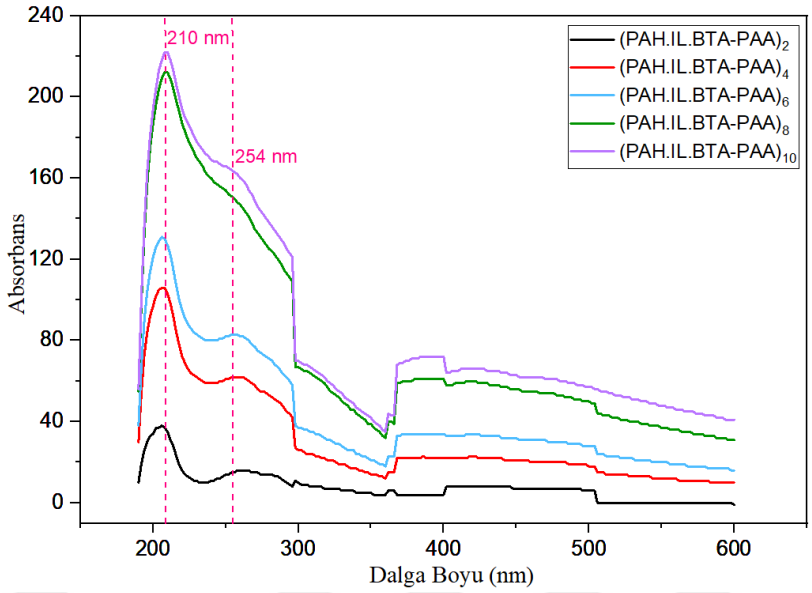


Şekil 4.23: PAH.IL$_{0,8}$-PAA)'a ait **a)** 2, 4, 6, 8 ve 10 katmanlı filmlerin UV spektrumları b) katman sayısı-absorbans grafiği.

IL'nin UV-VIS spektroskopisindeki karakteristik emilim pikinin 210 nm'de olduğu bilinmekle (Jani, 2014) beraber **Şekil 4.23 a** incelendiğinde IL'nin yapıdaki varlığı görülmektedir. Bununla birlikte, (PAH.IL$_{0,8}$-PAA) filmine benzer şekilde katman sayısının artmasına bağlı olarak absorbans değerinin geliştiği saptanmıştır. Diğer taraftan, **Şekil 4.23 b'de** (PAH.IL$_{0,8}$-PAA) filmine ait katman sayısı-absorbans grafiği verilmiştir. Buna göre; (PAH.IL$_{0,8}$-PAA) filmi içerisinde antikorozyon ajan olarak bulunan IL yüklemesinin katman sayısına bağlı olarak lineer olarak arttığı gözlenmiştir.

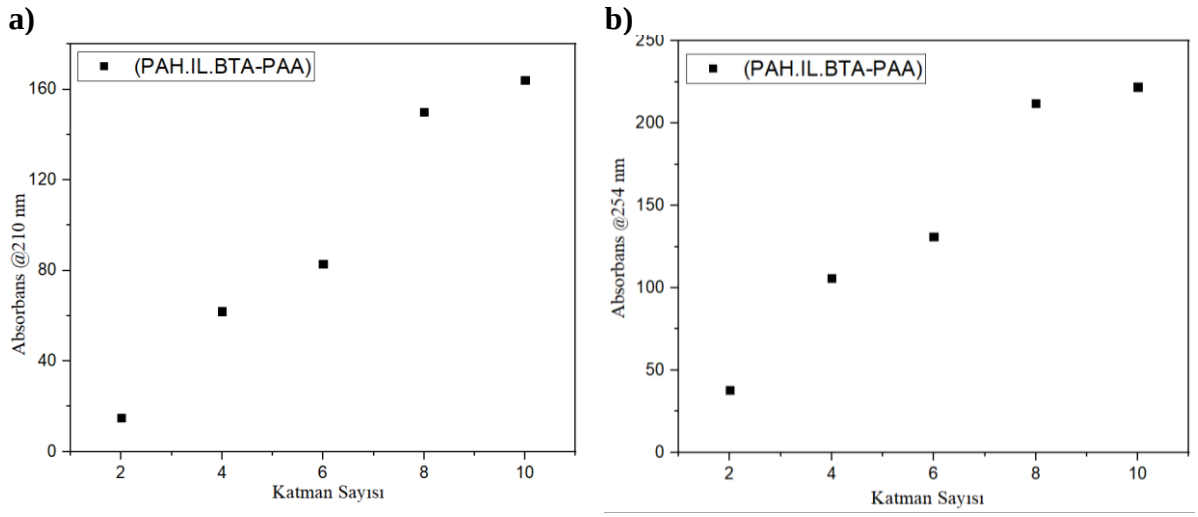
4.4.3. (PAH.IL.BTA-PAA) Filmi

UV-VIS analizi kapsamında (PAH.IL.BTA-PAA) film yapısı içerisindeki IL ve BTA varlığı incelenmiştir. **Şekil 4.24'te** (PAH.IL.BTA-PAA)'a ait 2, 4, 6, 8 ve 10 katmanlı filmlerin UV spektrumları verilmiştir.



Şekil 4.24: (PAH.IL.BTA-PAA)'a ait 2, 4, 6, 8 ve 10 katmanlı filmlerin UV spektrumları.

BTA ve IL moleküllerinin her ikisinin de karakteristik absorbans piklerinin varlığı **Şekil 4.24'te** görülmektedir. Bununla birlikte, **Şekil 4.25 a ve b' de** (PAH.IL.BTA-PAA) filminde de (PAH.BTA-PAA) ve (PAH.$IL_{0,8}$-PAA) filmlerine benzer şekilde katman sayısının artmasına bağlı olarak absorbans değerinin de yükseldiği ancak lineer bir artış olmadığı gözlenmektedir.

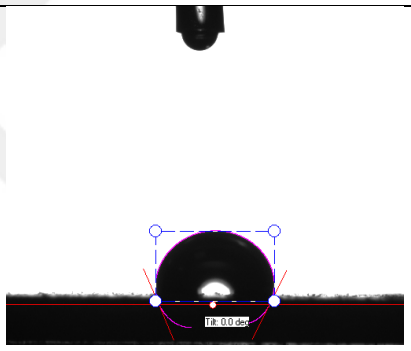
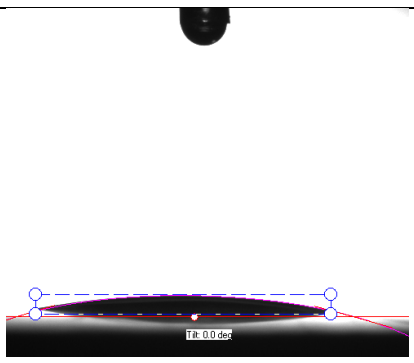


Şekil 4.25: (PAH.IL.BTA-PAA) filmine ait **a)** IL moleküllerinden **b)** BTA moleküllerinden ileri gelen katman sayısı-absorbans grafikleri.

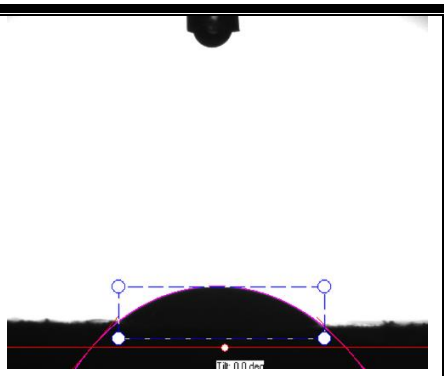
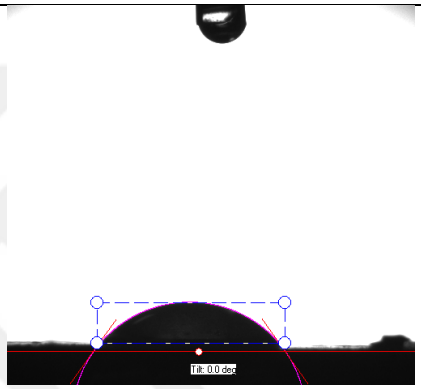
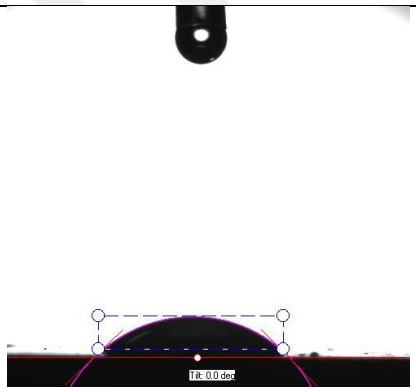
4.5. TEMAS AÇISI SONUÇLARI

Tez kapsamında metal yüzey olarak kullanılan AA2024'ün kaplama yapılmamış, H_3PO_4 ile ön işlem görmüş ve H_3PO_4 ile ön işlem gördükten sonra (PAH.BTA-PAA), (PAH.$IL_{0,8}$-PAA) ve (PAH.BTA.IL-PAA) filmleriyle kaplanmış hallerinin yüzey ıslanabilirliğinin belirlenebilmesi için temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda elde edilen veriler **Tablo 4.12'de** gösterilmiştir.

Tablo 4.12: Kaplama yapılmamış, H_3PO_4 çözeltisiyle ön işlem görmüş, H_3PO_4 ile ön işlem görmüş ve (PAH.BTA-PAA), (PAH.$IL_{0,8}$-PAA), (PAH.BTA.IL-PAA) filmleriyle kaplanmış AA2024'e ait temas açısı değerleri.

Yüzey	**Ortalama Temas Açısı Değeri, θ_{ort}(°)**	**Temas Açısı Görüntüleri θ_{ort}(°)**
Kaplanmamış AA2024	113,2±3,9	
H_3PO_4	15,4±3	

Tablo 4.12 (devam): Kaplama yapılmamış, H_3PO_4 çözeltisiyle ön işlem görmüş, H_3PO_4 ile ön işlem görmüş ve (PAH.BTA-PAA), (PAH.$IL_{0,8}$-PAA), (PAH.BTA.IL-PAA) filmleriyle kaplanmış AA2024'e ait temas açısı değerleri.

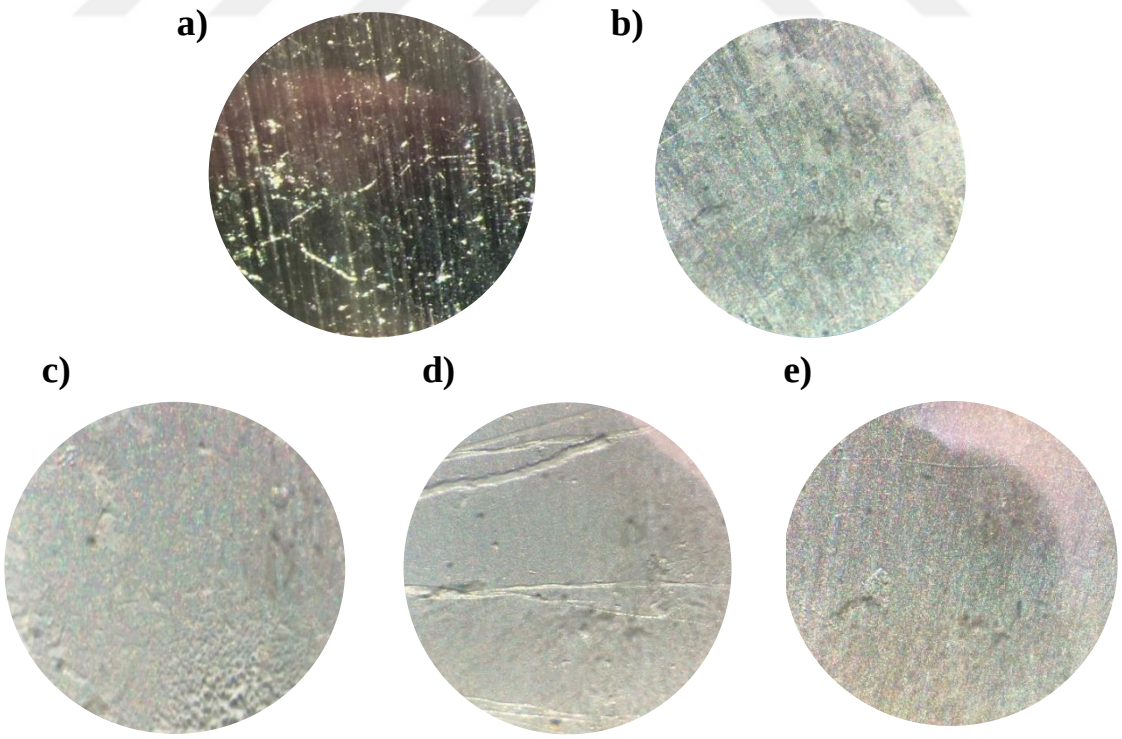
$(PAH.BTA\text{-}PAA)_{50}$	47,3±2,7	
$(PAH.IL_{0,8}\text{-}PAA)_{50}$	54,8±1, 9	
$(PAH.IL.BTA\text{-}PAA)_{50}$	46,0±1,9	

Tablo 4.12'de, kaplanmamış AA2024'ün temas açısı değeri yaklaşık 113,2±3,9° olarak ölçülerek hidrofobik özellik sergilediği görülmüştür. Bununla beraber, metal yüzeyin H_3PO_4 ile muamelesinin ardından yüzey temas ölçüsünün 15,4±3° olarak ölçülmesi, yüzeyin modifiye edildiği ve tamamen hidrofilik özellik gösterdiği belirlenmiştir. H_3PO_4 çözeltisiyle ön işlem görmesinin ardından (PAH.BTA-PAA), (PAH.$IL_{0,8}$-PAA) ve (PAH.BTA.IL-PAA) filmleriyle kaplanan yüzeyin temas açısı değerleri ise sırasıyla 47,3±2,7, 54,8±1, 9 ve 46,0±1,9 olarak ölçülerek filmlerin yüzeyinin hem PEM hem de hidrofilik (su seven) antikorozyon ajanlar

varlığı nedeniyle su ile ıslanabilir oldukları tespit edilmiştir. Tez kapsamında elde edilen en yüksek antikorozyon ajan yüklemesinin olduğu 3 ürün içerisinde korozyon önleyici olarak BTA kullanılan filmlerde temas açısı değerlerinin daha düşük olduğu ve dolayısıyla suyla ıslanabilirliğinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Buna benzer şekilde hidrofilik oldukları bilinen BTA ve IL'nin birlikte kullanıldığı filmlerde ise temas açısı değerlerinin daha da düştüğü tespit edilmiştir. Suyla oluşturulan temas açısı değerlerinin hazırlanan filmlerin kimyasal yapısına bağlı olarak değerlendirilmesi doğru olmakla birlikte hazırlanan film yüzeylerinin morfolojisinin de etkin bir rol oynayabileceği göz önünde bulundurulmalıdır.

4.6. OPTİK MİKROSKOP SONUÇLARI

Tez çalışmasında QCM-D tekniğiyle katman gelişimi incelenerek sensör yüzeyine en yüksek miktarda adsorpsiyon gerçekleştiren (PAH.BTA-PAA), (PAH.$IL_{0,8}$-PAA) ve (PAH.BTA.IL-PAA) PEM, daldırarak kaplama yöntemiyle AA2024 yüzeyi üzerinde 50 çift katmanlı filmler oluşturacak şekilde hazırlanmıştır. Hazırlanan PEM'lerin yüzey özelliklerinin incelenmesi amacıyla optik mikroskop analizi yapılmıştır. Analize ait yüzey görüntüleri **Şekil 4.26'da** verilmiştir.

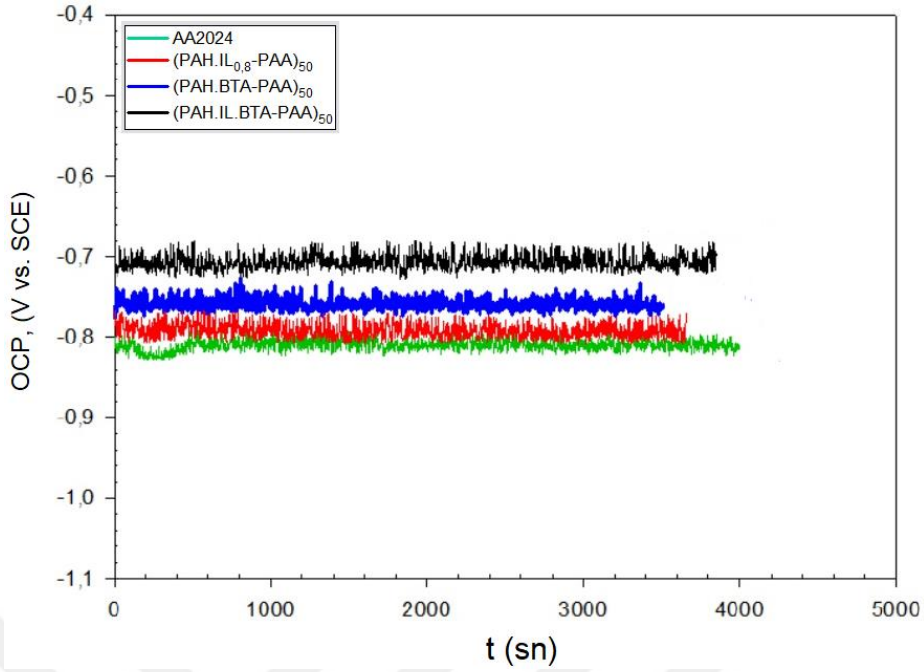


Şekil 4.26: a) Kaplama yapılmamış, **b)** H_3PO_4 çözeltisiyle ön işlem görmüş, **c)** (PAH.BTA-PAA), **d)** (PAH.$IL_{0,8}$-PAA), **e)** (PAH.BTA.IL-PAA) filmleriyle kaplanmış AA2024'e ait optik mikroskop görüntüleri.

Şekil 4.26 a'da optik mikroskop görüntüsü verilen AA2024 alüminyum alaşımı referans alınarak inceleme yapıldığında her üç PEM yapısı için de metal yüzeyinde kaplamanın meydana geldiği açıkça görülmüştür. Bununla birlikte, **Şekil 4.26 b'de**, H_3PO_4 çözeltisiyle ön işlem görmüş metal yüzeyinde de benzer şekilde ince bir katman gelişimi gözlenmiştir. Aynı büyütme boyutunda optik mikroskop incelemeleri yapılmış olmasına rağmen PEM görüntülerinin birbirinden farklı olduğu ve aynı PE çiftlerini barındıran filmlerde yapıdaki inhibitör farklılıklarının bu duruma neden olduğu anlaşılmıştır. **Şekil 4.26 c'**de $(PAH.BTA\text{-}PAA)_{50}$ filminde görülen tanecikli yapının BTA çözeltisinden ileri geldiği, **Şekil 4.26 d'de** sunulan $(PAH.IL_{0,8}\text{-}PAA)_{50}$ filminde gözlenen ipliksi yapının ise PE çiftleri ve IL arasında oluşan kompleks yapıdan kaynaklandığı öne sürülmüştür. **Şekil 4.26 e'de** sunulan $(PAH.BTA.IL\text{-}PAA)_{50}$ filminde bu ipliksi yapının gözlenmemesi ise film içerisindeki IL miktarının $(PAH.IL_{0,8}\text{-}PAA)_{50}$ filmine kıyasla oldukça düşük oranda olmasına atfedilmiştir.

4.7. OCP SONUÇLARI

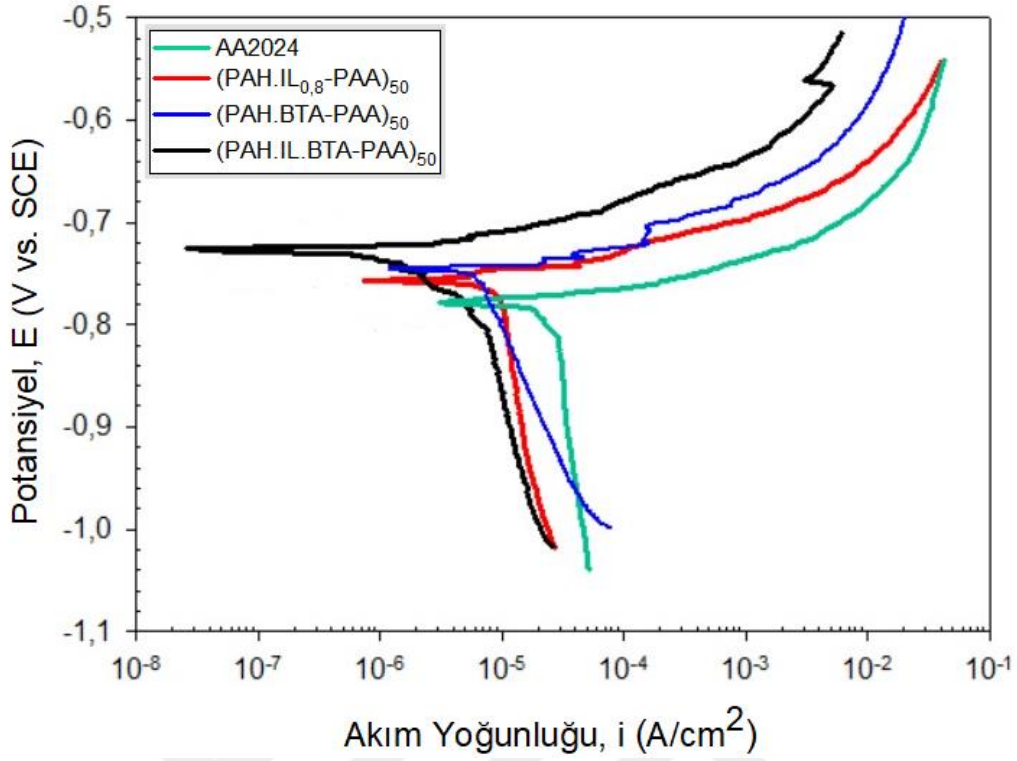
OCP, devreden akım geçmediği durumlarda numune yüzeyinin korozif ortamdaki potansiyeli olarak açıklanmaktadır. Bununla birlikte, yüksek (pozitif) bir OCP değeri, malzemenin ortam şartlarında korozyon dayanımının yüksek olması anlamına gelmektedir. Bir başka ifadeyle, bir metalin ortamla teması esnasında OCP'sinde meydana gelen azalma metal yüzeydeki kimyasal reaktivitenin ve dolayısıyla korozyona karşı duyarlılığın arttığını göstermektedir. **Şekil 4.27'de** kütlece %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde AA2024 ve $(PAH.BTA\text{-}PAA)_{\mathbf{50}}$, $(PAH.IL_{0,8}\text{-}PAA)_{\mathbf{50}}$, $(PAH.BTA.IL\text{-}PAA)_{\mathbf{50}}$ filmleriyle kaplanmış AA2024 numunelerine ait OCP eğrilerine yer verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre en yüksek potansiyelin $(PAH.BTA.IL\text{-}PAA)_{\mathbf{50}}$ filmiyle kaplanmış AA2024 numunesinde, en düşük potansiyelin ise AA2024 numunesinde görüldüğü tespit edilmiştir. Böylece, başta $(PAH.BTA.IL\text{-}PAA)_{\mathbf{50}}$ olmak üzere, oluşturulan ince film kaplamaların AA2024 yüzeyi üzerinde korozyona karşı koruyucu bir etki sergilediği anlaşılmıştır.



Şekil 4.27: Kaplama yapılmamış AA2024 ve $(PAH.BTA\text{-}PAA)_{50}$, $(PAH.IL_{0,8}\text{-}PAA)_{50}$, $(PAH.BTA.IL\text{-}PAA)_{50}$ ince filmleriyle kaplanmış AA2024 numunelerine ait OCP eğrileri.

4.8. TAFEL SONUÇLARI

Tafel eğrilerinde, genel olarak yüksek elektrokimyasal korozyon akım değerlerine sahip metallerin düşük elektrokimyasal korozyon dayanımı gösterdiği, düşük korozyon akım değerlerine sahip metallerin ise yüksek korozyon dayanımı gösterdiği kabul edilmektedir (Jin et al., 2024). **Şekil 4.28'te** kaplama yapılmamış AA2024 ve $(PAH.BTA\text{-}PAA)_{50}$, $(PAH.IL_{0,8}\text{-}PAA)_{50}$, $(PAH.IL.BTA\text{-}PAA)_{50}$ filmleriyle kaplanmış AA2024 numunelerine ait Tafel eğrileri sunulmuştur. Eğriler incelendiğinde; $(PAH.BTA.IL\text{-}PAA)_{50}$ filmleriyle kaplanmış AA2024 numunesinin diğer numunelere göre nispeten korozyon akım yoğunluğunda (I_{corr}) daha düşük, korozyon potansiyelinde (E_{corr}) ise daha pozitif değerler elde edilmiştir. Benzer şekilde, kaplama yapılmamış AA2024 numunesi incelendiğinde I_{corr} değerinin diğer numunelere kıyasla daha yüksek, E_{corr} değerinin ise daha negatif olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre oluşturulan ince film kaplamaların AA2024 yüzeyi üzerinde korozyon direnci sağlayan bir etki sergilediği açıkça görülmüştür.



Şekil 4.28: Kaplama yapılmamış AA2024 ve $(PAH.BTA\text{-}PAA)_{50}$, $(PAH.IL_{0,8}\text{-}PAA)_{50}$, $(PAH.BTA.IL\text{-}PAA)_{50}$ ince filmleriyle kaplanmış AA2024 numunelerine ait Tafel eğrileri.

Tablo 4.13'te sunulan ilgili filmlere ait veriler incelendiğinde AA2024 alaşımı ve $(PAH.IL.BTA\text{-}PAA)_{50}$'nın E_{corr} değerlerlerinin sırasıyla -0,77 ve -0,72 V_{SCE}; I_{corr} değerlerinin ise 30,7 ve 4,17 $\mu A/cm^2$ olduğu belirlenmiş olup $(PAH.IL.BTA\text{-}PAA)_{50}$ filmin kaplanmamış AA2024' göre oldukça iyi bir korozyon koruması gerçekleştirdiği görülmüştür. Bu iki numuneye ait korozyon hızları incelendiğinde ise $(PAH.IL.BTA\text{-}PAA)_{50}$ filmin AA2024'e kıyasla yaklaşık 10 kat daha düşük korozyon hızı gösterdiği tespit edilmiştir.

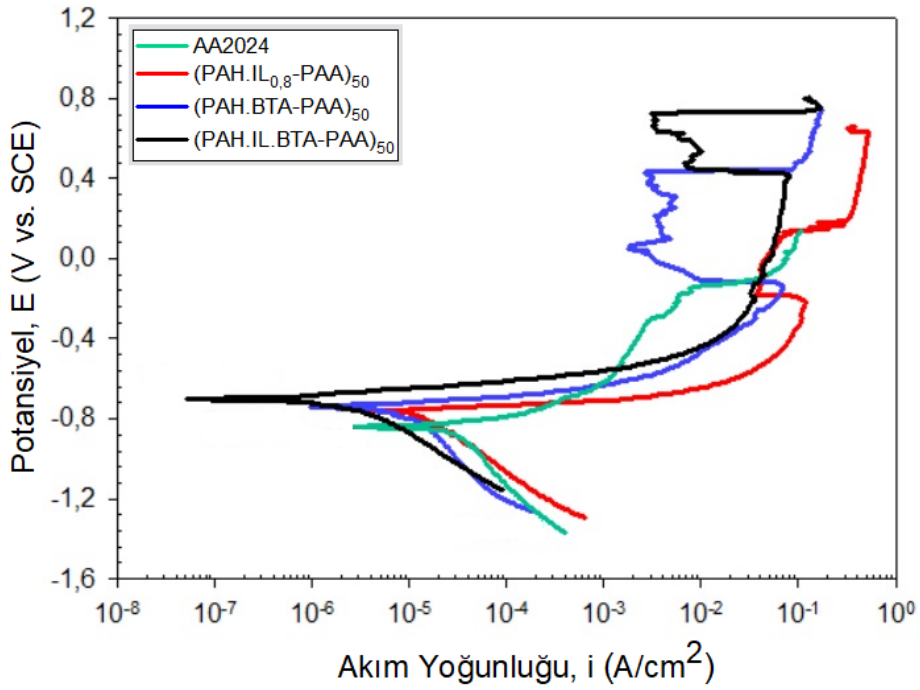
Tablo 4.13: Tafel eğrilerine ait veriler.

	E_{corr} (V_{SCE})	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	Korozyon Hızı (mm/yıl)
AA2024	-0.77	30.7	0.091
$(PAH.IL_{0,8}\text{-}PAA)_{50}$	-0.75	9.87	0.047
$(PAH.BTA\text{-}PAA)_{50}$	-0.74	9.05	0.033
$(PAH.IL.BTA\text{-}PAA)_{50}$	-0.72	4.17	0.009

4.9. POTANSİYODİNAMİK POLARİZASYON SONUÇLARI

Potansiyodinamik polarizasyon, bir metalin korozyon direncini ve pasifleşme davranışını incelemek amacıyla kullanılan elektrokimyasal bir korozyon testidir. Potansiyodinamik polarizasyon testlerinde, metal yüzeyine zamana bağlı olarak değişen bir potansiyel uygulanarak metalin korozyona karşı davranışı gözlenmektedir.

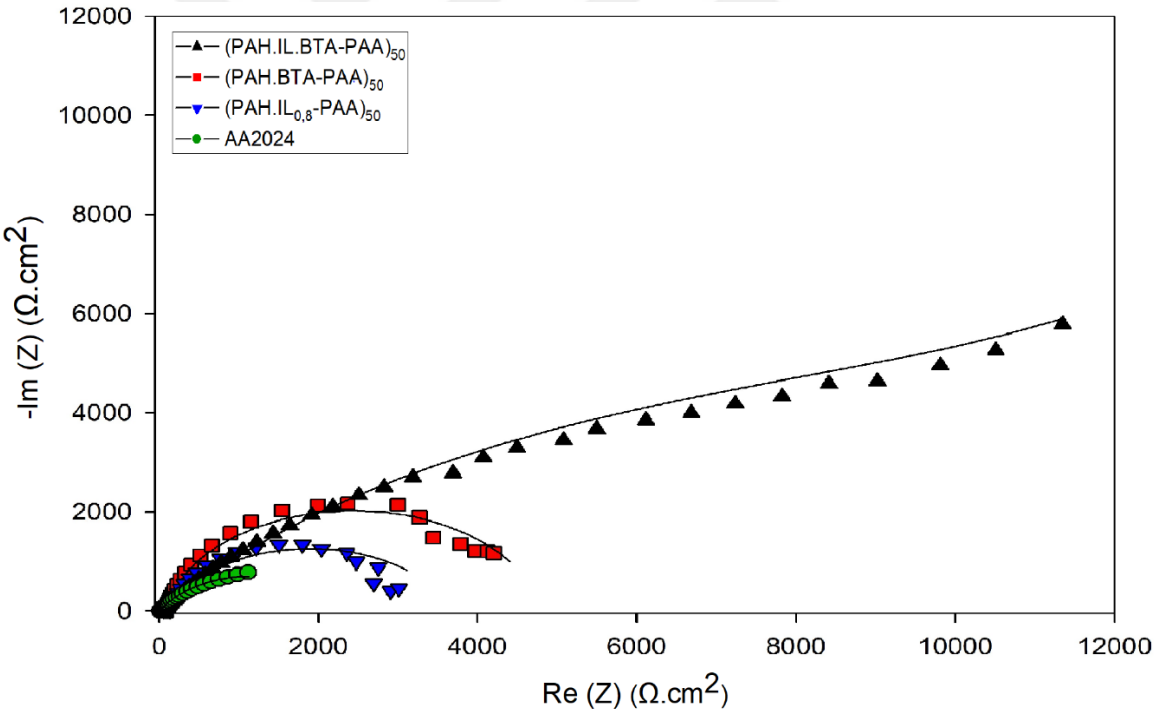
Şekil 4.29'da kaplama yapılmamış AA2024 ve $(PAH.BTA\text{-}PAA)_{50}$, $(PAH.IL_{0,8}\text{-}PAA)_{50}$, $(PAH.BTA.IL\text{-}PAA)_{50}$ filmleriyle kaplanmış AA2024 numunelerine ait potansiyodinamik polarizasyon eğrileri verilmiştir. Eğriler incelendiğinde; tüm numunelerde pasivasyon gözlenmekle birlikte, AA2024'te gerçekleşen pasivasyonunun diğer numunelere göre oldukça düşük düzeyde olduğu gözlenmiştir. Bununla birlikte, $(PAH.BTA.IL\text{-}PAA)_{50}$ filmin pasivasyon katmanının diğer numunelere nispeten daha yüksek potansiyellerde oluşarak bozunduğu anlaşılmıştır. Benzer şekilde, $(PAH.BTA\text{-}PAA)_{50}$ ve $(PAH.IL_{0,8}\text{-}PAA)_{50}$ filmlerinin pasivasyon katman oluşumlarının birbirlerine yakın potansiyellerde başladığı fakat $(PAH.BTA\text{-}PAA)_{50}$ filmin pasivasyon katmanının $(PAH.IL_{0,8}\text{-}PAA)_{50}$ filmin pasivasyon katmanına göre daha yüksek potansiyellere kadar varlığını koruduğu görülmüştür.



Şekil 4.29: Kaplama yapılmamış AA2024 ve $(PAH.BTA\text{-}PAA)_{50}$, $(PAH.IL_{0,8}\text{-}PAA)_{50}$, $(PAH.BTA.IL\text{-}PAA)_{50}$ filmleriyle kaplanmış AA2024 numunelerine ait Potansiyodinamik Polarizasyon eğrileri.

4.10. EIS SONUÇLARI

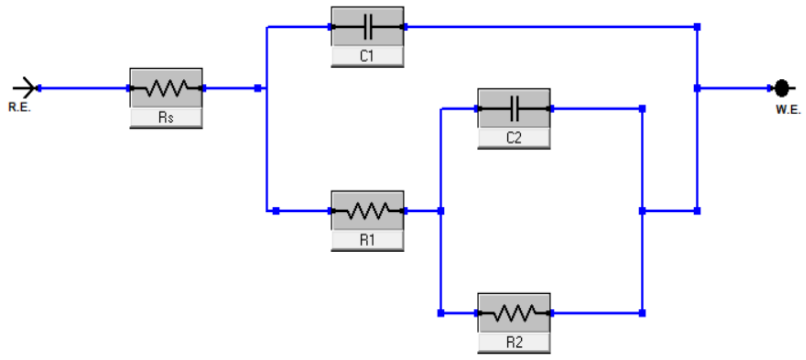
EIS, sisteme uygulanan küçük bir alternatif akım (AC) sinyaline karşılık olarak elde edilen empedans tepkisini ölçerek korozyon çalışmalarında, metal yüzeylerin korozyon dirençlerini ve koruyucu kaplamaların etkinliğini değerlendirmek için yaygın olarak kullanılan elektrokimyasal bir tekniktir. EIS analizleri sonucunda elde edilen verilerle hazırlanan Nyquist diyagramları, gerçek (Re (Z)) ve sanal (Im(Z)) empedans bileşenlerinin grafiksel bir temsilini sunarak sistemin direncini ve kapasitansını analiz etmeye yardımcı olmaktadır. **Şekil 4.30'da** kaplama yapılmamış AA2024 ve $(PAH.BTA\text{-}PAA)_{50}$, $(PAH.IL_{0,8}\text{-}PAA)_{50}$, $(PAH.BTA.IL\text{-}PAA)_{50}$ ince filmleriyle kaplanmış AA2024 numunelerine ait Nyquist eğrileri verilmiştir. Nyquist eğrileri incelendiğinde, boyutları film bileşimine bağlı olarak değişen kapasitif yarıçaplar gözlenmektedir. Her bir örneğin korozyon direnci ve yüzeydeki pasif katman sağlamlığı, Nyquist diyagramındaki kapasitif yarım dairelerin büyüklüğüne göre değerlendirilmektedir (Jin et al., 2024).



Şekil 4.30: Kaplama yapılmamış AA2024 ve $(PAH.IL.BTA\text{-}PAA)_{50}$, $(PAH.BTA\text{-}PAA)_{50}$ $(PAH.IL_{0,8}\text{-}PAA)_{50}$, filmleriyle kaplanmış AA2024 numunelerine ait EIS verilerinden elde edilen Nyquist diyagramı.

Şekil 4.31'de sunulan eşdeğer elektrik devre modeli, sistemin elektrokimyasal davranışını açıklamak için kullanılmıştır. Bu modelde, R_s elektrolit çözeltisinin direncini, R_1 kaplamanın polarizasyon direncini (şarj transferi sonucu), R_2 metal yüzeyinin polarizasyon direncini (şarj transferi sonucu), C_1 kaplamanın kapasitansını (çift tabaka oluşumu sonucu) ve

C_2 metal yüzeyinin kapasitansını (çift tabaka oluşumu sonucu) temsil etmektedir. EIS verileri ile eşdeğer elektriksel devre modeli uyumu, ki-kare (χ^2) değeri ile değerlendirilmiş olup, 10^{-6} seviyelerinde χ^2 değeri elde edilmiştir. Bu değer, model ile veriler arasında iyi bir uyum olduğunu göstermektedir (Mutlu, 2016) .



Şekil 4.31: EIS verileri için kullanılan eşdeğer elektrik devresi modeli.

Yapılan EIS çalışmaları sonucunda, $(PAH.BTA.IL\text{-}PAA)_{50}$ filmiyle kaplanmış AA2024 numunesinin diğer numunelere göre en büyük yarıçaplı daireyi oluşturarak yüksek direnç (R_1) gösterdiği anlaşılmıştır. Bununla birlikte, $(PAH.BTA\text{-}PAA)_{50}$ filmin $(PAH.IL_{0,8}\text{-}PAA)_{50}$ filmine kıyasla daha büyük yarıçaplı kapasitif yarım daire oluşturarak daha etkin bir korozyon koruması sergilemesine rağmen $(PAH.BTA.IL\text{-}PAA)_{50}$ filmiyle karşılaştırıldığında korozyon korumasının nispeten yetersiz olduğu gözlenmiştir. Kaplama yapılmamış AA2024'ün ise diğer numunelere kıyasla en küçük çaplı kapasitif daireyi oluşturarak etkin bir korozyon direnci göstermeği **Şekil 4.30'da** görülmektedir. Dolayısıyla, $(PAH.BTA\text{-}PAA)_{50}$, $(PAH.IL_{0,8}\text{-}PAA)_{50}$, ve $(PAH.BTA.IL\text{-}PAA)_{50}$ film kaplı AA2024 numunelerinin her birinin AA2024 destek yüzeyi üzerinde korozyon direnci sağlayan koruyucu bir katman oluşturduğu ve en etkin koruma davranışını $(PAH.BTA.IL\text{-}PAA)_{50}$ filmiyle kaplanmış AA2024 numunesinin gösterdiği anlaşılmıştır. İlgili filmlere ait EIS verileri **Tablo 4.14'te** verilmiştir. Tablo incelendiğinde $(PAH.BTA\text{-}PAA)_{50}$, $(PAH.IL_{0,8}\text{-}PAA)_{50}$, ve $(PAH.BTA.IL\text{-}PAA)_{50}$ filmlerine ait R_1 değerlerinde AA2024'e göre sırasıyla yaklaşık 5, 4,7 ve 7,6 katlık iyileşmeler olduğu gözlenmiştir.

Tablo 4.14: EIS verileri.

Numune	R_s (Ω cm^2)	R_1 (Ω cm^2)	C_1 (S s^a/cm^2)	R_2 (Ω cm^2)	C_2 (S s^a/cm^2)	χ^2
AA2024	14	23	0.001	191	0.016	$9x10^{-6}$
$(PAH.IL_{0,8}$-PAA$)_{50}$	13	109	0.011	490	0.024	$7x10^{-6}$
$(PAH.BTA$-PAA$)_{50}$	13	118	0.012	577	0.027	$7x10^{-6}$
$(PAH.IL.BTA$-PAA$)_{50}$	14	174	0.018	689	0.034	$8x10^{-6}$

5. TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında kimyasal korozyona dirençli çok katmanlı ince filmlerin oluşturulması amacıyla literatürde korozyon inhibitörü olarak birçok çalışmada yer alan benzotriazol (BTA) ve iyonik sıvı (IL) yapıları çeşitli polielektrolit (PE) çiftlerinden oluşan çok katmanlı polielektrolitlerin (PEM) içerisine dahil edilerek Kuvars Kristal Mikroterazi Disipasyon (QCM-D) yöntemiyle katman gelişimleri incelenmiştir. Bu kapsamda ilk yaklaşımda öncelikli olarak PEM yapısının hazırlanmasının ardından antikorozyon ajanların ayrı ayrı söz konusu PEM'ler üzerinden geçirilerek yüzeyde birikmelerinin incelenmesi ve aynı zamanda PEM yapısında meydana gelen ağırlık ve viskoelastik değişimlerin takibi gerçekleştirilmiştir. İkinci yaklaşımda ise kullanılan inhibitör ajanlarının uygun pH'larda pozitif yüklü olması nedeniyle LbL filmlerin hazırlanmasında katyonik PE ile kullanılarak doğrudan LbL film yapısı içerisine ilavesi öngörülmüş olup, QCM-D analizleri ve UV-VIS spektroskopisi ile LbL filme yüklenen korozyon önleyici ajan miktarı ve varlığı belirlenmiştir. Tez sistematiği içerisinde her iki yaklaşımda da elde edilen filmlerden en yüksek antikorozyon ajan yüklemesi içeren PEM'lere detaylı elektrokimyasal analizler yapılmıştır. Bu bağlamda, ilgili LbL filmlerin daldırarak kaplama yöntemiyle AA2024 destek yüzeyi üzerinde 50 çift katman halinde oluşturulmuştur. Yapılan analizlerde elde edilen tüm sonuçlar bulgular kısmında verilmiş olup, bu bölümde ilgili veriler tartışılarak sunulmuştur.

5.1. QCM-D SONUÇLARI

Tez kapsamında kimyasal korozyona dirençli çok katmanlı ince filmlerin oluşturulması amacıyla uygulanan birinci yaklaşımda PAH-PSS ve PAH-PAA'dan oluşan 5 çift katmanlı PEM yapıları içerisine farklı bileşim ve derişimlerde inhibitör molekülleri yüklenmiştir. Bu amaçla gerçekleştirilen QCM-D çalışmalarında, PE ve inhibitör türünden bağımsız olarak katman sayısının artmasıyla Δf değerlerinde artış gözlenmiştir. Bu durum literatürden de bilindiği üzere PE'lerin ve tez kapsamından kullanılan korozyon ajanlarının sensör yüzeyine başarılı bir şekilde adsorbe olduğunu göstermiştir (Acar et al., 2020; Deligöz & Tieke, 2014; Deniz & Deligöz, 2019). Uygulanan ilk yaklaşımda $(PAH\text{-}PAA)_5$ filminde yüzeye adsorplanan madde miktarı 755,3±45,3 ng/cm^2 iken $(PAH\text{-}PSS)_5$ filminde bu değer 165,4±9,9 ng/cm^2 olarak

hesaplanmıştır. $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmlerinde $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmlerine göre daha yüksek miktarda yük birikiminin gerçekleşmesi tercih edilen pH ve koşullarda PAA'nın yumağımsı konformasyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir. pH=1,8'de PAA, PAH'ın pozitif yüklerini dengelemek amacıyla yüzeye daha yüksek oranda adsorbe olmaktadır (Quinn et al., 2008).

5.1.1. Antikorozyon Ajanlarının LbL Çok Katmanlı Filme Uygulanması

Tezin çeşitli bölümlerinde ifade edildiği üzere antikorozyon ajanlarının PEM yapısına yüklenmesinde iki ayrı yaklaşım uygulanmıştır. Yukarıda ifade edilen bu yaklaşımlar sonucunda elde edilen QCM-D sonuçları aşağıda sunulmuştur.

5.1.1.1. *PEM Yapısı Üzerinden İyonik Sıvı Çözeltisi Geçirilmesi*

Tez kapsamında korozyon önleyici ajanların LbL filmlere ilavesi amacıyla önerilen ilk yaklaşımda $(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmleri üzerinden 0,25 M'lik IL çözeltileri eşit sürelerde geçirilerek IL'nin PEM yapısına adsorplanması sağlanmıştır. Elde edilen $(PAH\text{-}PSS)_5\text{-}IL_{0.25}$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5\text{-}IL_{0.25}$ çok katmanlı filmlerde kütle değişimleri ve viskoelastik özelliklerdeki değişimler incelenmiştir. **Bölüm 4.2.2.1'de** verilen sonuçlardan elde edilen şekil ve tablolardan PEM'leri oluşturan PE türlerinden bağımsız olarak 0,25 M'lık IL çözeltisinin geçirilmesiyle frekans değerinin arttığı ve yüzeyde IL yüklemesinin meydana geldiği tespit edilmiştir. Takiben birinci yaklaşıma göre IL yüklü PEM'lerin USS ile yıkanması sonucunda LbL film yapısında biriken IL'nin yapıdan tamamen uzaklaştığı ve hatta filmlerin orijinal kütlesine göre %5-11,5 arasında ağırlık kaybettikleri saptanmıştır. Bu durum IL'nin PEM yapısı oluşturulduktan sonra yüklenmesi yaklaşımının hedeflendiği şekilde gerçekleşmediğini göstermiştir. Diğer taraftan PE kompleks olarak da tanımlanan PEM'lerin çeşitli tuzlar varlığında tersinir olarak kendini oluşturan PE'lere dönüşerek bozunması bilinmesine karşın söz konusu ağırlık kayıplarının %15'in altında kalması nedeniyle $(PAH\text{-}PSS)_5\text{-}IL_{0,25}$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5\text{-}IL_{0,25}$ çok katmanlı filmlerde tabaka bozunmasının başlamadığı değerlendirilmiştir (Konyalı et al., 2023). Denklem (5.1)'de ilgili ayrışma reaksiyonu IL çözeltisi için verilmiştir. ΔD değerleri karşılaştırılacak olursa da yıkama sonrası $(PAH\text{-}PSS)_5\text{-}IL_{0,25}$'in disipasyon değeri $0{,}1\text{x}10^{-6}$ iken $(PAH\text{-}PAA)_5\text{-}IL_{0,25}$'in için bu değer $14\text{x}10^{-6}$ seviyesinde bulunmuştur. Bu sonuç beklenildiği üzere PAA içeren LbL filmlerin görece daha esnek olmasından kaynaklanmaktadır.

$$PE^+PE^- + ImBr \leftrightarrow PE^+Br^- + PE^-Im^+ \tag{5.1}$$

5.1.1.2. ***PEM Yapısı Üzerinden BTA Çözeltisi Geçirilmesi***

Yukarıdaki bölümde anlatıldığı gibi bir prosedür uygulanarak $(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmleri üzerinden %1'lik BTA çözeltileri eşit sürelerde geçirilerek BTA'nın PEM yapısına adsorplanması sağlanmıştır. **Bölüm 4.2.2.2'de** verilen şekil ve tablolardan PEM'leri oluşturan PE türlerinden bağımsız olarak %1'lik BTA çözeltisinin geçirilmesiyle frekans değerinin arttığı ve yüzeyde BTA yüklemesinin meydana geldiği tespit edilmiştir. Birinci yaklaşıma göre BTA yüklü PEM'lerin USS ile yıkanması sonucunda $(PAH\text{-}PAA)_5$-BTA LbL film yapısında biriken BTA'nin yapıdan tamamen uzaklaştığı ve hatta filmlerin orijinal kütlesine göre %1,5 ağırlık kaybettiği buna karşın $(PAH\text{-}PSS)_5$-BTA yapısının USS ile yıkama sonrasında dahi antikorozyon ajanının yapıda hapsolduğu ve orijinal film ağırlığının %2,4 oranında arttığı belirlenmiştir. Bu durumun, 5 çift tabakalı PEM'in yüzeyinde PSS ile BTA arasındaki etkileşimden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Diğer taraftan bu filmlerin BTA ile muamelesi sonucunda USS ile yıkansa dahi kütle değişimlerinin pozitif veya negatif yönde oldukça düşük olduğu ve bu sebeple herhangi birçok tabaka bozunmasının meydana gelmediği değerlendirilmiştir. Bununla birlikte, filmlerin ΔD değerleri 0 ile $-1x10^{-6}$ aralığında olup oluşan yapının oldukça rijit olduğunu göstermektedir. Yıkama sonrası $(PAH\text{-}PSS)_5\text{-}IL_{0,25}$'in disipasyon değeri $0,1x10^{-6}$ iken $(PAH\text{-}PAA)_5\text{-}IL_{0,25}$'in için bu değer $14x10^{-6}$ seviyesinde bulunmuştur. Bu sonuç beklenildiği üzere PAA içeren LbL filmlerin görece daha esnek olmasından kaynaklanmaktadır.

5.1.2. Antikorozyon Ajanların Katyonik Polielektrolit Çözeltisi İçerisinde LbL Filme Uygulanması

Tez kapsamında uygulanan ikinci yaklaşımda, antikorozyon ajanların katyonik PE olan PAH ile çözeltileri oluşturularak anyonik PE'ler olan PSS ve PAA varlığında PEM yapıları elde edilmiştir. Bu şekilde antikorozyon ajanlarının PEM yapısına entegrasyonu sağlanmıştır. **Bölüm 4.2.3'te** detaylandırılan bu yaklaşıma ait QCM-D sonuçları aşağıda sunulmuştur.

5.1.2.1. ***$(PAH.IL\text{-}PSS)_5$ Filmleri***

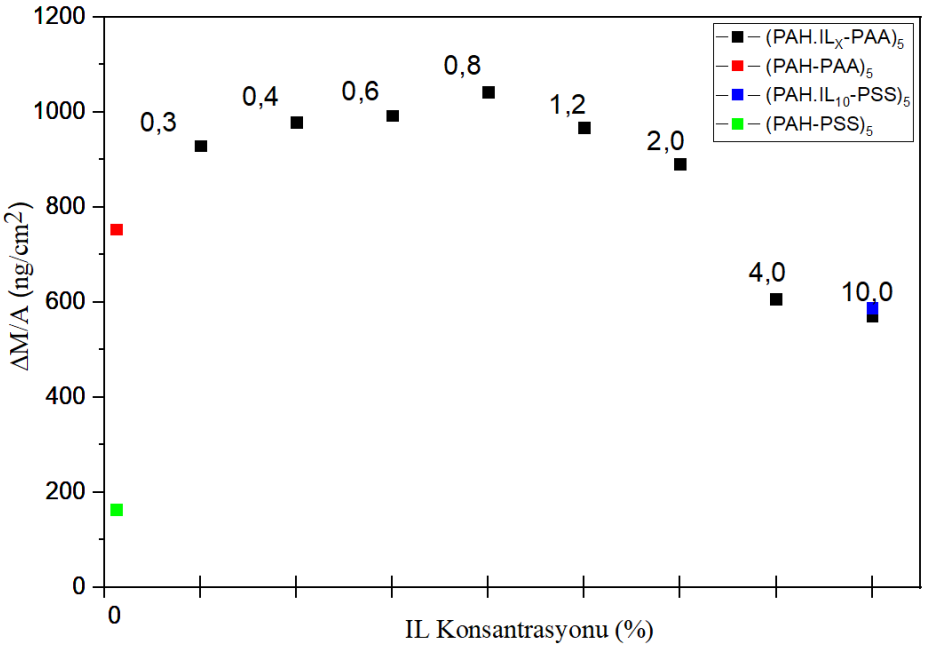
Tezin çeşitli bölümlerinde ele alınan korozyon önleyici ajanların LbL filmlere entegrasyonu amacıyla önerilen ikinci yaklaşım kapsamında ilk olarak antikorozyon ajan olarak kullanılan 0,5 M IL çözeltisi katyonik bir PE olan PAH ($5x10^{-3}$M) ile hacimce %10 oranında karıştırılmıştır. Elde edilen polikatyon karışımı ve anyonik bir PE olan PSS (10^{-2} M) kullanılarak $(PAH.IL_{10}\text{-}PSS)_5$ PEM yapısı hazırlanmış ve oluşturulan çok katmanlı filmin kütle

değişimleri ve viskoelastik özellikleri QCM-D ile incelenmiştir. **Bölüm 4.2.3.1'de** detaylı bir şekilde ele alınan sonuçlarda $(PAH.IL_{10}\text{-}PSS)_5$'te gözlenen kütle birikiminin orijinal $(PAH\text{-}PSS)_5$ filme kıyasla oldukça fazla olduğu (yaklaşık 422,1 ng/cm^2) tespit edilmiştir. Bu durumun nedeninin, IL moleküllerinin PEM yapısında yer almasının yanı sıra IL ilavesiyle artan hidrofiliteye bağlı olarak beraberinde gerçekleşen ilave su adsorpsiyondan kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Bu yorumu destekleyen bir sonuç da söz konusu bu iki filmin yıkama sonrası ΔD değerleri incelendiğinde aradaki yaklaşık 14 katlık farktır. Buna göre $(PAH.IL_{10}\text{-}PSS)_5$ filminin oldukça yüksek olan disipasyon değerinin ($28{,}3\pm1{,}7\text{x}10^{-6}$) yapıya tutunan suyun ve IL'nin PEM yapısını şişirmesinden kaynaklandığına atfedilebilir. Bir diğer açıklama da IL'nin, PSS'nin negatif yüklerini dengeleme konusunda küçük bir molekül olması nedeniyle yetersiz kalması ve yapının görece daha esnek olması şeklindedir.

5.1.2.2. *$(PAH.IL\text{-}PAA)_5$ Filmleri*

Yukarıdaki bölümde anlatılan prosedür uygulanarak 0,5 ve $5\text{x}10^{-3}$ M IL çözeltileri katyonik bir PE olan PAH ($5\text{x}10^{-3}$M) ile hacimce farklı oranlarda karıştırılmıştır. Elde edilen pozitif yüklü PE karışımı ile PSS (10^{-2} M) kullanılarak $(PAH.IL_x\text{-}PSS)_5$ PEM'leri hazırlanmış ve antikorozyon ajanı olan IL moleküllerinin PEM yapısına yerleştirilmesi sağlanmıştır. 0,5 M IL çözeltisi kullanılarak hazırlanan $(PAH.IL_{10}\text{-}PAA^*)_5$ filminde gözlenen kütle birikiminin orijinal $(PAH\text{-}PAA)_5$ filme göre oldukça fazla (4947,4 ng/cm^2) olduğu gözlenmiştir. Film ağırlığında gözlenen bu artış IL moleküllerinin PEM yapısında biriktirildiğini göstermektedir. Bununla birlikte, $(PAH.IL_{10}\text{-}PAA^*)_5$ filminde sensör yüzeyine oldukça yüksek miktarda kütle adsorplanması nedeniyle tekrarlanan deneyler esnasında cihazda tıkanmalar meydana gelmiştir. Ayrıca QCM-D cihazının yüzeye adsorplanan kütle miktarının artışına bağlı olarak elde edilen sonuçların hassasiyetini kaybettiği ve tekrarlanabilir olmadığı bilinmektedir. Bu sebeple $(PAH.IL_{10}\text{-}PAA^*)_5$ filmi için hesaplanan kütle birikimi anlamlı bulunmamıştır. Bu sonunca bağlı olarak, PAH.IL çözeltisinde kullanılan IL konsantrasyonu azaltılarak $5\text{x}10^{-3}$M olarak revize edilmiştir. IL konsantrasyonu düşürüldükten sonra adsorpsiyon ve desorpsiyon davranışlarının incelenmesi amacıyla **Tablo 3.6'da** verilen pozitif yüklü PE ve IL'den oluşan hacimce farklı oranlarda hazırlanan katyonik çözeltilerle sistematik deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiş ve bu çalışmalar sonucunda $(PAH.IL_{0,8}\text{-}PAA)_5$ filmin serideki diğer filmlere göre en yüksek kütle birikimine sahip olduğu belirlenmiştir. **Şekil 5.1'de** tezde uygulanan ikinci yaklaşım kapsamında IL çözeltilerinin adsorplandığı PEM'lere ait IL konsantrasyonuna bağlı $\Delta M/A$ değerleri ve orijinal $(PAH\text{-}PSS)_5$, ve $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmlerine ait $\Delta M/A$ değerleri sunulmuştur. Grafik incelendiğinde, $(PAH.IL_4\text{-}PAA)_5$ ve $(PAH.IL_{10}\text{-}PAA)_5$ dışında tüm

filmlerin $(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmlerine göre daha yüksek miktarda kütle birikimi gerçekleştirdiği fakat ilgili filmler arasında en yüksek kütle birikiminin $(PAH.IL_{0,8}\text{-}PAA)_5$ PEM yapısına ait olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle, antikorozyon ajanı IL kullanılarak gerçekleştirilen sistematik çalışmalar tez kapsamında benimsenen ikinci yaklaşımın büyük oranda hedeflendiği şekilde gerçekleştiğini göstermekle birlikte elde edilen en iyi sonuca sahip $(PAH.IL_{0,8}\text{-}PAA)_5$ filmin detaylı karakterizasyon analizlerinin yapılmasına karar verilmiştir.



Şekil 5.1: $(PAH.IL_X\text{-}PAA)_5$, $(PAH\text{-}PAA)_5$, $(PAH.IL_{10}\text{-}PSS)_5$, $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmlerine ait IL konsantrasyonuna bağlı ΔM/A değerleri.

Katyonik PE çözeltisi içerisinde farklı hacimsel oranlarda IL içeren LbL filmlerin kütle değişimlerinin yanı sıra ΔD değerleri de zamana bağlı olarak incelenmiş ve bu yaklaşımla elde edilen filmlerin yıkama sonrası disipasyon değerlerinin 5,5±0,3 ile 12±0,7x10^{-6} arasında olduğu hesaplanmıştır. Disipasyon değerinin en yüksek olduğu çok katmanlı filmler $(PAH.IL_{0,8}\text{-}PAA)_5$ ve $(PAH.IL_{1,2}\text{-}PAA)_5$ olup bu değerler sırasıyla 10,3±0,6 ve 12±0,7x10^{-6} olarak bulunmuştur. İlginç olarak IL hacimsel oranının arttırılmasına karşın disipasyon değerinin beklenildiği üzere artmadığı ve 5,5±0,3x10^{-6} olarak gerçekleştiği gözlenmiştir. Katyonik PE çözeltisi içerisindeki IL oranının artmasına rağmen gerek kütlesel birikmenin gerekse disipasyon değerinin düşmesinin kısmen de olsa çok tabaka bozunmasına neden olabileceği ve bu sebeple PEM yapısının reorganize olmasına bağlı olarak disipasyon değerlerinin düştüğü düşünülmektedir.

5.1.2.3. ***(PAH.BTA-PSS)$_5$ Filmleri***

Tezde benimsenen ikinci yaklaşım kapsamında yukarıda bahsedilen çalışmalara benzer olarak (PAH.BTA-PSS)$_5$ filmleri BTA'nın PAH ($5x10^{-3}$M) ile %1'lik çözeltisinden elde edilen polikatyon karışımı ve polianyon olarak PSS (10^{-2}M) kullanılarak hazırlanmış olup antikorozyon ajanı olan BTA'nın PEM yapısını adsorpsiyonu sağlanmıştır. Elde edilen çok katmanlı filmin kütle değişimleri ve viskoelastik özellikleri QCM-D ile incelenmiştir. **Bölüm 4.2.3.3'te** detaylıca açıklanan sonuçlarda, (PAH.BTA-PSS)$_5$'de gözlenen kütle birikiminin orijinal (PAH-PSS)$_5$ filme kıyasla daha fazla (yaklaşık 105 ng/cm^2) olduğu hesaplanmıştır. Bu durum, BTA moleküllerinin PEM yapısına başarıyla yüklendiğini göstermektedir. Benzer şekilde bu iki filmin karşılaştırmalı ΔD grafikleri incelendiğinde, (PAH.BTA-PSS)$_5$ yapısının orijinal (PAH-PSS)$_5$ yapısına göre daha yüksek enerji kaybına, diğer bir ifadeyle elastisiteye sahip olduğu görülmüştür. Bu durum, yukarıda da bahsedildiği gibi BTA yapısının varlığına atfedilebileceği gibi BTA'nın PEM yapısını daha hidrofilik hale getirerek daha yüksek su adsorpsiyonunu sağlayabileceği ve ilgili yapıyı şişirebileceği şeklinde de değerlendirilmiştir.

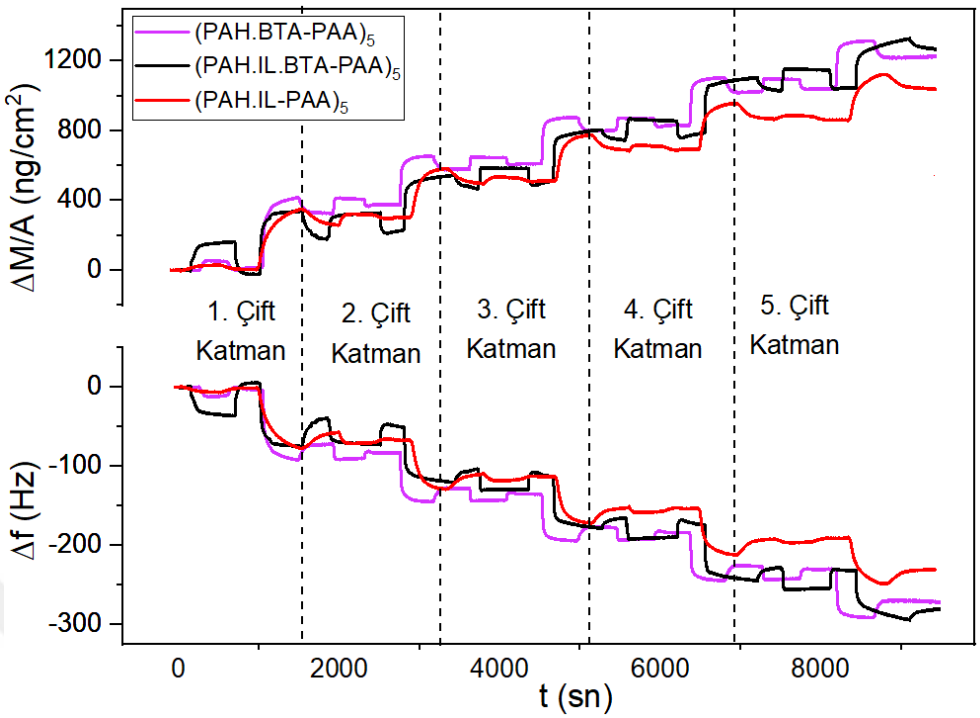
5.1.2.4. ***(PAH.BTA-PAA)$_5$ Filmleri***

Yukarıdaki bölümde anlatıldığı gibi bir prosedür uygulanarak (PAH.BTA-PAA)$_5$ filmleri BTA'nın PAH ($5x10^{-3}$M) ile %1'lik çözeltisinden elde edilen polikatyon karışımı ve polianyon olarak PAA (10^{-2} M) kullanılarak hazırlanmış olup antikorozyon ajanı olan BTA'nın PEM yapısına adsorpsiyonu sağlanmıştır. QCM-D cihazından elde edilen verilerle (PAH.BTA-PAA)$_5$ ve (PAH-PAA)$_5$ filmlerin katman gelişimlerinin karşılaştırmalı olarak incelenmesiyle (PAH.BTA-PAA)$_5$'te gözlenen kütle birikiminin orijinal (PAH-PAA)$_5$ filme göre oldukça fazla (yaklaşık 473,4 ng/cm^2) olduğu ve bunun da antikorozyon ajanın PEM yapısına başarıyla yüklenmesi şeklinde açıklanabileceği değerlendirilmiştir. Ek olarak, bu iki filmin karşılaştırmalı ΔD grafikleri incelendiğinde (PAH.BTA-PAA)$_5$ yapısının orijinal (PAH-PAA)$_5$ yapısına göre daha yüksek enerji kaybına, diğer bir ifadeyle elastisiteye sahip olduğu görülmüştür. Bu durum, yukarıda da bahsedildiği gibi BTA yapısının varlığına atfedilebileceği gibi BTA'nın PEM yapısını daha hidrofilik hale getirerek daha yüksek su adsorpsiyonunu sağlayabileceği ve ilgili yapıyı şişirebileceği şeklinde de yorumlanabilmektedir.

5.1.2.5. ***(PAH.IL.BTA-PAA)$_5$ Filmleri***

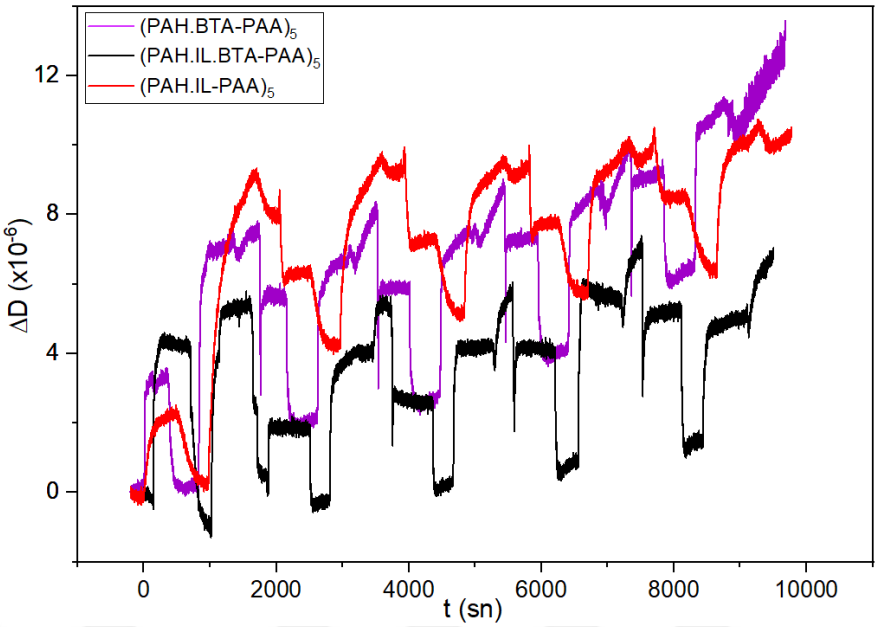
Yukarıdaki bölümlerde verilen çalışmalarda birbirinden farklı fizikokimyasal özelliklere sahip antikorozyon ajanların PEM'lere ayrı ayrı ilavesinin yanı sıra bu ajanların

birlikte kullanılarak PEM yapısına entegrasyonu sağlanmıştır. Bu kapsamda, $5x10^{-3}$M PAH ve IL-BTA (1:5 v/v) çözeltilerinden elde edilen polikatyon-antikorozyon ajanı karışımı ve anyonik bir PE olan PAA (10^{-2} M) kullanılarak $(PAH.IL.BTA\text{-}PAA)_5$ PEM yapısı oluşturulmuş ve filmin katman gelişimi QCM-D kullanılarak zamana bağlı frekans değişiminde meydana gelen azalmayla gözlenmiştir. Karşılaştırma amacıyla, $(PAH.IL.BTA\text{-}PAA)_5$'da gözlenen kütle birikiminin orijinal $(PAH\text{-}PAA)_5$, $(PAH.BTA\text{-}PAA)_5$ ve $(PAH.IL\text{-}PAA)_5$ filmlerine göre fazla olduğu saptanmıştır. Örneğin, $(PAH.IL.BTA\text{-}PAA)_5$ filminde $(PAH\text{-}PAA)_5$' e göre yaklaşık 510 ng/cm^2; $(PAH.BTA\text{-}PAA)_5$'e göre 37,5 ng/cm^2 ve $(PAH.IL_{0,8}\text{-}PAA)_5$ filmine göre ise 225 ng/cm^2 daha fazla yükleme olmuştur. Bu durum IL ve BTA moleküllerinin PEM yapısına başarıyla adsorplandığına atfedilmektedir. Bununla birlikte, ilgili filmlere ait ΔD grafikleri incelendiğinde $(PAH.IL.BTA.PAA)_5$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5$'in özellikle 3 çift tabaka sonrasında birbirine benzer davranış gösterdiği tespit edilmiştir. Antikorozyon ajan içeren diğer filmlere göre $(PAH.IL.BTA\text{-}PAA)_5$'nin ΔD değerinin daha düşük olması ve $(PAH\text{-}PAA)_5$'e benzer davranış göstermesinin kütle birikimine bağlı olarak PE yapısına IL ve BTA'nın entegrasyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Yukarıda belirtilen yüksek antikorozyon ajan yüklemesinin IL ve BTA'nın eş anlı sinerjik etkisinden kaynaklandığı değerlendirilmiştir. **Şekil 5.2'de** karşılaştırmalı olarak $(PAH.IL_{0,8}\text{-}PAA)_5$, $(PAH.BTA\text{-}PAA)_5$ ve $(PAH.IL.BTA\text{-}PAA)_5$ PEM'lerine ait zamana bağlı frekans değişim ve kütle birikim grafikleri verilmiştir. Grafik incelendiğinde $(PAH.BTA\text{-}PAA)_5$ ve $(PAH.IL.BTA\text{-}PAA)_5$ filmlerin benzer frekans değişimleri göstererek birbirine yakın kütle birikim değerlerine sahip olduğu $(PAH.IL_{0,8}\text{-}PAA)_5$ filmin ise görece daha düşük miktarda kütle birikimi gerçekleştirdiği gözlenmiştir. Bu durumun başlıca sebebinin yapıdaki BTA varlığıyla açıklanabileceği gibi BTA'nın PEM yapısını daha hidrofilik hale getirerek daha yüksek su adsorpsiyonu sağlayabileceği ve ilgili yapıyı şişirebileceği şeklinde de değerlendirilmiştir.



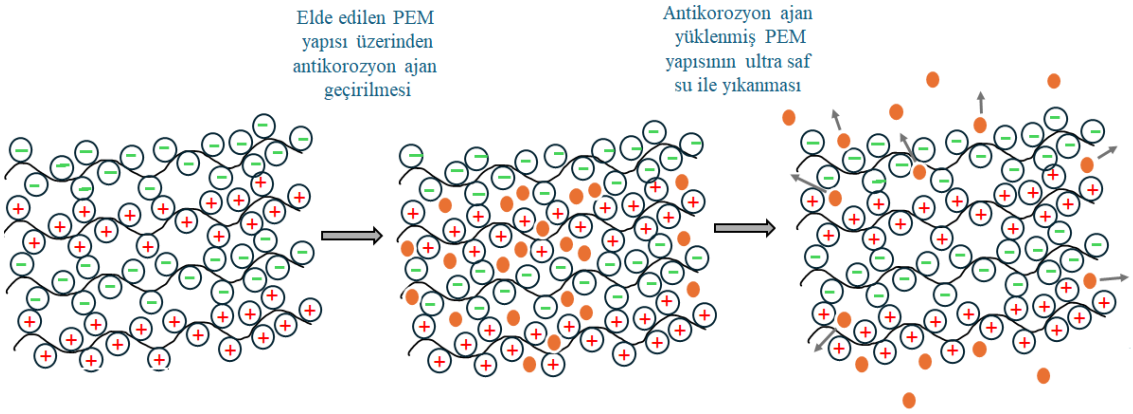
Şekil 5.2: $(PAH.IL_{0,8}\text{-}PAA)_5$, $(PAH.BTA\text{-}PAA)_5$ ve $(PAH.IL.BTA\text{-}PAA)_5$ PEM'lerine ait t-Δf ve t-ΔM/A grafikleri.

Kütle birikiminin en yüksek olduğu $(PAH.IL.BTA\text{-}PAA)_5$ filminin Δf ve ΔM/A sonuçlarının yanı sıra ΔD değişimleri incelendiğinde antikorozyon ajan türünden bağımsız olarak gerek BTA'nın gerekse IL'nin pozitif yüklü bir molekül olarak LbL filme entegrasyonunun sağlandığı ürünlerde ΔD değerlerinin $10\text{-}12x10^{-6}$ mertebesinde değiştiği ve hemen hemen benzer olduğu değerlendirilmiştir. **Şekil 5.3'te** ilgili filmlerin zamana bağlı disipasyon değişimi verilmiştir. Burada dikkat çekici nokta söz konusu her iki antikorozyon ajanının da birlikte kullanıldığı çok katmanlı filmlerin yıkama sonrası disipasyon değeri yaklaşık $5x10^{-6}$ mertebesinde olup daha sert yapılı bir ürünün oluştğunu göstermektedir. Bu sonuç, yukarıda da ifade edilen yüksek kütle birikiminin nedeni olarak gösterilen sinerjik etkinin kullanılan antikorozyon ajanları arasında ve bunların negatif yüklü PAA ile etkileşiminden kaynaklandığı şeklinde değerlendirilmiştir.



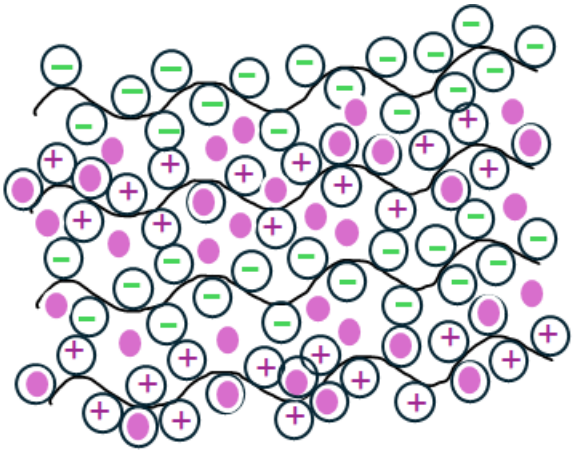
Şekil 5.3: $(PAH.IL_{0,8}\text{-}PAA)_5$, $(PAH.BTA\text{-}PAA)_5$ ve $(PAH.IL.BTA\text{-}PAA)_5$ filmlerine ait t-ΔD grafiği.

QCM-D analizlerinden elde edilen bulguların ışığında, tez kapsamında uygulanan yaklaşımlar arasında antikorozyon ajanlarının yüklenmesine bağlı olarak farklılıklar olduğu belirlenmiştir. Bu bağlamda ilk yaklaşımda uygulanan antikorozyon ajanının hazırlanan PEM yapısı üzerinden geçirilmesiyle düşük miktarlarda da olsa ilave kütle birikiminin olduğu ancak yıkama sonrası söz konusu bu ağırlık artışının ortadan kalktığı tespit edilmiştir. Detaylandırılacak olursa, birinci yaklaşıma göre $(PAH\text{-}PSS)_5$-BTA filmi dışında antikorozyon ajanın PEM yüzeyinden geçirilmesi durumunda kütle birikiminin olmadığı hatta $(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5$ IL geçirilmesi durumunda %11,5'e varan kütle kaybı olduğu saptanmıştır. Bu durum, birinci yaklaşımda IL'nin yüklenmekten daha ziyade çok tabaka bozunumuna neden olduğu şeklinde değerlendirilmiştir. İlk yaklaşımda kütle kazanımının olduğu tek ürün $(PAH\text{-}PSS)_5$-BTA olup buradaki birikim miktarı da sadece 4±0,24 ng/cm^2'dır. Son derece düşük olan antikorozyon ajan yüklemesinin yeterli olmadığı birinci yaklaşımın uygulandığı denemelerin ardından ikinci yaklaşım denenmiştir. Birinci yaklaşım sonucu elde edilen PEM yapısına ait şematik gösterim **Şekil 5.4'te** sunulmuştur.



Şekil 5.4: Birinci yaklaşım sonucu elde edilen PEM yapısına ait şematik gösterim.

İkinci yaklaşımda antikorozyon ajanı olarak kullanılan IL ve BTA'nın asidik koşullarda pozitif yüklü olması nedeniyle katyonik PE çözeltisine eklenerek negatif yüklü PE'ye karşı kullanılmış ve PEM yapısına entegrasyonu sağlanmaya çalışılmıştır. Bu yaklaşımda gerek IL gerek BTA gerekse de IL ve BTA'nın birlikte kullanıldığı çok katmanlı filmlerde (yıkama sonrasında dahi) orijinal filmlere göre belirgin kütle artışları gözlenmiştir. Tezin deneysel sistematiğinde ikinci yaklaşıma göre gerçekleştirilen denemelerde en yüksek kütle birikiminin olduğu LbL filmler $(PAH.IL_{0,8}\text{-}PAA)_5$, $(PAH.BTA\text{-}PAA)_5$ ve $(PAH.IL.BTA\text{-}PAA)_5$ şeklindedir. Bu filmler arasında da her iki korozyon önleyici ajanı içeren $(PAH.IL.BTA\text{-}PAA)_5$ filmi 1266,2±76 ng/cm^2 kütle birikimi gerçekleştirmiştir. Elde edilen $(PAH.IL_{0,8}\text{-}PAA)_5$, $(PAH.BTA\text{-}PAA)_5$ ve $(PAH.IL.BTA\text{-}PAA)_5$ filmlerin QCM-D bulgularının hedeflenen kütle birikim alanı içerisinde bulunması nedeniyle ilgili filmlerin fizikokimyasal ve elektrokimyasal analizlerinin yapılmasına karar verilmiş ve bu kapsamda ilgili PEM yapıları AA2024 destek yüzey üzerine daldırarak kaplama yöntemiyle 50 çift tabaka halinde oluşturulmuştur. İkinci yaklaşım kapsamında oluşturulan antikorozyon ajan yüklü PEM yapısına ait şematik gösterim **Şekil 5.5'te** verilmiştir.



Şekil 5.5: İkinci yaklaşım sonucu elde edilen antikorozyon ajan yüklü PEM yapısına ait şematik gösterim.

5.2. FTIR SONUÇLARI

Tez kapsamında kütlece en yüksek korozyon önleyici ajan birikimini gösteren PEM yapılarındaki IL ve BTA varlığının doğrulanması amacıyla FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Buna göre, (PAH.BTA-PAA), (PAH.$IL_{0,8}$-PAA), (PAH.IL.BTA-PAA) ve (PAH-PAA) LbL filmlerin FTIR spektrumlarının şiddet dışında hemen hemen aynı olması **(Şekil 4.19, 4.20, 4.21)** (PAH.BTA-PAA) PEM yapısındaki IL ve BTA moleküllerinin PAH ve PAA molekülleriyle benzer bölgelerde titreşim vermesi ve olası antikorozyon ajan adsorpsiyonunun görece düşük miktarda olmasına atfedilmiştir. Bu sebeple PEM yapısındaki ajan varlığının tespiti için bir sonraki bölümde açıklanan UV-VIS analizleri gerçekleştirilmiştir.

5.3. UV-VIS SONUÇLARI

Tez kapsamında hazırlanan PEM yapılarından QCM-D analiz sonuçlarına göre sensör yüzeyine kütlece en yüksek adsorpsiyonu sağlayan (PAH.BTA-PAA), (PAH.$IL_{0,8}$-PAA) ve (PAH.BTA.IL-PAA) filmlerindeki IL ve BTA moleküllerinin varlığının tespiti amacıyla UV-VIS analizleri gerçekleştirilmiş olup artan katman sayısına bağlı olarak adsorbans ve transmitans değişimleri incelenmiştir.

5.3.1. (PAH.BTA-PAA) Filmi

(PAH.BTA-PAA) filminde BTA'nın UV-VIS spektroskopisindeki karakteristik absorbans piki 254 nm'de görünmüş olmakla birlikte **(Şekil 4.22 a)** bu durum literatürle desteklenerek BTA'nın yapıdaki varlığı doğrulanmıştır (Castaldo et al., 2020). Çalışma bulgularından katman sayısının artmasına bağlı olarak 254 nm'de BTA'ya atfedilen pikin

absorbans değerinin de lineer olarak arttığı gözlenmektedir (**Şekil 4.22 b**). Bu durum, (PAH.BTA-PAA) filmi içerinde antikorozif ajan olarak bulunan BTA yüklemesinin katman sayısına bağlı olarak lineer olarak artması şeklinde değerlendirilmiştir.

5.3.2. (PAH.$IL_{0,8}$-PAA) Filmi

(PAH.$IL_{0,8}$-PAA) filminde IL'nin UV-VIS spektroskopisindeki karakteristik absorbans piki 210 nm'de görünmüş olmakla birlikte (**Şekil 4.23 a)** bu durum literatürle desteklenerek IL'nin yapıdaki varlığı tespit edilmiştir (Jani, 2014). Çalışma bulgularından katman sayısının artmasına bağlı olarak 210 nm'de IL'ye atfedilen pikin absorbans değerinin de doğrusal olarak arttığı gözlenmektedir (**Şekil 4.23 b**). Bu sonuçlar, (PAH.$IL_{0,8}$-PAA) filmi içerinde antikorozif ajan olarak bulunan IL yüklemesinin katman sayısına bağlı olarak lineer olarak artması şeklinde yorumlanmıştır.

5.3.3. (PAH.IL.BTA-PAA) Filmi

(PAH.IL.BTA-PAA) PEM yapısında BTA ve IL moleküllerinin her ikisinin de karakteristik absorbans piklerinin varlığı 254 ve 210 nm'de görülmektedir (**Şekil 4.24**). Bununla birlikte ilgili filmin absorbans değerlerinin (PAH.BTA-PAA) ve (PAH.$IL_{0,8}$-PAA) filmlerine benzer şekilde katman sayısının artmasına bağlı olarak yükseldiği ancak bu artışın doğrusal olmadığı saptanmıştır (**Şekil 4.25**).

5.4. TEMAS AÇISI SONUÇLARI

Tez kapsamında metal yüzey olarak kullanılan AA2024'ün kaplama yapılmamış, H_3PO_4 ile ön işlem görmüş ve H_3PO_4 ile ön işlem gördükten sonra (PAH.BTA-PAA), (PAH.$IL_{0,8}$-PAA) ve (PAH.BTA.IL-PAA) filmleriyle kaplanmış hallerinin yüzey ıslanabilirliğinin belirlenebilmesi için temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar **Tablo 4.12'de** sunulmuştur. Kaplanmamış AA2024'ün temas açısı değeri yaklaşık 113,2±3,9° olarak ölçülerek hidrofobik özellik sergilediği görülmekle birlikte bununla birlikte, metal yüzeyin H_3PO_4 ile muamelesinin ardından yüzey temas ölçüsünün 15,4±3° olarak ölçülmesi nedeniyle, yüzeyin modifiye edildiği ve tamamen hidrofilik özellik gösterdiği belirlenmiştir. H_3PO_4 çözeltisiyle ön işlemin ardından (PAH.BTA-PAA), (PAH.$IL_{0,8}$-PAA) ve (PAH.BTA.IL-PAA) filmleriyle kaplanan yüzeyin temas açısı değerleri ise sırasıyla 47,3±2,7, 54,8±1, 9 ve 46,0±1,9 olarak ölçülerek filmlerin yüzeyinin hem PEM hem de hidrofilik (su seven) antikorozif ajanlar varlığı nedeniyle su ile ıslanabilir oldukları tespit edilmiştir. Tez kapsamında elde edilen en

yüksek antikorozyon ajan yüklemesinin olduğu üç ürün içerisinde korozyon önleyici olarak BTA kullanılan filmlerde temas açısı değerlerinin daha düşük olduğu ve dolayısıyla suyla ıslanabilirliğinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Buna benzer şekilde hidrofilik oldukları bilinen BTA ve IL'nin birlikte kullanıldığı filmlerde ise temas açısı değerlerinin daha da düştüğü tespit edilmiştir. Suyla oluşturulan temas açısı değerlerinin hazırlanan filmlerin kimyasal yapısına bağlı olarak değerlendirilmesinin yanı sıra hazırlanan film yüzeylerinin morfolojisinin de etkin bir rol oynadığı bilinmektedir (Shirtcliffe, 2008).

5.5. OPTİK MİKROSKOP SONUÇLARI

Tez çalışmasında QCM-D tekniğiyle katman gelişimi incelenerek sensör yüzeyine en yüksek miktarda adsorpsiyon gerçekleştiren (PAH.BTA-PAA), (PAH.$IL_{0,8}$-PAA) ve (PAH.BTA.IL-PAA), daldırarak kaplama yöntemiyle AA2024 yüzeyi üzerinde 50 çift katmanlı filmler oluşturacak şekilde hazırlanmıştır. Hazırlanan PEM'lerin yüzey özelliklerinin incelenmesi amacıyla optik mikroskop analizi yapılmış olup elde edilen sonuçlar **Şekil 4.26'da** sunulmuştur. **Şekil 4.26 a'da** optik mikroskop görüntüsü verilen AA2024 alüminyum alaşımı referans alınarak inceleme yapıldığında her üç PEM yapısı için de metal yüzeyinde kaplamanın meydana geldiği açıkça görülmüş ve bununla birlikte, **Şekil 4.26 b'de**, H_3PO_4 çözeltisiyle ön işlem görmüş metal yüzeyinde de benzer şekilde oldukça ince bir katman gözlenmiştir. Aynı büyütme boyutunda optik mikroskop incelemeleri yapılmış olmasına rağmen PEM görüntülerinin birbirinden farklı olduğu ve aynı PE çiftlerini barındıran filmlerde yapıdaki inhibitör farklılıklarının bu duruma neden olduğu düşünülmüştür. **Şekil 4.26 c'**de (PAH.BTA-PAA)$_{50}$ filminde görülen tanecikli yapının BTA çözeltisinden ileri geldiği, **Şekil 4.26 d'de** sunulan (PAH.$IL_{0,8}$-PAA)$_{50}$ filminde gözlenen ipliksi yapının ise PE çiftleri ve IL arasında oluşan kompleks yapıdan kaynaklandığı sonucuna ulaşılmıştır. **Şekil 4.26 e'de** sunulan (PAH.BTA.IL-PAA)$_{50}$ filminde bu ipliksi yapının gözlenmemesi ise film içerisindeki IL miktarının (PAH.$IL_{0,8}$-PAA)$_{50}$ filmine kıyasla oldukça düşük oranda olmasına atfedilmiştir.

5.6. OCP SONUÇLARI

Tez kapsamında oluşturulan PEM yapılarının elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi amacıyla ilk olarak kütlece %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde AA2024 ve (PAH.BTA-PAA)$_{50}$, (PAH.$IL_{0,8}$-PAA)$_{50}$, (PAH.BTA.IL-PAA)$_{50}$ filmleriyle kaplanmış AA2024 numunelere OCP analizi yapılmıştır. Elde edilen verilere göre en yüksek potansiyelin

$(PAH.BTA.IL\text{-}PAA)_{50}$ filmiyle kaplanmış AA2024 numunesinde, en düşük potansiyelin ise AA2024 numunesinde görüldüğü tespit edilmiştir (**Şekil 4.27**). Böylece, başta $(PAH.BTA.IL\text{-}PAA)_{\mathbf{50}}$ olmak üzere, oluşturulan ince film kaplamaların AA2024 yüzeyi üzerinde korozyona karşı koruyucu bir etki sergilediği anlaşılmıştır. $(PAH.BTA.IL\text{-}PAA)_{\mathbf{50}}$ filminde görülen etkili korozyon korumasının IL ve BTA moleküllerinin birbiriyle olan sinerjik etkileri nedeniyle meydana geldiği anlaşılmış ve bu durum literatürle desteklenmiştir (Ma et al., 2023).

5.7. TAFEL SONUÇLARI

Kaplama yapılmamış AA2024 ve $(PAH.BTA\text{-}PAA)_{50}$, $(PAH.IL_{0,8}\text{-}PAA)_{50}$, $(PAH.BTA.IL\text{-}PAA)_{50}$ filmleriyle kaplanmış AA2024 numunelerine ait Tafel verileri incelendiğinde (**Tablo 4.13**); $(PAH.BTA\text{-}PAA)_{50}$, $(PAH.IL_{0,8}\text{-}PAA)_{50}$ ve $(PAH.BTA.IL\text{-}PAA)_{50}$ filmlerinde gözlenen korozyon hızlarının AA2024 numunesine göre sırasıyla yaklaşık 3, 2 ve 10 kat düşük olması bu filmlerin AA2024 alüminyum alaşımı üzerinde korozyon koruması sağladığını göstermiştir. Bununla birlikte, en iyi korozyon direnci gösteren $(PAH.BTA.IL\text{-}PAA)_{50}$ filmin yüksek performansı IL ve BTA moleküllerinin birbiriyle olan sinerjik etkilerine atfedilmiş olup bu durum literatürle desteklenmiştir (Ma et al., 2023). Benzer şekilde, kaplama yapılmamış AA2024 numunesi incelendiğinde korozyon akım yoğunluğu (I_{corr}) değerinin diğer numunelere kıyasla daha yüksek (30,7 $\mu A/cm^2$), korozyon potansiyelinin (E_{corr}) ise daha negatif olduğu (-0,77 V_{SCE}) görülmüş olup $(PAH.BTA.IL\text{-}PAA)_{50}$ filminde daha düşük I_{corr} (4,17 $\mu A/cm^2$) ve daha yüksek E_{corr} değerleri (-0,72 V_{SCE}) bulunmuştur. Bu sonuç $(PAH.BTA.IL\text{-}PAA)_{50}$ filmin AA2024 alaşımı üzerindeki korozyon koruma etkisini destekler niteliktedir. Tez kapsamında en iyi performansı gösteren $(PAH.BTA.IL\text{-}PAA)_{50}$ filmin AA2024 numunesine göre I_{corr} değerinde gözlenen yaklaşık 7,5 katlık azalma Li ve diğ. gerçekleştirdikleri BTA türevi antikorozyon ajan ve çeşitli polielektrolit çiftlerini içeren mikrokapsüllerden oluşan silan kaplama ve referans silan kaplamanın I_{corr} değerlerinde raporlanan yaklaşık 5 katlık azalmayla karşılaştırıldığında tez kapsamında oluşturulan PEM yapısının oldukça ümit verici sonuçlar sağladığı şeklinde değerlendirilmiştir (Li et al., 2023).

5.8. POTANSİYODİNAMİK POLARİZASYON SONUÇLARI

Kaplama yapılmamış AA2024 ve $(PAH.BTA\text{-}PAA)_{50}$, $(PAH.IL_{0,8}\text{-}PAA)_{50}$, $(PAH.BTA.IL\text{-}PAA)_{50}$ filmleriyle kaplanmış AA2024 numunelerine ait Potansiyodinamik Polarizasyon eğrileri incelendiğinde (**Şekil 4.29)**; tüm numunelerde pasivasyon gözlenmekle birlikte, AA2024'te gerçekleşen pasivasyonunun diğer numunelere göre oldukça düşük düzeyde olduğu gözlenmiştir. Bununla birlikte, $(PAH.BTA.IL\text{-}PAA)_{50}$ filmin pasivasyon katmanının diğer numunelere nispeten daha yüksek potansiyellerde oluşarak bozunduğu anlaşılmıştır. Benzer şekilde, $(PAH.BTA\text{-}PAA)_{50}$ ve $(PAH.IL_{0,8}\text{-}PAA)_{50}$ filmlerinin pasivasyon katman oluşumlarının birbirlerine yakın potansiyellerde başladığı fakat $(PAH.BTA\text{-}PAA)_{50}$ filmin pasivasyon katmanının $(PAH.IL_{0,8}\text{-}PAA)_{50}$ filmin pasivasyon katmanına kıyasla daha yüksek potansiyellere kadar varlığını koruduğu görülmüştür.

5.9. EIS SONUÇLARI

Yapılan EIS çalışmaları sonucunda, $(PAH.BTA.IL\text{-}PAA)_{50}$ filmiyle kaplanmış AA2024 numunesinin diğer numunelere göre en büyük yarıçaplı daireyi oluşturarak yaklaşık 689 $\Omega.cm^2$'lik yüksek direnç (R_2) gösterdiği tespit edilmiştir. Diğer filmlerde, $(PAH.BTA\text{-}PAA)_{50}$ filmi $(PAH.IL_{0,8}\text{-}PAA)_{50}$ filmine kıyasla daha büyük yarıçaplı kapasitif yarım daire oluşturarak daha etkin bir korozyon koruması sergilemesine karşın $(PAH.BTA.IL\text{-}PAA)_{50}$ filmiyle karşılaştırıldığında korozyon korumasının daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Kaplama yapılmamış AA2024'ün ise diğer numunelere kıyasla en küçük çaplı kapasitif daireye sahip olduğu, diğer bir ifadeyle korozyon direncinin beklenildiği üzere üstün olmadığı Şekil **4.30'da** gösterilmiştir. Dolayısıyla, $(PAH.BTA\text{-}PAA)_{50}$, $(PAH.IL_{0,8}\text{-}PAA)_{50}$, ve $(PAH.BTA.IL\text{-}PAA)_{50}$ film kaplı AA2024 numunelerinin her birinin AA2024 destek yüzeyi üzerinde korozyon direnci sağlayan koruyucu bir katman oluşturduğu ve en etkin koruma davranışını $(PAH.BTA.IL\text{-}PAA)_{50}$ filmiyle kaplanmış AA2024 numunesinin gösterdiği anlaşılmış olup IL ve BTA'nın çeşitli metal ve alaşımları üzerindeki antikorozyon etkileri literatürle desteklenmiştir (Bi et al., 2024; Pourghasemi Hanza et al., 2016).

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Son yıllarda, petrokimya, deniz, havacılık ve otomotiv endüstrilerinin hızla gelişmesiyle birlikte korozyonun neden olduğu ekonomik kayıplar giderek daha kritik bir hal almaktadır. Özellikle bu sektörlerde metal ve metal alaşımlarının korozyonu, yapısal bütünlüğü tehdit ederek uzun vadeli maliyet artışlarına ve güvenlik zafiyetlerine neden olmaktadır. Bu sebeple, korozyonun etkilerini azaltmak ve metal yüzeylerin korunması için yenilikçi çözümler aranmaktadır. Günümüzde LbL çok katmanlı fonksiyonel filmlerin kullanımı, metal yüzeylerde korozyonun neden olduğu zararları azaltma potansiyeline sahip etkili bir yöntem olarak dikkat çekmektedir. Bununla birlikte, LbL tekniğinde ince film gelişimi son yıllarda yenilikçi bir yaklaşım olarak öne çıkan Kuvars Kristal Mikroterazi Disipasyon (QCM-D) tekniği kullanılarak takip edilebilmektedir. Bu tez çalışmasında, kimyasal korozyon direncine sahip çok katmanlı filmlerin daha önce literatürde gerçekleştirilmemiş iki farklı yaklaşım uygulanarak hazırlanması kapsamında QCM-D analiziyle katman gelişimlerinin ve viskoelastik özelliklerinin takibi gerçekleştirilmiştir.

Tez kapsamında antikorozyon ajanların polielektrolit çok katmanlar (PEM) içerisine entegre edilmesi amacıyla iki yaklaşım benimsenmiş olmakla birlikte uygulanan bu yaklaşımlar temel olarak antikorozyon ajanlarının yüklenmesine bağlı farklılıklar içermektedir. Bu bağlamda, QCM-D çalışmaları kapsamında, birinci yaklaşımda uygulanan antikorozyon ajanının elde edilen PEM yapısı üzerinden geçirilmesiyle düşük miktarlarda da olsa ilave kütle birikiminin olduğu ancak yıkama sonrası söz konusu bu ağırlık artışının ortadan kalktığı tespit edilmiştir. Birinci yaklaşıma göre $(PAH\text{-}PSS)_5$-BTA filmi dışında antikorozyon ajanın PEM yüzeyinden geçirilmesi durumunda kütle birikiminin olmadığı hatta $(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5$'ten IL (iyonik sıvı) geçirilmesi durumunda %11,5'e varan kütle kaybı olduğu saptanmıştır. Bu durum, birinci yaklaşımda IL'nin yüklenmekten daha ziyade çok tabaka bozunumuna neden olduğu şeklinde değerlendirilmiştir. Birinci yaklaşımda kütle kazanımının olduğu tek ürün $(PAH\text{-}PSS)_5$-BTA olsa da buradaki birikim miktarının son derece düşük olması nedeniyle birinci yaklaşımın revize edilmesi gerekliliği sonucuna ulaşılmıştır.

İkinci yaklaşımda antikorozyon ajan olarak kullanılan IL ve BTA'nın asidik koşullarda pozitif yüklü olması nedeniyle katyonik polielektrolit (PE) çözeltisine eklenerek negatif yüklü

PE'ye karşı kullanılmış ve PEM yapısına entegrasyonu sağlanmaya çalışılmıştır. Bu yaklaşımda gerek IL gerek BTA gerekse de IL ve BTA'nın birlikte kullanıldığı çok katmanlı orijinal filmlere göre belirgin kütle artışları gözlenmiştir. İkinci yaklaşıma göre gerçekleştirilen denemelerde en yüksek kütle birikiminin olduğu LbL filmler $(PAH.IL_{0,8}\text{-}PAA)_5$, $(PAH.BTA\text{-}PAA)_5$ ve $(PAH.IL.BTA\text{-}PAA)_5$ şeklinde olmakla birlikte bu filmler arasında her iki korozyon önleyici ajanı içeren $(PAH.IL.BTA\text{-}PAA)_5$ filmin diğer filmlere göre daha yüksek kütle birikimine sahip olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle, $(PAH.IL_{0,8}\text{-}PAA)_5$, $(PAH.BTA\text{-}PAA)_5$ ve $(PAH.IL.BTA\text{-}PAA)_5$ filmlerinin fizikokimyasal ve elektrokimyasal analizlerinin yapılmasına karar verilmiş ve bu kapsamda ilgili PEM yapıları AA2024 destek yüzey üzerine daldırarak kaplama yöntemiyle 50 çift tabaka halinde hazırlanmıştır. Elde edilen PEM kaplı AA2024 destek yüzeylerindeki antikorozyon ajan varlığı UV-VIS analizi ile tespit edilmiş olup; Açık Devre Potansiyeli (OCP), Tafel, Potansiyodinamik Polarizasyon ve Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) analizleriyle elektrokimyasal korozyon analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlardan $(PAH.IL_{0,8}\text{-}PAA)_5$, $(PAH.BTA\text{-}PAA)_5$ ve $(PAH.IL.BTA\text{-}PAA)_5$ filmlerin AA2024 destek yüzeyine korozyon dayanımı sağladığı belirlenirken $(PAH.IL.BTA\text{-}PAA)_5$ PEM yapısının ilgili filmler arasında en iyi korozyon koruma davranışı gösterdiği tespit edilmiştir.

Sonuç olarak, modern, hassas ve kontrol edilebilen özellikleriyle öne çıkan LbL yapılı filmlerin biyomedikal, enerji, ayırma prosesleri gibi geniş bir kullanım alanına sahip olmasının getirdiği avantajların endüstriyel açıdan önemli korozyon önleme uygulamalarında kullanılabilirliğinin gösterilmesinin hedeflendiği bu tezde, elde edilen sonuçlar oldukça ümit verici olup ticari AA2024 alaşımının korozyon özelliklerinin ve korozyon direncinin belirgin oranda geliştirilmesi sağlanmıştır. Bu çalışmada elde edilen kazanımların kontrol edilebilir LbL yapısının çeşitlendirilmesiyle (katman sayısı, polielektrolit türü, antikorozyon ajanı, pH vb.) daha da geliştirilebileceği düşünülmekle birlikte kaplama koşullarının detaylı bir şekilde araştırılması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

15489-1:2016, I. (2016). Online Browsing Platform (OBP) Search Sign in. 2013, 15489.

Abegunde, O. O., Akinlabi, E. T., Oladijo, O. P., Akinlabi, S., & Ude, A. U. (2019). Overview of thin film deposition techniques. AIMS Materials Science, 6(2), 174–199. https://doi.org/10.3934/MATERSCI.2019.2.174

Abu-Thabit, N. Y., & Makhlouf, A. S. H. (2019a). Fundamental of smart coatings and thin films: Synthesis, deposition methods, and industrial applications. In Advances in Smart Coatings and Thin Films for Future Industrial and Biomedical Engineering Applications. Elsevier Inc. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-849870-5.00001-X

Abu-Thabit, N. Y., & Makhlouf, A. S. H. (2019b). Fundamental of smart coatings and thin films: Synthesis, deposition methods, and industrial applications. In Advances in Smart Coatings and Thin Films for Future Industrial and Biomedical Engineering Applications. Elsevier Inc. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-849870-5.00001-X

Acar, S., Hacer Yeşim, C., Konyali, E., Ergün, A., & DeliGöz, H. (2020). A comparative study on the monovalent and divalent cation separation of polymeric films and membranes from salt solutions under diffusion-dialysis. Turkish Journal of Chemistry, 44(4), 1134–1147. https://doi.org/10.3906/KIM-2004-26

Andreeva, D. V., & Skorb, E. V. (2014). Multi-layer smart coatings for corrosion protection of aluminium alloys and steel. Handbook of Smart Coatings for Materials Protection, 307–327. https://doi.org/10.1533/9780857096883.2.307

Ariga, K., Yamauchi, Y., Mori, T., & Hill, J. P. (2013). 25th Anniversary article: What can be done with the langmuir-blodgett method? Recent developments and its critical role in materials science. Advanced Materials, 25(45), 6477–6512. https://doi.org/10.1002/adma.201302283

Arslan, M., Dönmez, G., Ergün, A., Okutan, M., Albayrak Arı, G., & Deligöz, H. (2020). Preparation, Characterization, and Separation Performances of Novel Surface Modified LbL Composite Membranes from Polyelectrolyte Blends and MWCNT. Polymer Engineering and Science, 60(2), 341–351. https://doi.org/10.1002/pen.25289

Baisnab, D. K., Mukherjee, S., & Das, S. (2021). A short review on inorganic thin films from device perspective. In Chemical Solution Synthesis for Materials Design and Thin Film Device Applications (Issue or III). Elsevier Inc. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819718-9.00007-8

Barman, B., & Banjare, M. K. (2023). Deep understanding of corrosion inhibition mechanism based on first-principle calculations. In Computational Modelling and Simulations for Designing of Corrosion Inhibitors: Fundamentals and Realistic Applications. INC. https://doi.org/10.1016/B978-0-323-95161-6.00017-5

Barroso, G., Li, Q., Bordia, R. K., & Motz, G. (2019). Polymeric and ceramic silicon-based coatings-a review. Journal of Materials Chemistry A, 7(5), 1936–1963. https://doi.org/10.1039/c8ta09054h

Bi, J., Li, J., Wang, H., Wang, J., Lu, G., Huang, J., Zhao, C., & Liu, S. (2024). Corrosion Protection of Q235 Steel Using Epoxy Coatings Based on Polyaniline Loaded with Benzotriazole. Coatings, 14(4), 456. https://doi.org/10.3390/coatings14040456

Borisova, D., Akçakayiran, D., Schenderlein, M., Möhwald, H., & Shchukin, D. G. (2013). Nanocontainer-based anticorrosive coatings: Effect of the container size on the self-healing performance. Advanced Functional Materials, 23(30), 3799–3812. https://doi.org/10.1002/adfm.201203715

Burhan Mohamed, K., Ghaderi, S., Hallaj, R., & Hassanzadeh, A. (2023). Langmuir–Blodgett films of magnetic nanowires. Materials Science and Engineering: B, 296(November 2022). https://doi.org/10.1016/j.mseb.2023.116649

Castaldo, R., de Luna, M. S., Siviello, C., Gentile, G., Lavorgna, M., Amendola, E., & Cocca, M. (2020). On the acid-responsive release of benzotriazole from engineered mesoporous silica nanoparticles for corrosion protection of metal surfaces. Journal of Cultural Heritage, 44(February), 317–324. https://doi.org/10.1016/j.culher.2020.01.016

Cengiz, H. Y., Konyali, E., Müftüler, A., & Deligöz, H. (2023). Investigating the effect of weak polyelectrolytes on the chemical stability and swelling recovery of multilayered coatings. Progress in Organic Coatings, 183(March). https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2023.107775

Chilingar, G. V., Mourhatch, R., & Al-Qahtani, G. D. (2008). Types of Corrosion. The Fundamentals of Corrosion and Scaling for Petroleum & Environmental Engineers, 35–48. https://doi.org/10.1016/b978-1-933762-30-2.50008-2

Clark, S. L., & Hammond, P. T. (1998). Engineering the microfabrication of layer-by-layer thin films. Advanced Materials, 10(18), 1515–1519. https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199812)10:18<1515::AID-ADMA1515>3.0.CO;2-E

Consequences, T. (2022). Part I: General Aspects of Corrosion, Corrosion Control, and Corrosion Prevention. Corrosion Atlas Case Studies, xxv–xlii. https://doi.org/10.1016/b978-0-323-85849-6.02002-3

Crowell, J. E. (2003). Chemical methods of thin film deposition: Chemical vapor deposition, atomic layer deposition, and related technologies. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 21(5), S88–S95. https://doi.org/10.1116/1.1600451

Cui, M., Njoku, D. I., Li, B., Yang, L., Wang, Z., Hou, B., & Li, Y. (2021). Corrosion protection of Aluminium Alloy 2024 through an epoxy coating embedded with smart microcapsules: The responses of smart microcapsules to corrosive entities. Corrosion Communications, 1(2021), 1–9. https://doi.org/10.1016/j.corcom.2021.06.001

Damage, C. (2022). Part II: Corrosion Topics. Corrosion Atlas Case Studies, 4, xliii–lxviii. https://doi.org/10.1016/b978-0-323-85849-6.02003-5

Deligöz, H., & Tieke, B. (2014). QCM-D study of layer-by-layer assembly of polyelectrolyte blend films and their drug loading-release behavior. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 441, 725–736. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.10.033

Deniz, M., & Deligöz, H. (2019). Flexible self-assembled polyelectrolyte thin films based on conjugated polymer: Quartz cristal microbalance dissipation (QCM-D) and cyclic voltammetry analysis. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 563(December 2018), 206–216. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.12.014

Deokate, R. (2023). Spin coating/doctor-blading/self-assembly of metal oxide nanostructures. In Solution Methods for Metal Oxide Nanostructures (First Edit). Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824353-4.00015-4

Fang, C., Yoon, I., Hubble, D., Tran, T. N., Kostecki, R., & Liu, G. (2022). Recent Applications of Langmuir–Blodgett Technique in Battery Research. ACS Applied Materials and Interfaces, 14(2), 2431–2439. https://doi.org/10.1021/acsami.1c19064

Feng, Y., & Cheng, Y. F. (2017). An intelligent coating doped with inhibitor-encapsulated nanocontainers for corrosion protection of pipeline steel. Chemical Engineering Journal, 315, 537–551. https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.01.064

Gadioli, A. O., Souza, L. M. de, Pereira, E. C., Monteiro, S. N., & Azevedo, A. R. G. (2024). Imidazolium-based ionic liquids as corrosion inhibitors for stainless steel in different corrosive media: An overview. Journal of Materials Research and Technology, 29(October 2023), 803–823. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2024.01.066

Ganguly, S., & Margel, S. (2023). Introduction to coatings and surface preparation. In Polymer-Based Nanoscale Materials for Surface Coatings. Elsevier Inc. https://doi.org/10.1016/B978-0-32-390778-1.00008-6

Gharbi, O., Ogle, K., & Han, J. (2024). On the chemistry of conversion coatings. Encyclopedia of Solid-Liquid Interfaces, 3, 532–546. https://doi.org/10.1016/b978-0-323-85669-0.00091-x

Ghouse, S. M., & Pugazhenthi, I. (2023). Development of titanium dioxides for anticorrosive coatings for corrosion protection. In Smart Anticorrosive Materials: Trends and Opportunities. INC. https://doi.org/10.1016/B978-0-323-95158-6.00028-X

Grigoriev, D., Akcakayiran, D., Schenderlein, M., & Shchukin, D. (2014). Protective organic coatings with anticorrosive and other feedback-active features: Microand nanocontainers-based approach. Corrosion, 70(5), 446–463. https://doi.org/10.5006/0976

Grumezescu, V., & Negut, I. (2019). Nanocoatings and thin films. In Materials for Biomedical Engineering: Inorganic Micro- and Nanostructures. Elsevier Inc. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102814-8.00016-0

Hamdy Makhlouf, A. S., & Prado, J. (2020). Recent developments in smart coatings for steel alloys, their impact in the steel industry, and applications. In Advances In Smart Coatings And Thin Films For Future Industrial and Biomedical Engineering Applications. Elsevier Inc. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-849870-5.00017-3

Han, D., Li, G., Wang, J., Zheng, T., Peng, L., Li, L., & Jiao, T. (2023). Self-assembled composite Langmuir-Blodgett films of carbon nanotubes: An approach to enhance surface-enhanced Raman scattering and photoelectric performance. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 676(PA), 132182. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.132182

Höök, F., & Kasemo, B. (2007). The QCM-D Technique for Probing Biomacromolecular Recognition Reactions. Piezoelectric Sensors, July 2006, 425–447. https://doi.org/10.1007/978-3-540-36568-6_12

Hosseini, M. G., & Aboutalebi, K. (2018). Improving the anticorrosive performance of epoxy coatings by embedding various percentages of unmodified and imidazole modified CeO2 nanoparticles. Progress in Organic Coatings, 122, 56–63. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.05.006

Hussain, C. M., Verma, C., Aslam, J., Aslam, R., & Zehra, S. (2023). Metals and alloys susceptible for corrosion. Handbook of Corrosion Engineering, 2, 157–167. https://doi.org/10.1016/b978-0-323-95185-2.00013-7

Hussain, S. A., Dey, B., Bhattacharjee, D., & Mehta, N. (2018). Unique supramolecular assembly through Langmuir – Blodgett (LB) technique. Heliyon, 4(12), e01038. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2018.e01038

Jamison, A. C., Chinwangso, P., & Lee, T. R. (2011). Self-Assembled Monolayers: The Development of Functional Nanoscale Films. In Functional Polymer Films (Vol. 1). https://doi.org/10.1002/9783527638482.ch5

Jani, K. (2014). Photosensitized Reaction of Imidazole. Chem. Pharm. Sc, 4(1), 34–46. www.sadgurupublications.com

Jebali, S., Vayer, M., Belal, K., Mahut, F., & Sinturel, C. (2024). Dip-coating deposition of nanocomposite thin films based on water-soluble polymer and silica nanoparticles. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 680(February 2023). https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.132688

Jin, J., Yin, H., Shi, N., Luo, H., Li, X., & Li, H. (2024). Efficient self-healing coatings embedded with polydopamine modified BTA@DMSNs for corrosion protection. Progress in Organic Coatings, 191(January), 108426. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2024.108426

Joseph, N., Ahmadiannamini, P., Hoogenboom, R., & Vankelecom, I. F. J. (2014). Layer-by-layer preparation of polyelectrolyte multilayer membranes for separation. Polymer Chemistry, 5(6), 1817–1831. https://doi.org/10.1039/c3py01262j

Kamburova, K., Milkova, V., & Radeva, T. (2014). Polyelectrolyte coatings on hematite nanoparticles impregnated with corrosion inhibitor benzotriazole. Colloids and

Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 462, 237–243. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.09.0

Kannan, P., Karthikeyan, J., Murugan, P., Rao, T. S., & Rajendran, N. (2016). Corrosion Inhibition effect of novel methyl benzimidazolium Ionic liquid for carbon steel in HCl medium. Journal of Molecular Liquids, 221, 368–380. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.04.130

Kashyap, A., Singh, N. K., Soni, M., & Soni, A. (2021). Deposition of thin films by chemical solution-assisted technes. In Chemical Solution Synthesis for Materials Design and Thin Film Device Applications. Elsevier Inc. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819718-9.00014-5

Kausar, A. (2021). Anti-corrosion coatings derived from conducting polymeric nanocomposites. Conducting Polymer-Based Nanocomposites, 185–209. https://doi.org/10.1016/b978-0-12-822463-2.00010-5

Kobzar, Y. L., & Fatyeyeva, K. (2021). Ionic liquids as green and sustainable steel corrosion inhibitors: Recent developments. Chemical Engineering Journal, 425(June), 131480. https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131480

Kolawole, F. O., Kolawole, S. K., Owa, F. A., Adebayo, A. O., Ajibola, O. O., & Hassan, S. B. (2023). Green nanomaterials and their anticorrosive properties. In Smart Anticorrosive Materials: Trends and Opportunities. INC. https://doi.org/10.1016/B978-0-323-95158-6.00022-9

Konyalı, E. (2021). Fonksiyonel İnce Filmlerin Kimyasal Kararlılığının Qcm-D Tekniği İle İncelenmesi.

Konyalı, E., Cengiz, H. Y., Müftüler, A., & Deligöz, H. (2023). Monitoring the salt stability and solvent swelling behavior of PAH-based polyelectrolyte multilayers by quartz crystal microbalance with dissipation. Polymer Engineering and Science, March, 1–15. https://doi.org/10.1002/pen.26447

Li, Y., Jiang, J., & Han, S. (2023). Preparation of intelligent corrosion resistant coatings based on pH-responsive silica nanocontainers. Microporous and Mesoporous Materials, 349(September 2022), 112418. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.112418

Loh, K. J., Kim, J., Lynch, J. P., Kam, N. W. S., & Kotov, N. A. (2007). Multifunctional layer-by-layer carbon nanotube-polyelectrolyte thin films for strain and

corrosion sensing. Smart Materials and Structures, 16(2), 429–438. https://doi.org/10.1088/0964-1726/16/2/022

Lu, P., & Ding, B. (2009). Nano-modification of textile surfaces using layeby-layer deposition methods. Surface Modification of Textiles, 214–237. https://doi.org/10.1533/9781845696689.214

Ma, X. Z., Cai, G. Y., Cao, X. K., Zhang, X. X., Meng, L. D., & Dong, Z. H. (2023). Synergistic inhibition of azoles compounds on chloride-induced atmospheric corrosion of copper: Experimental and theoretical characterization. Corrosion Science, 218(April), 111161. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2023.111161

Market, T., & Electronics, M. (2009). Deposition Technologies: An Overview. In Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings: Science, Applications and Technology (Third Edit). Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-2031-3.00001-6

Mavukkandy, M. O., McBride, S. A., Warsinger, D. M., Dizge, N., Hasan, S. W., & Arafat, H. A. (2020). Thin film deposition techniques for polymeric membranes– A review. Journal of Membrane Science, 610(February), 118258. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118258

Miyazaki, C. M., Shimizu, F. M., & Ferreira, M. (2022). Layer-by-layer nanostructured films for electrochemical sensors fabrication. In Functionalized Nanomaterial-Based Electrochemical Sensors: Principles, Fabrication Methods, and Applications. Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823788-5.00006-5

Mohamed, A. H., Noorhisham, N. A., Bakar, K., Yahaya, N., Mohamad, S., Kamaruzaman, S., & Osman, H. (2022). Synthesis of imidazolium-based poly(ionic liquids) with diverse substituents and their applications in dispersive solid-phase extraction. In Microchemical Journal (Vol. 178). Elsevier Inc. https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107363

Mutlu, I. (2016). Synthesis and characterization of Ti-Co alloy foam for biomedical applications. Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition), 26(1), 126–137. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)64028-6

Novák, P. (2010). Anodic protection. Shreir's Corrosion, 2857–2889. https://doi.org/10.1016/B978-044452787-5.00158-X

Oliveira, R. F. De, Barros, A. De, & Ferreira, M. (n.d.). 4 - Nanostructured Films: Langmuir–Blodgett (LB) and Layer-by-Layer (LbL) Techniques. In Nanostructures. Elsevier Inc. https://doi.org/10.1016/B978-0-323-49782-4/00004-8

ÖZER, N. (2021). YAPI MALZEMELERİNDE KOROZYON VE KOROZYONDAN KORUNMA YÖNTEMLERİ. Uludağ University Journal of The Faculty of Engineering, 1159–1178. https://doi.org/10.17482/uumfd.796947

Popova, K., & Prošek, T. (2022a). Corrosion Monitoring in Atmospheric Conditions: A Review. In Metals (Vol. 12, Issue 2). MDPI. https://doi.org/10.3390/met12020171

Popova, K., & Prošek, T. (2022b). Corrosion Monitoring in Atmospheri Conditions: A Review. In Metals (Vol. 12, Issue 2). MDPI. https://doi.org/10.3390/met12020171

Pourghasemi Hanza, A., Naderi, R., Kowsari, E., & Sayebani, M. (2016). Corrosion behavior of mild steel in H2SO4 solution with 1,4-di [1'-methylene-3'-methyl imidazolium bromide]-benzene as an ionic liquid. Corrosion Science, 107, 96–106. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.02.023

Quinn, A., Such, G. K., Quinn, J. F., & Caruso, F. (2008). Polyelectrolyte blend multilayers: A versatile route to engineering interfaces and films. Advanced Functional Materials, 18(1), 17–26. https://doi.org/10.1002/adfm.200700472

Recloux, I., Andreatta, F., Druart, M. E., Coelho, L. B., Cepek, C., Cossement, D., Fedrizzi, L., & Olivier, M. G. (2018). Stability of benzotriazole-based films against AA2024 aluminium alloy corrosion process in neutral chloride electrolyte. Journal of Alloys and Compounds, 735, 2512–2522. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.346

Recloux, I., Mouanga, M., Druart, M. E., Paint, Y., & Olivier, M. G. (2015). Silica mesoporous thin films as containers for benzotriazole for corrosion protection of 2024 aluminium alloys. Applied Surface Science, 346(2015), 124–133. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.03.191

Ren, Z. (2023). Spin-coating. In Solution-Processed Organic Light-Emitting Devices. LTD. https://doi.org/10.1016/B978-0-323-95146-3.00016-1

Revie, R. W., & Uhlig, H. H. (n.d.-a). CORROSION AND CORROSION CONTROL An Introduction to Corrosion Science and Engineering FOURTH EDITION.

Revie, R. W., & Uhlig, H. H. (n.d.-b). CORROSION AND CORROSION CONTROL An Introduction to Corrosion Science and Engineering FOURTH EDITION.

Sabet Bokati, K., & Dehghanian, C. (2018). Adsorption behavior of 1H-benzotriazole corrosion inhibitor on aluminum alloy 1050, mild steel and copper in artificial seawater. Journal of Environmental Chemical Engineering, 6(2), 1613–1624. https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.02.015

Schlenoff, J. B., Dubas, S. T., & Farhat, T. (2000). Sprayed polyelectrolyte multilayers. Langmuir, 16(26), 9968–9969. https://doi.org/10.1021/la001312i

Schoeler, B., Kumaraswamy, G., & Caruso, F. (2002). Investigation of the influence of polyelectrolyte charge density on the growth of multilayer thin films prepared by the layer-by-layer technique. Macromolecules, 35(3), 889–897. https://doi.org/10.1021/ma011349p

Schwartz, D. K. (1997). Langmuir-Blodgett film structure. Surface Science Reports, 27(7–8), 245–334. https://doi.org/10.1016/s0167-5729(97)00003-4

Sethi, J., Afrin, S., & Karim, Z. (2020). Smart polymer coatings for protection from corrosion. In Smart Polymer Nanocomposites: Biomedical and Environmental Applications. Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819961-9.00015-3

Sethuraman, M. G., & Raja, P. B. (2005). Corrosion inhibition of mild steel by Datura metel in acidic medium. Pigment and Resin Technology, 34(6), 327–331. https://doi.org/10.1108/03699420510630345

Shchukin, D. G., Zheludkevich, M., Yasakau, K., Lamaka, S., Ferreira, M. G. S., & Möhwald, H. (2006). Layer-by-layer assembled nanocontainers for self-healing corrosion protection. Advanced Materials, 18(13), 1672–1678. https://doi.org/10.1002/adma.200502053

Shirtcliffe, N. (2008). Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces. By H. Y. Erbil. In ChemPhysChem (Vol. 9, Issue 4). https://doi.org/10.1002/cphc.200700726

Singh, R. (2014). Corrosion Principles and Types of Corrosion. Corrosion Control for Offshore Structures, 7–40. https://doi.org/10.1016/b978-0-12-404615-3.00002-4

Singh, R. S. (2022). Langmuir and Langmuir–Blodgett films of aromatic amphiphiles. Soft Materials, 20(1), 57–98. https://doi.org/10.1080/1539445X.2021.1922443

Sonawane, S. H., Bhanvase, B. A., Jamali, A. A., Dubey, S. K., Kale, S. S., Pinjari, D. V., Kulkarni, R. D., Gogate, P. R., & Pandit, A. B. (2012). Improved active anticorrosion coatings using layer-by-layer assembled ZnO nanocontainers with benzotriazole. Chemical Engineering Journal, 189–190, 464–472. https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.02.076

Song, S., Liu, H., Guo, X., & Hu, N. (2009). Comparative electrochemical study of myoglobin loaded in different polyelectrolyte layer-by-layer films assembled by spin-coating. Electrochimica Acta, 54(24), 5851–5857. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.05.042

Sönmezoğlu, S., Koç, M., Akin, S., Üniversitesi, K. M., Özdağ, K., Fakültesi, F., & Bölümü, F. (2012). İnce film üretim teknikleri Thin film production techniques. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 28, 389–401.

Sørensen, P. A., Kiil, S., Dam-Johansen, K., & Weinell, C. E. (2009). Anticorrosive coatings: A review. Journal of Coatings Technology and Research, 6(2), 135–176. https://doi.org/10.1007/s11998-008-9144-2

Syed, J. A., Tang, S., Lu, H., & Meng, X. (2015). Smart PDDA/PAA multilayer coatings with enhanced stimuli responsive self-healing and anti-corrosion ability. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 476, 48–56. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.03.021

Taketa, T. B., Bataglioli, R. A., Rocha Neto, J. B. M., de Carvalho, B. G., de la Torre, L. G., & Beppu, M. M. (2020). Fundamentals and biomedical applications of biopolymer-based layer-by-layer films. Biopolymer Membranes and Films: Health, Food, Environment, and Energy Applications, 219–242. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818134-8.00009-2

Teixeira, M. A., Murthy, N. S., Ferreira, D. P., & Felgueiras, H. P. (2024). Comparison of the adsorption of linear and cyclic antimicrobial peptides onto cellulosic compounds-reinforced poly(vinyl alcohol) films using QCM-D. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 687(February), 133490. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.133490

Thomas, D., R, R., Philip, E., Sindhu, R., Ulaeto, S. B., Pugazhendhi, A., & Awasthi, M. K. (2022). Developments in smart organic coatings for anticorrosion

applications: a review. Biomass Conversion and Biorefinery, 12(10), 4683–4699. https://doi.org/10.1007/s13399-022-02363-x

Tomar, R., & Singh, N. B. (2023). Inorganic-inorganic mixed nanocomposites as anticorrosive coatings. In Smart Anticorrosive Materials: Trends and Opportunities (Issue 3). INC. https://doi.org/10.1016/B978-0-323-95158-6.00011-4

Trentin, A., Samiee, R., Pakseresht, A. H., Duran, A., Castro, Y., & Galusek, D. (2023). Influence of pre-treatments on adhesion, barrier and mechanical properties of epoxy coatings: A comparison between steel, AA7075 and AA2024. Applied Surface Science Advances, 18(July), 100479. https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2023.100479

Udoh, I. I., Shi, H., Liu, F., & Han, E. H. (2020). Microcontainer-based waterborne epoxy coatings for AA2024-T3: Effect of nature and number of polyelectrolyte multilayers on active protection performance. Materials Chemistry and Physics, 241(October 2019), 122404. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122404

Udunwa, D. I., Onukwuli, O. D., Nwanonenyi, S. C., & Ezekannagha, C. B. (2024). Novel imidazole based ionic liquid as anti-corrosion additive for aluminum alloy: Combined experimental, DFT/MD simulation and soft computing approach. Applied Surface Science Advances, 19(February), 100578. https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2024.100578

Umoren, S. A., Solomon, M. M., & Saji, V. S. (2022a). Fundamentals of corrosion inhibition. Polymeric Materials in Corrosion Inhibition, 103–127. https://doi.org/10.1016/b978-0-12-823854-7.00026-6

Umoren, S. A., Solomon, M. M., & Saji, V. S. (2022b). Mechanism of corrosion inhibition by polymers. Polymeric Materials in Corrosion Inhibition, 565–589. https://doi.org/10.1016/b978-0-12-823854-7.00005-9

Usmani, M. A., Khan, I., Hasnat, A., & Moheman, A. (2022). Ionic liquids as green and efficient corrosion-protective materials for metals and alloys. In Advanced Applications of Ionic Liquids. INC. https://doi.org/10.1016/B978-0-323-99921-2.00020-3

Vastag, G., Shaban, A., Vraneš, M., Tot, A., Belić, S., & Gadžurić, S. (2018). Influence of the N-3 alkyl chain length on improving inhibition properties of imidazolium-based ionic liquids on copper corrosion. Journal of Molecular Liquids, 264, 526–533. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.05.086

Visser, P., Terryn, H., & Mol, J. M. C. (2018). On the importance of irreversibility of corrosion inhibitors for active coating protection of AA2024-T3. Corrosion Science, 140(May), 272–285. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.05.037

Wang, J., & Mao, Q. (2012). Methodology Based on the PVT Behavior of Polymer for Injection Molding. Advances in Polymer Technology, 32(2013), 474–485. https://doi.org/10.1002/adv

Yılmaz Aykut, D., Yolaçan, Ö., & Deligöz, H. (2020). pH stimuli drug loading/release platforms from LbL single/blend films: QCM-D and in-vitro studies. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 602(April). https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125113

Zehra, S., Mobin, M., & Aslam, J. (2021a). An overview of the corrosion chemistry. In Environmentally Sustainable Corrosion Inhibitors: Fundamentals and Industrial Applications. INC. https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85405-4.00012-4

Zehra, S., Mobin, M., & Aslam, R. (2021b). Corrosion inhibitors: an introduction. In Environmentally Sustainable Corrosion Inhibitors: Fundamentals and Industrial Applications. INC. https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85405-4.00022-7

Zehra, S., Mobin, M., & Aslam, R. (2022). Corrosion prevention and protection methods. Eco-Friendly Corrosion Inhibitors: Principles, Designing and Applications, 13–26. https://doi.org/10.1016/B978-0-323-91176-4.00023-4

Zhang, H. H., Liu, Y. W., Bian, H., Zhang, Y., Yang, Z. N., Zhang, Z., & Chen, Y. (2022). Electrodeposition of silane/reduced graphene oxide nanocomposite On AA2024-T3 alloy with enhanced corrosion protection, chemical and mechanical stability. Journal of Alloys and Compounds, 911, 165058. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165058

Zhao, Y. Bin, Liu, H. P., Li, C. Y., Chen, Y., Li, S. Q., Zeng, R. C., & Wang, Z. L. (2018). Corrosion resistance and adhesion strength of a spin-assisted layer-by-layer assembled coating on AZ31 magnesium alloy. Applied Surface Science, 434, 787–795. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.012

Zhao, R., Rupper, P., & Gaan, S. (2017). Recent development in phosphonic acid-based organic coatings on aluminum. In Coatings (Vol. 7, Issue 9). MDPI AG. https://doi.org/10.3390/coatings7090133

Zheng, X., Weng, J., Li, S., Liu, H., Hu, B., Li, Y., Meng, X., & Ruan, H. (2014). Anticorrosive ultrathin film derived from bio-based urushiol-Ti by layer-by-layer self-

assembly. Chemical Engineering Journal, 245, 265–275. https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.02.039

Zheng, Z., Schenderlein, M., Huang, X., Brownbill, N. J., Blanc, F., & Shchukin, D. (2015). Influence of Functionalization of Nanocontainers on Self-Healing Anticorrosive Coatings. ACS Applied Materials and Interfaces, 7(41), 22756–22766. https://doi.org/10.1021/acsami.5b08028

İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI

Aleyna Nur Başey Yüksek Lisans Tezi

ORİJİNALLİK RAPORU

%6	%5	%2	%1
BENZERLİK ENDEKSİ	İNTERNET KAYNAKLARI	YAYINLAR	ÖĞRENCİ ÖDEVLERİ

BİRİNCİL KAYNAKLAR

1	acikbilim.yok.gov.tr İnternet Kaynağı	%3
2	Submitted to The Scientific & Technological Research Council of Turkey (TUBITAK) Öğrenci Ödevi	%1
3	dokumen.pub İnternet Kaynağı	<%1
4	acikerisim.atlas.edu.tr İnternet Kaynağı	<%1
5	Peipei Wang, Qingcheng Wang, Tian Liu, Jiaqi Guo, Yongcan Jin, Huining Xiao, Junlong Song. "Exploring the promoting mechanisms of bovine serum albumin, lignosulfonate, and polyethylene glycol for lignocellulose saccharification from perspective of molecular interactions with cellulose", Arabian Journal of Chemistry, 2022 Yayın	<%1
6	Sanbur, Samet. "Doğal Elyaf Takviyeli Termoplastik Kompozitlerin Mekanik	<%1

ETİK KURUL İZİN YAZISI

Uyarı: Canlı denekler üzerinde yapılan tüm araştırmalar için Etik Kurul Belgesi alınması zorunludur.

☐ **Etik Kurul izni gerekmektedir.**

☒ **Etik Kurul izni gerekmemektedir.**

Aleyna Nur BAŞEY

KURUM İZNİ YAZILARI

Uyarı: Canlı ve cansız deneklerle yapılan tüm çalışmalar için kurum izin belgelerinin eklenmesi zorunludur. Gizlilik ve mahremiyet içeren durumlarda kurum adı kapatılmalıdır.

☐ **Kurum izni gerekmektedir.**

☒ **Kurum izni gerekmemektedir.**

Aleyna Nur BAŞEY