



**T.C.  
OSMANIYE KORKUT ATA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**BAKIRIN KOROZYONUNA KENDİ KENDİNE BİRİKEN  
4-(2-AMİNOFENİLTİYO)-5-(5-MERKAPTOPENTİLTİYO)  
FTALONİTRİL FİLMİNİN İNHİBİSYON ETKİSİNİN  
BELİRLENMESİ**

**Ece ARSLAN**

**KİMYA  
ANABİLİM DALI**

**OSMANIYE  
HAZİRAN-2014**

Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı 12KM001 no'lu öğrencisi Ece ARSLAN tarafından Doç. Dr. A. Ali GÜRTEN danışmanlığında hazırlanan “Bakırın korozyonuna kendi kendine biriken 4-(2-aminofeniltiyo)-5-(5-merkaptopentiltiyo)ftalonitril filminin inhibisyon etkisinin belirlenmesi” başlıklı bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

İmza

Doç. Dr. Abdullah Ali GÜRTEN (Danışman) .....

Doç. Dr. Ahmet TABAK (Üye) .....

Yrd. Doç. Dr. Halil Zeki GÖK (Üye) .....

Yukarıdaki Jüri kararı Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ...../...../..... tarih ve ...../..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Doç. Dr. A. Ali GÜRTEN

Enstitü Müdürü

*Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.*

## **TEZ BİLDİRİMİ**

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, bu çalışma sonucunda elde edilmeyen her türlü bilgi ve ifade için ilgili kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını ve bu tezin Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlandığını bildiririm.

**Ece ARSLAN**

**Üniversitesi** : **Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi**  
**Enstitüsü** : **Fen Bilimleri Enstitüsü**  
**Anabilim Dalı** : **Kimya**  
**Tez Danışmanı** : **Doç. Dr. A. Ali GÜRTEN**  
**Tez Türü** : **Yüksek Lisans**  
**Tarihi** : **Haziran – 2014**

**Ece ARSLAN**

**BAKIRIN KOROZYONUNA KENDİ KENDİNE BİRİKEN  
4-(2-AMİNOFENİLTİYO)-5-(5-MERKAPTOPENTİLTİYO)FTALONİTRİL  
FİLMİNİN İNHİBİSYON ETKİSİNİN BELİRLENMESİ**

**ÖZET**

4-(2-aminofeniltiyo)-5-(5-merkaptopentiltiyo)ftalonitril (AMPN) tek tabakası klorürlü çözeltide bakırın korozyonuna karşı koruyucu filmi oluşturuldu. Kendi kendine biriken (SAM) filmi ortam sıcaklığında nitrik asit ile aşındırıldıktan sonra elde edildi. SAM'ın oluşumu için optimum koşullar dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak saptanmıştır. Optimum koşullar; THF çözücü olarak, organik molekülün 15 mM'lık derişimi ve 8 saatlik daldırma süresi olarak tespit edilmiştir. Bakır yüzeyinde oluşan AMPN SAM filmi XPS, SEM, AFM ve ATR-FTIR spektroskopisi teknikleri ile karakterize edilmiştir. Bakırın korozyonunda AMPN SAM filminin etkisi % 3,5'luk NaCl çözeltisinde elektrokimyasal impedans, lineer polarizasyon direnci ve potansiyodinamik polarizasyon teknikleri kullanılarak belirlenmiştir. Çıplak bakırın polarizasyon direnci ( $R_p$ ) NaCl içeren ortamda  $1.536 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$  iken 15 mM SAM filmi kaplı bakır elektrotun  $R_p$  değeri  $121,3 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$  olmuştur. AMPN SAM kaplı bakır elektrotun NaCl çözeltisinde çalışılan konsantrasyon aralığında etkinliği % 66,4-% 98,7 olmuştur. SAM filmi karma tip inhibitör olarak davranmıştır. AMPN SAM filmi bakır korozyonu için iyi bir korozyon inhibitörüdür.

**Anahtar Kelimeler:** Bakır, SAM, Korozyon, EIS, XPS

**University** : **Osmaniye Korkut Ata University**  
**Institute** : **Institute of Natural and Applied Sciences**  
**Science Programme** : **Department of Chemistry**  
**Supervisor** : **Assoc. Prof. A. Ali GÜRTEN**  
**Degree Awarded** : **M.Sc.**  
**Date** : **June – 2014**

**Ece ARSLAN**

**DETERMINATION OF INHIBITION EFFECT OF  
4-(2-AMINOPHENYLTHIO)-5-(5-MERCAPTOPENTYLTHIO)  
PHTHALONITRILE SELF-ASSEMBLED FILM ON COPPER CORROSION**

**ABSTRACT**

4-(2-aminophenylthio)-5-(5-mercaptopentylthio)phthalonitrile (AMPN) monolayer was self-assembled on fresh copper surface to protective film against copper corrosion in chloride solution. Self-assembled monolayer (SAM) was obtained after etching with nitric acid at ambient temperature. The optimum conditions for formation of SAM were established using cyclic voltammetry. The optimum conditions are THF as solvent, 15 mM concentration of the organic molecule and an immersion period of 8 h. The AMPN SAM on copper surface was characterized by XPS, SEM, AFM and ATR-FTIR spectroscopy. Corrosion protection ability of AMPN SAM was evaluated in 3.5 % NaCl solution using impedance, linear polarization resistance and potentiodynamic polarization methods. While bare copper showed a polarization resistance ( $R_p$ ) value of  $1.536 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$  in NaCl aqueous environment, the  $R_p$  value for SAM concentration of 15 mM covered copper surface is  $121.3 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ . The AMPN SAM on copper afforded corrosion inhibition efficiency of 66.4–98.7 % in NaCl solution in the concentration range studied. The SAM functions as a mixed type inhibitor. SAM film of AMPN is a good corrosion inhibitor for copper corrosion.

**Key Words:** Copper, SAM, Corrosion, EIS, XPS

*Çok kıymetli aileme...*

## TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitimim boyunca tecrübelerini, her türlü desteğini ve yardımını esirgemeyen danışmanım Sayın Doç. Dr. A. Ali GÜRTEN'e sonsuz teşekkürü bir borç bilirim. Tez çalışmasında kullandığım molekülün sentezi ve saflaştırılması çalışmalarına destek veren, görüş ve önerileri ile katkıda bulunan Yrd. Doç. Dr. Halil Zeki GÖK'e, laboratuvar deneylerimde bana her türlü yardımcı ve desteği sağlayan Arş. Gör. Murat FARSAK'a, burada adını yazamadığım bölüm hocalarıma teşekkür ederim. Ayrıca bölümde 2 yıl boyunca geçirdiğim sürenin güzel bir atmosferde geçmesini sağlayan yüksek lisans arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Yüksek Lisans eğitimim süresince beni motive eden, her türlü desteğini esirgemeyen başta babaannem Sıdika ARSLAN ve dedem Ali ARSLAN olmak üzere aileme sonsuz teşekkür ederim.

Bu çalışmanın yapılması için gerekli ortamı sağlayan ve ATR cihazını alan OKÜ Rektörlüğüne, KBAG 212T252 no'lu projeyi destekleyerek çalışmalarımın yürütülmesi için gerekli maddi desteği sağlayan TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

TEZ ONAYI	
TEZ BİLDİRİMİ	
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İTHAF SAYFASI	iii
TEŞEKKÜR	iv
İÇİNDEKİLER	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Korozyon	2
1.2. Korozyonun Meydana Gelişi	3
1.3. Bakır	3
1.3.1. Bakır-Su Sistemleri İçin Potansiyel-pH Denge Diyagramı	5
1.4. Korozyon Türleri	6
1.4.1. Fiziksel Korozyon	6
1.4.2. Kimyasal Korozyon	6
1.4.3. Elektrokimyasal Korozyon	7
1.4.4. Korozyona Uğrayan Yüzeğin Görünümüne Göre Korozyon Türleri	7
1.4.4.1. Homojen Dağılımlı Korozyon	7
1.4.4.2. Çukurcuk Korozyonu	7
1.4.4.3. Seçici Korozyon	8
1.4.4.4. Aralık Korozyonu	8
1.4.4.5. Tane İçi ve Taneler Arası Korozyon	8
1.4.4.6. Kaplama Altı (Tabakalaşma) Korozyonu	9
1.4.4.7. Galvanik Korozyon	9
1.4.4.8. Kazımalı Korozyon	9
1.4.5. Mekanik Zorlamalı Korozyon Türleri	9
1.4.5.1. Yorulmalı Korozyon	9
1.4.5.2. Erozyon Korozyonu	10
1.4.5.3. Kavitasyon	10
1.5. Korozyonun Mekanizması	10
1.6. Korozyonun Termodinamiği	13
1.7. Korozyon Hızı Ölçme Yöntemleri	13
1.7.1. Elektrokimyasal Olmayan Yöntemler	14
1.7.2. Elektrokimyasal Yöntemler	14
1.7.2.1. Tafel Eğrilerinin Korozyon Potansiyeline Ekstrapolasyonu Yöntemi	15



1.7.2.2.	Lineer Polarizasyon Direnci Yöntemi.....	16
1.7.2.3.	Alternatif Akım (A.C.) İmpedansı Yöntemi.....	17
1.8.	Korozyon Önleme Yöntemleri.....	22
1.8.1.	Malzeme Seçimi.....	22
1.8.2.	Ortamla İlgili Yöntemler.....	23
1.8.3.	Malzeme/Ortam Ara Yüzeyinde Alınacak Önlemler.....	24
1.8.4.	Ara Yüzey Potansiyelinin Değiştirilmesi.....	25
1.9.	Kendi Kendine Biriken Tek Tabakalı Molekül (SAM).....	27
1.10.	Yüzey Analiz Yöntemleri.....	30
1.10.1.	Dönüşümlü Voltametri (CV).....	30
1.10.2.	Azaltılmış Toplam Yansıma Spektrometresi (ATR).....	32
1.10.3.	X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS).....	33
1.10.4.	Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM).....	36
1.10.5.	Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM).....	37
2.	ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	39
3.	MALZEME VE YÖNTEMLER.....	49
3.1.	Malzemeler.....	49
3.2.	Yöntemler.....	53
3.2.1.	AMPN'nin Sentezi ve Yapısının Aydınlatılması.....	53
3.2.2.	Bakır Yüzeyi Üzerine SAM Oluşumu.....	59
3.2.3.	Elektrokimyasal Ölçümler.....	60
3.2.3.1.	Alternatif Akım İmpedans Yöntemiyle Polarizasyon Direncinin Belirlenmesi.....	60
3.2.3.2.	Lineer Polarizasyon Direnci Yöntemiyle Polarizasyon Direncinin Belirlenmesi.....	61
3.2.3.3.	Yarı Logaritmik Akım-Potansiyel Eğrilerinin Belirlenmesi.....	61
3.2.3.4.	Bakır elektrotların yüzey karakterizasyonu.....	62
4.	BULGULAR VE TARTIŞMALAR.....	63
4.1.	AMPN SAM Filminin Yüzey Analizleri.....	63
4.1.1.	ATR-FTIR Ölçümleri.....	63
4.1.2.	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) Ölçümleri.....	64
4.1.3.	Elektrotların Yüzey Görüntülerinin Değerlendirilmesi.....	66
4.1.4.	Dönüşümlü Voltametri Ölçümleri.....	68
4.2.	Film Özellikleri Üzerine AMPN Derişiminin Etkisi.....	70
4.2.1.	EIS ve LPR Ölçümleri.....	70
4.2.2.	Potansiyadinamik Polarizasyon Ölçümleri.....	73
4.3.	Film Özellikleri Üzerine SAM Süresinin Etkisi.....	76
4.3.1.	Dönüşümlü Voltametri Ölçümleri.....	76
4.3.2.	EIS ve LPR Ölçümleri.....	77

4.3.3. Potansiyodinamik Polarizasyon Ölçümleri.....	79
5. SONUÇLAR .....	81
KAYNAKLAR.....	83
ÖZGEÇMİŞ.....	88
EKLER.....	89

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1.	4-(2'-aminofenilsülfanil)-5-klorobenzen-1,2-dikarbonitril'in analiz verileri.....	56
Çizelge 3.2.	4-(2'-aminofeniltiyo)-5-(5-merkaptopentiltiyo)ftalonitril bileşiğinin analiz verileri.....	57
Çizelge 4.1.	Farklı derişimlerde AMPN kaplı ve kaplı olmayan bakır elektrotun % 3,5 NaCl çözeltisinde 298 K'deki EIS ve LPR ölçümlerinden belirlenen korozyon parametreleri.....	71
Çizelge 4.2.	Farklı derişimlerde AMPN kaplı ve kaplı olmayan bakır elektrotun % 3,5 NaCl çözeltisinde 298 K'deki potansiyodinamik polarizasyon parametreleri.....	74
Çizelge 4.3.	Bakırın ve farklı bekleme süreleri sonunda 15 mM AMPN kaplı bakırın % 3,5 NaCl içeren çözeltilerde EIS ve LPR ölçümlerinden belirlenen korozyon parametreleri.....	78
Çizelge 4.4.	Bakırın ve farklı bekleme süreleri sonunda 15 mM AMPN kaplı bakırın % 3,5 NaCl içeren çözeltilerde potansiyodinamik polarizasyon parametreleri.....	80

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	25°C’de Cu için Pourbaix diyagramı.....	5
Şekil 1.2.	Elektrikli ara yüzeyin şematik gösterimi.....	11
Şekil 1.3.	Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu.....	15
Şekil 1.4.	Polarizasyon direncinin belirlemek için çizilen bir akım-potansiyel eğrisi.....	17
Şekil 1.5.	(a) Metal/Lugin kapiler arasındaki dirençler, (b) metal/çözelti ara yüzeyi için eşdeğer devre, (c) $R_p$ ve $R_t$ ’nin karşılaştırılması ( $R_p = R_t (R_f) + R_d + R_a + R_s$ ) ( $R_s$ : çözelti direnci).....	18
Şekil 1.6.	Sinüzoidal dalga (sinüs dalgası).....	20
Şekil 1.7.	Eşdeğer devre modeli.....	20
Şekil 1.8.	Şekil 1.7’de verilen elektrik devresinin impedansının Nyquist diyagramı.....	21
Şekil 1.9.	SAM’ın şematik görünümü.....	27
Şekil 1.10.	Doğrusal taramalı ve dönüşümlü voltametri tekniklerinde potansiyel taramasının zamanla değişimi.....	30
Şekil 1.11.	Doğrusal taramalı voltametri de akım-potansiyel eğrileri ve akımın tarama hızıyla değişimi.....	31
Şekil 1.12.	Zayıflatılmış toplam yansıma cihazı a) Yansıma plakasına monte edilmiş bir örnek b) İç yansıma adaptörü.....	32
Şekil 1.13.	XPS’deki olayın şematik gösterilişi.....	33
Şekil 1.14.	Tetrapropilamonyumdiflorürtiyofosfat’ın XPS spektrumu.....	35
Şekil 1.15.	Modern bir ESCA cihazının şematik diyagramı; bir monokromatik X-ışını kaynağı ve bir yarı küresel alan spektrometre bulunur.....	36
Şekil 1.16.	SEM cihazının şematik diyagramı.....	37
Şekil 1.17.	AFM cihazının şematik diyagramı.....	38
Şekil 2.1.	MUO’nun yapısal formülü.....	39
Şekil 2.2.	İmidazol ve türevlerinin yapısı.....	40
Şekil 2.3.	DDTC’nin yapısal formülü.....	40
Şekil 2.4.	Silan türevlerinin yapısal formülleri.....	41
Şekil 2.5.	Hidroksiamik asit yapısal formülü.....	41
Şekil 2.6.	2- OTBT’nin yapısal formülü.....	42
Şekil 2.7.	DMTD’nin yapısal formülü.....	43

Şekil 2.8.	DT'nin yapısal formülü.....	44
Şekil 2.9.	MOTBI'nin yapısal formülü.....	44
Şekil 2.10.	HMDA ve ME'nin yapısal formülleri.....	45
Şekil 2.11.	Oktatiyol ve dodekatiyol'ün yapısal formülü.....	45
Şekil 2.12.	Floren metantiyol türevlerinin yapısal formülleri.....	46
Şekil 2.13.	MOSTY'nin yapısal formülü.....	47
Şekil 2.14.	APDTC'nin yapısal formülü.....	48
Şekil 3.1.	AMPN'nin molekül yapısı.....	49
Şekil 3.2.	Zımparalama ve parlatma cihazı genel görünümü.....	50
Şekil 3.3.	Su banyosunun genel görünümü.....	50
Şekil 3.4.	Ceketli deney hücresi.....	51
Şekil 3.5.	Döner buharlaştırıcı.....	51
Şekil 3.6.	Isıtıcılı manyetik karıştırıcı.....	51
Şekil 3.7.	5,6-dikloro-1,3-izobenzofurandion sentezi.....	53
Şekil 3.8.	5,6-dikloro-1H-izoindol-1,3-(2H)-dion sentezi.....	53
Şekil 3.9.	5,6-dikloro-1,2-benzendikarboksiamid sentezi.....	54
Şekil 3.10.	4,5-dikloro-1,2-disiyanobenzen sentezi.....	54
Şekil 3.11.	4-(2'-aminofenilsülfanil)-5-klorobenzen-1,2-dikarbonitril sentezi.....	55
Şekil 3.12.	4-(2'-aminofeniltiyol)-5-(5-merkaptopentiltiyol)ftalonitril sentezi.....	56
Şekil 3.13.	AMPN'nin FTIR spektrumu.....	58
Şekil 3.14.	AMPN'nin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	59
Şekil 4.1.	(a) Bakır elektrotun ve (b) AMPN kaplı bakır elektrotun kaydedilen ATR-FTIR spektrumları.....	63
Şekil 4.2.	X-Işını Fotoelektron Spektrumları (a) Bakır 2p, (b) Karbon 1s, (c) Oksijen 1s, (d) Azot 1s, (e) Kükürt 2p.....	65
Şekil 4.3.	SEM görüntüleri (a) Çıplak bakır elektrot, (b) 15 mM AMPN kaplı bakır elektrot, (c) 20 mM AMPN kaplı bakır elektrot.....	66
Şekil 4.4.	Çıplak bakır elektrotun AFM görüntüleri.....	67
Şekil 4.5.	15 mM AMPN çözeltisinde AMPN SAM kaplı bakır elektrotun AFM görüntüleri.....	67
Şekil 4.6.	15 mM AMPN çözeltisinde AMPN SAM kaplı bakır elektrotun AFM görüntüleri.....	68

Şekil 4.7.	Yüzde 3,5 NaCl içeren çözeltideki dönüşümlü voltamogramlar (a) Çıplak bakır elektrot, (b) 15 mM AMPN çözeltisinde 8 saat bekleme sonunda elde edilen AMPN SAM kaplı bakır elektrot, tarama hızı 20 mV/s.....	69
Şekil 4.8.	Bakır ve farklı derişimlerde AMPN kaplı bakırın 298 K'de % 3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen Nyquist eğrileri.....	70
Şekil 4.9.	Klorür içeren çözeltide farklı bakır elektrotlar için önerilen eşdeğer devre.....	71
Şekil 4.10.	Bakır ve farklı derişimlerde AMPN kaplı bakırın 298 K'de % 3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.....	75
Şekil 4.11.	Bakırın % 3,5 NaCl içeren çözeltide ve THF içerisindeki 15 mM AMPN çözeltisinde farklı bekleme süreleri sonundaki dönüşümlü voltamogramları, (20 mV/s).....	76
Şekil 4.12.	Bakırın ve farklı bekleme süreleri sonunda 15 mM AMPN kaplı bakırın % 3,5 NaCl içeren çözeltilerde elde edilen Nyquist eğrileri.....	77
Şekil 4.13.	Bakırın ve farklı bekleme süreleri sonunda 15 mM AMPN kaplı bakırın % 3,5 NaCl içeren çözeltilerde elde edilen polarizasyon eğrileri.....	79

## SİMGELER ve KISALTMALAR

Z	: İmpedans	( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )
Z'	: Gerçek İmpedans	( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )
Z''	: Sanal İmpedans	( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )
CPE	: Sabit Faz Elementi	( $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ )
n	: Sabit Faz Elementi Katsayısı	
R <sub>p</sub>	: Polarizasyon Direnci	( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )
R <sub>lpr</sub>	: Lineer Polarizasyon Direnci	( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )
R <sub>ct</sub>	: Yük Transfer Direnci	( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )
R <sub>d</sub>	: Difüz Tabaka Direnci	( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )
R <sub>s</sub>	: Çözelti Direnci	( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )
R <sub>por</sub>	: Por Direnci	( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )
R <sub>f</sub>	: Film Direnci	( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )
i <sub>kor</sub>	: Korozyon Akım Yoğunluğu	( $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ )
$\varphi$	: Yüzde film Etkinliği	
$\beta_c$	: Katodik Tafel Sabiti	( $\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ )
E <sub>kor</sub>	: Korozyon Potansiyeli	(V)
EIS	: Elektrokimyasal İmpedans Spektrometresi	
LPR	: Lineer Polarizasyon Direnci	
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu	
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu	
ATR	: Azaltılmış Toplam Yansıma Spektrometresi	
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi	
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans	
THF	: Tetrahidrofur	
EtOH	: Etanol	
TLC	: İnce tabaka kromatografisi	
M <sub>A</sub>	: Mol ağırlığı	( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
M	: Metal	
<sup>1</sup> H NMR	: Proton nükleer magnetik rezonans spektroskopisi	
<sup>13</sup> C NMR	: Karbon-13 nükleer magnetik rezonans spektroskopisi	
mM	: Milimolar	
nm	: Nanometre	
1/λ	: Dalga sayısı	( $\text{cm}^{-1}$ )

## 1. GİRİŞ

Bakır, endüstride yapı materyali, makine-teçhizat, kimya, ulaşım gibi birçok sektörde kullanım alanı bulan metallere biridir. Mükemmel elektriksel ve termal iletkenlik, mekanik işlenebilirlik ve nispeten soy bir metal olması sebebiyle yaygın olarak kullanılan metallere biridir (Sherif, 2006; Murarka, 1997; Lanford, 1995). Atmosfere açık kuru koşullarda soy bir metal olmasına rağmen, kuvvetli asidik, bazik ve klorür iyonu içeren şartlarda kolaylıkla korozyona uğrarlar (Vastag vd., 2001). Bakırın korozyonunun önlenmesi metal teknolojisinin en önemli sorunları arasında yer almaktadır. Özellikle elektronik sanayinde, esnek devreler ve bağlantılar için kullanılmaktadır. Bakır, ısı üreten işlemcilerde, soğutma amaçlı bir çok sektörde yaygın olarak tüketilmektedir. Bu yüzden, bakırın korozyonu mikro elektronik sanayinde çok ciddi bir problemdir (Appa Rao vd., 2009).

Korozif ortamda bakır korozyonunun koruyucu verimliliğini artırmak için, büyük çabalar ve birçok teknolojik araştırmalar yapılmaktadır. Kendi kendine film oluşturan (Self Assembly Monolayer, SAM) molekül teknolojisi, avantajlarından dolayı kompakt tabaka hazırlamada çok sık kullanılmaktadır. Son yıllarda, çeşitli substratlar üzerinde yüzey aktif organik moleküllerin kendi kendine biriken tek tabakaları önemli teknolojik alanlarda, onların potansiyel uygulamaları nedeniyle oldukça fazla ilgi çekmektedir. Kendi kendine biriken tek tabakaların hazırlanabilmesi için, silikon yüzeyler üzerinde silanlar, metal oksitler üzerinde yağ asitleri ve soy metaller üzerinde tiyoller veya disülfidler gibi moleküllerin kullanıldığı literatürde rapor edilmektedir (Shaban vd., 1998; Li vd., 2007; Li vd., 2009; Kang vd., 2009).

SAM, katı yüzeyler üzerinde aktif moleküllerin kendiliğinden adsorpsiyonu ile oluşan moleküler birikintilerdir (Ulman, 1991; Kumar vd., 1994). Bu tür organik moleküller, yüzey aktif baş grup, genellikle alkil zincirden oluşan bir bağlayıcı ve reaktif bir uç gruptan oluşur. Oksijen, azot, kükürt ve polar işlevsel grupları içeren organik moleküller, metal yüzeyde aktif bölgeleri kaplayarak metal yüzeyi üzerinde güçlü adsorpsiyon karakterinden dolayı inhibitör olarak da kullanılabilir.



Alifatik tiyollere kıyasla, aromatik tiyollerin daha kuvvetli  $\pi$ - $\pi$  etkileşmelerinin bir sonucu olarak yoğun paketlenmiş ve düzenli filmler oluşturduğunu bilinmektedir (Ekinci vd., 2008).

Son yıllarda, kendi kendine biriken tek tabakalar ile metal yüzeylerinin modifikasyonu, biyolojik membranlar, moleküler elektronikler, kimyasal sensörler ve ayrıca korozyon inhibitörleri gibi önemli ve teknolojik alanlarda potansiyel uygulama ve araştırma alanları bulmuştur. Bu çalışmada literatürde bulunmayan, 4-(2-aminofeniltiyo)-5-(5-merkaptopentiltiyo) ftalonitril (AMPN) molekülünün sentezi ve bakır elektrot yüzeyinde farklı bekleme sürelerinde ve farklı AMPN derişimlerinde SAM filminin inhibitör etkisini incelemek amaçlanmıştır. Ayrıca, AMPN filminin, klorür içeren ortamda bakırın üzerindeki SAM filminin koruma mekanizmasını aydınlatmak hedeflenmiştir.

### **1.1. Korozyon**

Metal ve alaşımlarının buldukları ortamlarla kimyasal ya da elektrokimyasal olarak aşınması olayına korozyon denir. Korozyon elektrot/elektrolit ara yüzeyinde oluşmaktadır. Korozyon tepkimeleri elektrokimyasal bir pilde yürüyen tepkimelerdir. Ancak korozyonun, elektrokimyasal pilden farkı denetimsiz olmasıdır. Korozyon, metallerin termodinamik bakımdan kararlı olan doğada buldukları bileşiklere dönüşme isteğinden kaynaklanır. Bin bir güçlkle ve çeşitli işlemlerle üretilen metallerin geri dönüşleri ekonomik açıdan olduğu kadar insan sağlığı bakımından da önemlidir. Korozyon sonucu dayanıklılığını yitirmiş yapıtların ani çökmesi iş kazalarına neden olur. Korozyon ürünlerinin besin maddeleri ve ilaçlar içine sızması da insan sağlığı açısından tehlikeli sonuçlar doğurabilir. Özellikle nükleer santrallerde nükleer atıkların depolanması, taşınması vb. konularda korozyondan kaynaklanan ve beklenmedik anda ortaya çıkan arızalar, geriye dönüşü olmayan felaketlere neden olabilir. Ayrıca, dünya rezervlerinin sınırlı olması nedeniyle boşa giden her türlü emek ve enerji dışında metalik malzemelerin geleceğe ait stokları da verimsizce kullanılmış olacaktır (Erbil, 2012; Düdükçü, 2004).

## 1.2. Korozyonun Meydana Gelişi

Korozyon birbiri ile elektriksel ve elektrolitik teması olan ve aralarında potansiyel farkı oluşan iki metalik bölge veya nokta arasında meydana gelir. Bu bölge veya noktalardan potansiyel bakımından daha asil olanın yüzeyinde katodik reaksiyon meydana gelir, daha aktif olan diğer bölge veya nokta ise çözünür. Potansiyel farkının oluşum nedenleri aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

- a) Metal veya alaşımın yapısal, kimyasal, mekanik veya ısı farklılıklar gösteren bölgeleri arasında potansiyel farkı oluşabilir.
- b) Farklı iki metal veya alaşımın birbirine temas etmesi nedeniyle potansiyel farkı oluşabilir.
- c) Ortamın katodik olarak indirgenebilen bileşenlerinin, metalin değişik bölgelerinde farklı oranlarda bulunması potansiyel farkı oluşturabilir (Savaşkan, 1990).

## 1.3. Bakır

Bakır ve bronz insanların ilk kullandıkları metal malzemelerdir. Bakırdan daha yüksek dayanımlı olan bronzun M.Ö. 2500 yıllarında üretilmesiyle, günlük kullanım araçlarında metal malzemelerin üstün tokluk özelliklerinden tam anlamıyla yararlanılmaya başlanmıştır. Dolayısıyla Bronz Çağı insanlar için önemli bir aşamayı temsil eder. Tarihin ilk zamanlarından orta çağa kadar, insanlar tarafından en fazla kullanılan metal olan bakır, demir esaslı malzemelerin silah yapımında kullanılması ile yerini ona bırakmıştır. 19. yüzyılın sonuna doğru elektroteknik gelişmesi, elektriği çok iyi ileten saf bakıra duyulan gereksinmeyi giderek arttırmıştır. Öte yandan bu tür bakır daha çok elektrolitik arıtma, yani elektrik enerjisi yardımıyla elde edildiğinden, elektroteknik ve bakır üretimi birbirlerini karşılıklı destekleyerek gelişmişlerdir. Endüstriyel bir malzeme olarak bakır, şekil verme özelliğinin yanı sıra elektrik ve ısı iletkenliğinin yüksekliği ile daima ön plandaki yerini korumuştur. Bu özelliklerinden kaynaklanarak bakır;

- a) İşlenebilme yeteneğinden dolayı hediyelik eşya üretiminde,
- b) Elektrik iletkenliğinden dolayı kablo üretiminde,

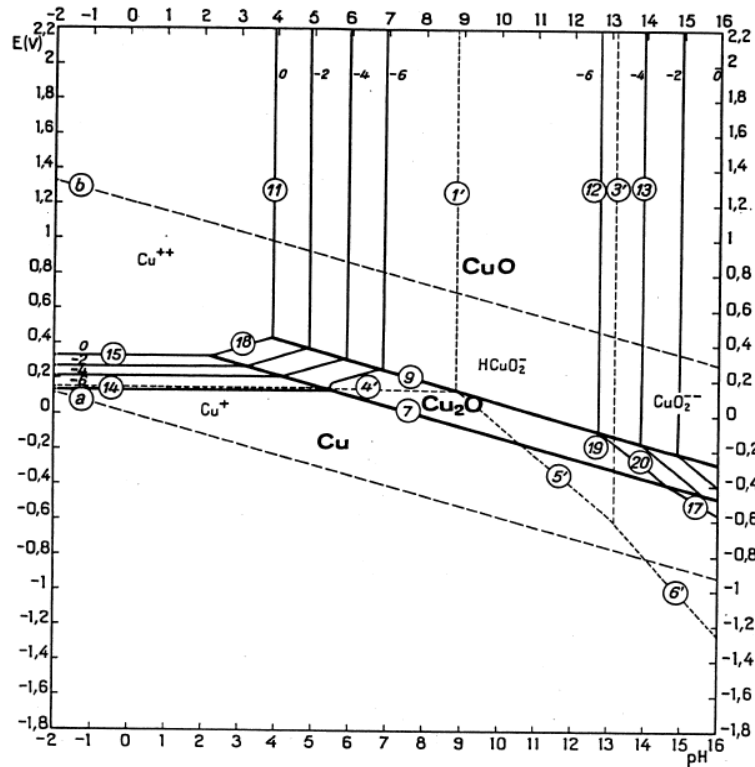
- c) Isıl iletkenliğinden dolayı da ısıtma/soğutma sistemlerinde geniş olarak kullanılmaktadır,
- d) Arı Bakır sanayi alanında ve günlük hayatta dahi çok iyi bir iletken madde olarak kullanılır. Anahtarlar, kontaktörler, motorlar, iletken teller ve kablolar örnek olarak gösterilebilir,
- e) Bazı maddelerin (gümüş, kadmiyum, tellür, krom, kükürt) karışımıyla dayanıklılığı, sertliği ve eskimesinin yavaşlaması için elektrik sanayinde bakır tel yapımında
- f) Boru ve çatı malzemelerinin yapımında dayanıklılığı arttırmak ve pas oluşumunu engellemek,
- g) Isıyı iyi iletmediği için kazan ve değiştiricilerde,
- h) Ulaşım sanayiinde,
- i) Kimya laboratuvarlarında bileşik, tuz, cevher, metalürji olarak,
- j) İnşaat alanında beton kolon ve kirişlerin ayrıca yüzeylerin güçlendirilmesinde,
- k) Kuyumculukta kendi başına takı olarak (<http://www.bilgiustam.com/bakir-nedir-bakirin-ozellikleri/>),
- l) Endüstriyel önemi yüksek olan, pirinç ve bronz gibi alaşımlarda kullanılmaktadır. Kullanımı çok yaygın olan bakır ve türevleri özellikle O<sub>2</sub>, H<sup>+</sup> ve Cl<sup>-</sup> gibi korozif türler içeren ortamlarda aşınmaya uğrarlar. Literatürlerdeki çalışmalarda bakırın klorürlü ortamdaki davranışları araştırılmıştır (Barcia, vd., 1993; Crundwell, 1992). Bakırın anodik çözünmesinin pH'tan bağımsız, klorür konsantrasyonuna bağlı olduğu rapor edilmiştir. Klorür konsantrasyonunun 1 M'dan yüksek olduğu korozif ortamlar için bakırın çözünmesi aşağıdaki biçimde verilebilir:



Klorür konsantrasyonu 1 M'dan büyük olduğu durumlarda [CuCl<sub>3</sub>]<sup>-</sup> ve [CuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> gibi bakır kompleksleri oluşmaktadır (Lee ve Nobe, 1986).

### 1.3.1. Bakır-Su Sistemleri İçin Potansiyel-pH Denge Diyagramı (25 °C)

Şekil 1.1’de 25 °C de bakır-su sistemi için Pourbaix tarafından oluşturulan potansiyel-pH denge diyagramı verilmiştir. Grafikten, bakır metalinin kısmen soy bir metal olduğu açıkça görülmektedir. Bakır metalini, bulunduğu çözeltilerde normal koşullarda korozyona uğramamaktadır.



Şekil 1.1. 25°C’de Cu için Pourbaix diyagramı (Pourbaix, 1974)

Ancak, asidik ya da güçlü bazik çözeltilerde yükseltgeyici bir reaktifin olması durumunda korozyona uğrar. Pratikte, nötral ya da kısmen alkali çözeltiler bakırın pasifleşmesine neden olurlar. Bakır yüzeyinde oksit filminin oluşumu ile korozyon büyük ölçüde denetlenebilir. Bakırın aşınmasını engellemek, asidik ya da bazik koşullarda dahi mümkündür. Potansiyelin yaklaşık 0,1 V’den daha negatif olduğu değerlerde ve alkali ya da nötral çözeltilerde ise yaklaşık +0,1 V ile -0,6 V arasındaki potansiyellerde bakır korozyona karşı bağıştır. Oksijen içermeyen çözeltilerde bakır korozyona uğramaz. Ancak, çözülmüş hava metalin oksit tabakası ile kaplanmasına neden olur. Söz konusu bakır oksit yüzeyde yeşil kahverengi arasındaki bir renkte olurken, uzun süre oksidasyona maruz kaldığında ise daha koyu

bir renge döner. Kahverengi yeşil bakır oksit tabakası yüzeyin poroz olmasına ve büyük ölçüde metalin korozyona açık bir yüzey oluşturmaya neden olur. Böylece bakır metali korozyona uğrar. Bazen, siyah bir oksit kabuğu ya da bakır pası olarak adlandırılan yapıya dönüşür. Çözeltide karbonik asit bulunması, bakır yüzeyinde oluşabilecek oksitin koruyucu film oluşturmaya engel olur. Amonyum iyonu, siyanür iyonu içeren çözeltiler Cu (I) iyonları ile oldukça kararlı kompleksler oluştururlar.

Şekilden de anlaşılacağı gibi bakır asidik ortamlarda çözeltilere geçerken, bazik ortamlarda yüzeyi oksit tabakası ile örtülmektedir. pH = 4' te Cu elektrot 0,1 V' ta  $Cu^+$  ve pH = 2 de 0,3 V' ta  $Cu^{++}$  şeklinde çözeltilere geçmektedir. pH = 9' da 0,15 V da ise elektrot yüzeyi oksitlerle örtülmeye başlamaktadır. Potansiyel artmasıyla  $Cu_2O$ , CuO oluşabilmektedir. Bazik bölgede oluşan  $Cu(OH)_2$ 'ler çözeltilerde daha kararsız olup, CuO' e dönüşme eğilimleri oldukça yüksektir (Pourbaix, 1974).

#### **1.4. Korozyon Türleri**

##### **1.4.1. Fiziksel Korozyon**

Organik sıvıların ya da ergimiş metallerin neden olduğu korozyon türüdür. Korozyon doğrudan fiziksel çözünme ya da katı hal değişimi ile gerçekleşir. Civa ya da ergimiş alüminyumun metal malzeme yüzeyinde korozyona neden olması fiziksel korozyona örnek olarak gösterilebilir.

##### **1.4.2. Kimyasal Korozyon**

Metal malzemelerin direkt olarak ortamla reaksiyona girmesi sonucu oluşur. Atmosferik koşullarda en önemli korozyon maddeleri  $O_2$ ,  $H_2S$  ve halojenler olduğundan genelde metal yüzeyinde korozyon ürünü olarak oksitler ve sülfürler oluşur. Kimyasal korozyon yüksek sıcaklıklarda meydana geldiğinden yüksek sıcaklık korozyonu olarak da adlandırılmaktadır. Bu korozyon türüne örnek olarak, kazanların alevle ya da sıcak gazla temas ettiği bölgelerde meydana gelen korozyon verilebilir (Üneri, 1998).

### 1.4.3. Elektrokimyasal Korozyon

Sulu ortamda metal ve alaşımlarının bozulmaları ile meydana gelen korozyon türüdür. Elektrokimyasal korozyon mekanizmasında, elektron alışverişi ara yüzeyde meydana gelir. Bu mekanizmanın gerçekleşebilmesi için; aralarında potansiyel fark bulunan malzemelerin aynı ortamda olması ve elektron akışının sağlanabileceği bir elektrolit olması gereklidir. Elektrokimyasal korozyonda elektron alışverişini gerçekleştiren bir elektrolit ve iki tanede elektrot vardır. Katot reaksiyonu bir indirgenme reaksiyonudur. Anot ise bir yükseltgenme reaksiyonudur.



Sonuç olarak, anodik davranış gösteren malzeme korozyona uğrarken, katodik davranış gösteren malzeme ise korunur.

### 1.4.4. Korozyona Uğrayan Yüzeyin Görünümüne Göre Korozyon Türleri

#### 1.4.4.1. Homojen Dağılımlı Korozyon

Malzeme kaybının fazla olduğu, fakat kolaylıkla önceden fark edilebilen bir korozyon türüdür. Korozyona uğrayan kısımlarda aynı oranda malzeme kaybı oluşur. Korozyonun tüm yüzeyde eşit oranda oluşmasının sebebi, anodik ve katodik alanların sürekli yer değiştirmesidir. Yüzey kaplamaları, katodik koruma ve korozyon ortamının saldırganlığının azaltılması gibi önlemlerle homojen korozyon kontrol altına alınabilmektedir (Üneri, 1998).

#### 1.4.4.2. Çukurcuk Korozyonu

Çukurcuk korozyonu daha çok pasifleşebilen metallerde ve halojen iyonu içeren ortamlarda ortaya çıkmaktadır. Korozyonun genellikle çok dar bölgelerde yoğunlaşması sonucunda, malzeme yüzeyinde çukurcuklar oluşur. Malzeme kaybı az, ancak tehlikeli bir korozyon türüdür. Çoğunlukla parça delindiğinde korozyon oluşumu fark edilir. Örnek olarak, kondenser borularında oluşan çukurcuk korozyonu

verilebilir. Alüminyum alaşımlarında ve paslanmaz çeliklerde daha yaygın görülür. Çukurcuk korozyonu özellikle NaCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub> ve NaBr içeren ortamlarda, borularda ve tanklarda akış hızının azaldığı bölgelerde görülmektedir (Erbil, 1985).

#### **1.4.4.3. Seçici Korozyon**

Bir alaşım içinde bulunan elementlerden birinin korozyona uğrayarak uzaklaşması sonucu oluşan korozyon olayıdır. Alaşımdaki belli bir metalin veya belirli bir fazın öncelikle çözünmesi sonucu ortaya çıkar. Bu tip korozyona en iyi örnek, pirinç alaşımı içinde bulunan çinkonun bakırdan önce korozyona uğramasıdır. Pirinç (Cu-Zn) malzemelerde, Zn miktarı %15'i geçerse seçici korozyon meydana gelir. Korozyon sonucunda malzemenin dayanımı büyük oranda azalır. Korozyonun etkili olduğu bölgelerde çekme dayanımının sıfıra indiği kabul edilir. Bu korozyonda parçada dayanım kaybı olmasına karşın parçanın dış görünüşünde renk değişimi dışında herhangi bir farklılık meydana gelmez. Seçici korozyon daha çok pirinç malzemelerde ve lamel grafitli dökme demirlerde görülmektedir. Çinkosuzlaşma (dezifikasyon) sonucunda, boşluklu korozyon ürünü ile çevrili bakır kalır ve pirince özgü sarı renk yerini kızıla bırakır (Saklakoğlu, 2010).

#### **1.4.4.4. Aralık Korozyonu**

Civata ve perçin gibi bağlantı elemanlarındaki çok dar bölgelere korozyon sıvısının girmesiyle aralık korozyonu oluşmaktadır. Aralık korozyonu durgun çözeltilerin var olduğu ortamlarda, örtülü yüzeyler altında ve aralıklarda meydana gelmektedir. Korozyonun oluşabilmesi için aralığın, korozyon çözeltilisinin girebileceği kadar yeterli darlıkta olması gerekmektedir. Civata, perçin ve vidanın kullanıldığı yerlerde kaynaklı bağlantıların tercih edilmesi, aralık korozyonunu önleyebilecektir (Erbil, 1985; Saklakoğlu, 2010).

#### **1.4.4.5. Tane İçi ve Taneler Arası Korozyon**

Genellikle yük altında çalışan parçalarda görülen tane içi korozyonda; tane içi anot, tane sınırı ise katot görevi üstlenmektedir. Tane sınırlarının amorf yapıda olması dolayısıyla tane sınırlarının potansiyel farkı tane içine göre daha büyük olduğundan,

daha soy yapıda olan tane içi korunur ve tane sınırı korozyona uğrar. Östenitik paslanmaz çeliklerde görülen krom karbür çökmesi bu korozyon türüne örnek olarak verilebilir.

#### **1.4.4.6.Kaplama Altı (Tabakalaşma) Korozyonu**

Endüstriyel ve denizel ortamlarda, özellikle alüminyum ve alaşımlarında görülür. İki metal tabakası arasındaki nem sonucu iki tabakanın birbirinden ayrılması şeklinde ortaya çıkar. Hasar genellikle, haddeleme yönünde uzamış tane sınırlarında meydana gelmektedir.

#### **1.4.4.7.Galvanik Korozyon**

Galvanik korozyon, elektrot potansiyelleri farklı iki metal veya alaşımın aynı elektrolitik ortamda bulunması sebebiyle ortaya çıkmaktadır. Ortamdaki malzemeden daha soy olanı katot, diğeri ise anot olarak davranır ve anot olarak davranan malzeme korozyona uğrar. Bu tür korozyonun önlenmesinde; aynı ortamda çalışacak malzemelerin galvanik seriye göre seçilmeleri veya parçalar arasında iyi bir yalıtım yapılması gerekmektedir.

#### **1.4.4.8.Kazımalı Korozyon**

Birbirine temas eden ve yük altında çalışan iki metal arasında gerçekleşmektedir. Metallerin birbirine sürtünmesi sonucunda ortama giren O<sub>2</sub>, korozyon oluşumuna sebep olur.

### **1.4.5.Mekanik Zorlamalı Korozyon Türleri**

#### **1.4.5.1.Yorulmalı Korozyon**

Dinamik yük altında çalışan malzemelerde görülen tane içi bir korozyon türüdür. Dinamik yükler altında çalışan malzemeler, yorulma nedeniyle dayanabilecekleri gerilmeden daha küçük gerilmelerin etkisi altında çatlayabilirler. Bu korozyon türüne özellikle tren tekerleklerinde rastlanmaktadır.



#### **1.4.5.2.Erozyon Korozyonu**

Metal malzeme ile ortamdaki akışkan arasındaki bağıl hızın yüksek olduğu durumlarda oluşan korozyon türüdür. Özellikle akmakta olan sıvının yön değiştirdiği noktalarda, boru hatlarında, dirseklerde, pompalarda sıklıkla görülen korozyon türüdür.

#### **1.4.5.3.Kavitasyon**

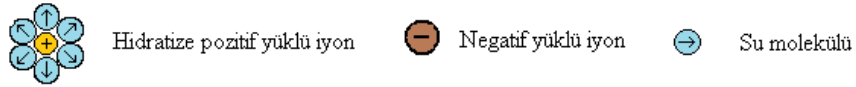
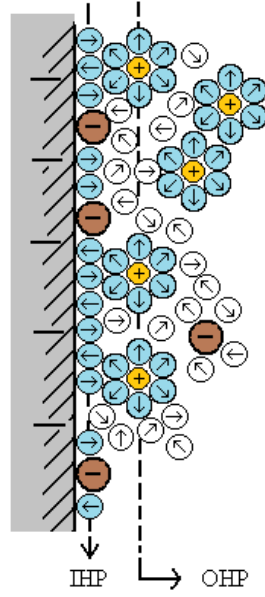
Sıvı içinde malzeme yüzeyine yakın yerlerde oluşan korozyon türüdür. Akış esnasında bazı noktalardaki basınç değişimi nedeniyle su buharlaşarak kabarcıklar oluşturur. Bu buhar kabarcıkları, yüzeyin pürüzlü bir noktasına temas ettiğinde patlayarak, malzemede hasar oluşturur. Kaviteasyonda hem ortam, hem de korozyona uğrayan malzeme hareketlidir. Özellikle su türbinleri, pompa kanatları ve gemi pervanelerinde görülür (Erbil, 1985; Fine, 1990; Üneri, 1998; Saklakoğlu, 2010).

#### **1.5. Korozyonun Mekanizması**

Korozyon, elektriksel ara yüzeyi olarak adlandırılan elektrot/elektrolit ara yüzeyinde olur. Elektriksel ara yüzey terimi bir elektrolitin sınırında fazlar arasındaki bölgeyi oluşturan iyonlar, gelişigüzel yönlenmiş dipoller (su molekülleri) ve elektronların sıralanışını anlatmak için kullanılır (Şekil 1.2).

Metal yüzeyinin ilk sırası su molekülleri veya bazı özel iyonlarla kaplıdır ve bu elektrotun hidrasyon tabakasıdır. Genelde anyonlar ve büyük katyonlar çözültide hidratize halde bulunmazlar. Metale değerek adsorplanmış iyonlara özel adsorplanmış iyonlar da denir. Elektrot yüzeyinde veya daha genel olarak bir metal yüzeyinde yürüyen olaylara, yüzeyde özel adsorplanan iyonlar etki eder. Özel adsorpsiyonun büyüklüğü, çözültideki iyonların doğası ile denetlendiği gibi, metalin doğasına ve uygulanan gerilime de bağlıdır.

İkinci sıra hidratlaşma eğilimi daha fazla olan küçük pozitif yüklü iyonlardan oluşur. Metal yüzeyine adsorplanmış iyonların merkezinden geçirilen düzleme İç Helmholtz Düzlemi (IHP), hidratize iyonların merkezinden geçen düzleme ise Dış Helmholtz Düzlemi (OHP) denir.



Şekil 1.2. Elektrikli ara yüzeyin şematik gösterimi

Elektriksel ara yüzey kendi içinde iki katmandan oluşur:

- 1) Metal ile Dış Helmholtz Düzlemi arasında kalan yoğun elektriksel çift tabaka,
- 2) Dış Helmholtz Düzlemi ile çözelti içlerine doğru uzanan ve elektriksel yük yoğunluğu çözelti içine doğru gidildikçe azalan ve sifıra düşen difüz tabakadır. Korozif iyon veya moleküller yoğun elektriksel çift tabakaya (metal ile OHP arası) difüzyonla gelerek metal yüzeyinde adsorplanır ve elektrokimyasal tepkimelerle korozyonun meydana gelmesine neden olurlar. Yine korozyonu önleyici veya azaltıcı inhibitör moleküllerinin de bu katmana erişmesi halinde etkin olacağı düşünülmektedir (Üneri, 1984).

Elektrot/elektrolit ara yüzeylerinde yürüyen tepkimeler başlıca beş kademede gerçekleşir:

Difüzyon: Elektrolit içerisindeki iyon ve moleküller elektrot yüzeyine doğru difüzyonlanır.

Adsorpsiyon: Yüzeye ulaşan iyon ve moleküller yüzeyde adsorbe olurlar.

Reaksiyon Kademesi: Yüzeyde adsorbe durumdaki maddeler elektrokimyasal tepkimeye girer.

Desorpsiyon: Yüzeyde oluşan ürünler metal yüzeyinden ayrılırlar.

Geriyeye Difüzyon: Desorbe olan maddeler yüzeyden çözelti derinliklerine doğru difüzyonlanırlar.

Geriyeye difüzyon ile elektrot yüzeyi serbest hale geçer ve yukarıda sıralanan basamaklar yeni bir iyon (molekül) için tekrarlanır. Elektrot/elektrolit ara yüzeyinde meydana gelen tepkimelerde en önemlisi basamak adsorpsiyon kademesindedir. Fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki tür adsorpsiyon vardır. Fiziksel adsorpsiyonlarda, iyon veya moleküller yüzeyde Van der Waals kuvvetleri ile tutulur. Bu tür adsorpsiyonlarda adsorpsiyon ısıları düşük değerdedir. Kimyasal adsorpsiyonlarda, adsorbe olan moleküller yüzeyde valans kuvvetleri tarafından tutunurlar ve bu kuvvetler fiziksel adsorpsiyon kuvvetlerinden daha güçlü olup, kimyasal adsorpsiyon ısılarında fiziksel adsorpsiyon ısılarına kıyasla çok fazladır.

Metallerin çevreleriyle etkileşerek oluşturdukları bileşiklere 'korozyon ürünleri' denir. Korozyon ürünleri koşullara bağlı olarak, metal yüzeyinden hemen uzaklaşabilir ya da yüzeyde kalabilir. Korozyon ürünlerinin yüzeyden hemen uzaklaşması korozyonun sürmesi demektir. Ancak, ürünlerin yüzeyde kalması ya da tamamen durması söz konusu olabilir. Metal yüzeyinde kalan ve sıkı bir film oluşturan ürünler, çoğunlukla oksitler, korozyonun belirli bir aşamasından sonra yani yüzeyin yeterince kapanmasıyla korozyonu hızı azalır. Bu tür oksitler 'koruyucu metal oksitler' olarak bilinir.

Metal yüzeyinde oluşan koruyucu oksitlerin korozyonu önlemeleri, metal ile çevresi arasına bir izolatör olarak girmelerinden ileri gelir. Ortam ile ilişkisi kesilen metal tepkimeye giremez. Diğer taraftan yüzeyi tamamen koruyamayan poröz yapıdaki oksitler de oluşabilir. Bu durumda, oksitin porözitesine bağlı olarak korozyon belirli ölçüde önlenirse de tamamen durmaz. Alüminyum üzerinde oluşan ince  $Al_2O_3$  filmi koruyucu oksitlere örnek gösterilebilir. Buna karşın, bazı demir oksitler korozyonu ancak belirli ölçüde yavaşlatabilir. Korozyon ürünleri yüzeyden uzaklaşıp gitmediği

halde korozyonun normal sürdüğü metallere örnek olarak da civa gösterilebilir. Civanın korozyon ürünleri sıvı metal içinde amalgam oluşturur ve yüzeyi kapatma etkisi göstermez (Muradoğlu, 2008).

### **1.6. Korozyonun Termodinamiği**

Korozyon olayları, kimyasal olaylar olarak cereyan ettiğinden korozyonun olup olmayacağı termodinamik yoldan bulunabilir. Çünkü tepkimeye giren maddeler ayrı ayrı fazlar şeklinde bir arada bulunabilmektedirler. Söz konusu fazlar ve oluşan tepkimeler üç kısma ayrılır; korozyona giren metalin aktivitesi, korozif ortamın aktivitesi ve faz sınırının spesifik özellikleridir. Gerek metalik malzeme, gerekse de sulu korozif ortamın her ikisi de elektriksel bakımdan iletkenidir. Bunların arasında meydana gelen kimyasal tepkimeler, elektrik yüklü taneciklerin faz sınırlarındaki transferleri ile gerçekleşir. Bu sebeple sulu ortamdaki metallerin korozyonunu elektrolitik korozyon şeklinde tarif etmek mümkündür.

Korozyon olan bir ortamda doğal olarak elektrokimyasal bir tepkime vardır. Her türlü elektrokimyasal tepkimenin ‘katot’ olarak adlandırılan elektrot üzerinde yürüyen ‘indirgenme’, ‘anot’ olarak adlandırılan ise “yükseltgenme” tepkimesidir (Erbil, 1985).

### **1.7. Korozyon Hızı Ölçme Yöntemleri**

Metal ve alaşımların korozyona karşı dirençlerini birbirleriyle karşılaştırabilmek için her birinin aynı korozif ortamdaki hızları verilmelidir. Korozyon hızı bir metalin birim zamandaki çözünme miktarıdır. Bazı korozyon hızı belirleme yöntemleri şöyle sıralanabilir: (Muradoğlu, 2008).

- 1) Elektrokimyasal olmayan Yöntemler
  - Kütle Kaybı Yöntemi
- 2) Elektrokimyasal Yöntemler
  - Tafel ekstrapolasyonu yöntemi
  - Lineer polarizasyonu yöntemi
  - Alternatif akım impedans yöntemi

### 1.7.1. Elektrokimyasal Olmayan Yöntemler

Korozyon hızı belirlemelerinde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Çözelti içindeki korozyon ürünlerinin miktarının tayinine dayanır. Korozyon ürünlerinin miktarı zamana bağlı olarak artacağından, belirli zaman aralığındaki analiz değerlendirilir. Analitik yöntemlerden uygun olanı seçilerek korozyon ürünlerin analizi ayrı ayrı yapılabilir. Koroziif ortama eklenen inhibitörün metal yüzeyinde adsorplananın dışında, çözültide kalan kısmı analiz edilerek de sonuca ulaşılabilir.

Kütle kaybı yöntemi: Kütle kaybından korozyon hızı belirlenirken çözünmenin homojen olması ve korozyon ürünlerinin ya tamamen çözünür veya uygun bir çözültide çözünerek metal yüzeyinden uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu yöntemde korozyon akımı Faraday yasası ile şöyle bulunabilir;

$$i_{kor} = \frac{\Delta m.F.n}{\Delta t.M} \quad (1.5)$$

Burada  $\Delta m$  kütle kaybı (g), F faraday sabiti ( $C.mol^{-1}$ ), n söz konusu metalin yükseltgenmesi sırasında verdiği elektron sayısı, M metalin mol kütlesi ( $g.mol^{-1}$ ),  $\Delta t$  (s) ise zaman aralığını gösterir. Kütle kaybı yöntemiyle korozyon hızının bulunması elektrokimyasal yöntemlere göre daha uzun zaman gerektirir (Muradoğlu, 2008).

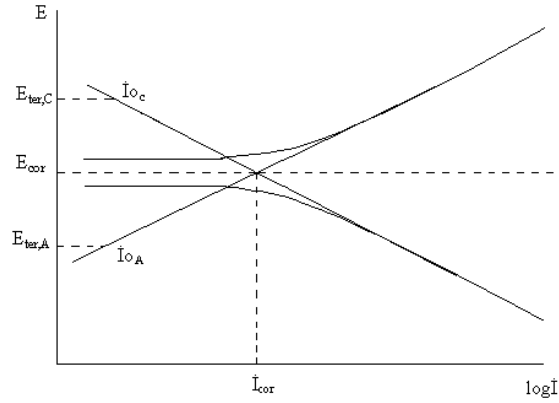
### 1.7.2. Elektrokimyasal Yöntemler

Elektrokimyasal yoldan korozyon hızının belirlenmesi, korozyona uğrayan metal üzerindeki anot ve katot yüzeyleri arasındaki akımın ölçülmesi esasına dayanır. Akım ya da potansiyelden biri denetimli olarak uygulanarak, diğerinin değişimi kaydedilir. Akımın değişik hızlarla sürekli değiştirilmesi ve buna karşılık değişen potansiyel değerlerinin sürekli kaydedilmesi olanaklıdır. Bu durumda yöntemin adı "İntensiyodinamik yöntem"dir (Potansiyostatik yöntem;  $E = K$ ,  $i = f(t)$ ). Potansiyelin denetlenerek akım değişiminin ölçülmesi ise "Kronoamperometrik yöntem" dir. Bu yöntemin uygulanmasında ise uygulanan sabit potansiyel değerlerine karşı kararlı akım değerleri ölçülür. Potansiyelin belirli hızlarda değiştirilerek bunu karşılayan akım şiddetinin ölçülmesi de "Potansiyodinamik yöntem"dir. ( $E = K.t$ ,  $i = f(t)$ ) Akım-potansiyel eğrisi elde edilirken çalışılacak potansiyel aralığı, korozyon hızının

belirleneceği yönteme göre seçilir. Bu amaca yönelik başlıca iki elektrokimyasal yöntem bilinmektedir. Bunlar Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemi, diğeri lineer polarizasyon direnci yöntemidir (Erbil, 1985).

### 1.7.2.1. Tafel Eğrilerinin Korozyon Potansiyeline Ekstrapolasyonu Yöntemi

Korozyon potansiyelinden başlayarak anodik ve/veya da katodik yönde çizilen yarı-logaritmik akım-potansiyel eğrileri Tafel eğrileri olarak bilinir ve Tafel eğrilerinin çizgisel kısımları geriye doğru ekstrapole edildiğinde korozyon potansiyelinde kesişirler. Kuramsal olarak, korozyon potansiyelinde kesiştikleri noktanın belirlendiği akım, korozyon akımıdır.



Şekil 1.3. Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu

Tafel eğrilerinin ekstrapole edilecek doğrusal kısmı çok önemlidir ve bu bölgenin güvenli olması için, korozyon potansiyelinden en az 40- 50 mV sonra başlaması ve akımın en az 10 kat artmasına kadar sürmelidir (Şekil 1.3). Akımın 10 kat artmasını sağlayacak potansiyel aralığı eğrinin doğruluğu içindir. Korozyon potansiyeli dolayındaki potansiyel aralığı ise; anodik eğrideki katodik akımın ya da katodik eğrideki anodik akımın katkısını en aza indirmek içindir.

Tafel eğrilerinin ekstrapolasyonu yöntemi, aktivasyon denetimli tepkimeler için geçerlidir. Difüzyon denetimli tepkimelerde, korozyon akımı katodik sınır akımı büyüklüğündedir. Metalin pasif olduğu koşullarda ise korozyon akımı pasiflik akımına eşittir. Sözü edilen son iki durumda, korozyon hızının ölçülmesi için, sırasıyla katodik sınır akımının ya da pasiflik akımının ölçülmesi yeterlidir (Erbil, 2012).

### 1.7.2.2. Linear Polarizasyon Direnci Yöntemi

Elektrokimyasal yöntemlerle korozyon hızının belirlenmesi için Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemi, laboratuvar koşullarında kolayca uygulanabildiği halde uygulamada bazı zorlukları vardır. Akım-potansiyel eğrilerinin çizimi için gerekli düzen kurulsa bile, eğrilerin çizimi sırasında büyük akım geçeceğinden işletme koşullarında doğrudan uygulanması sakıncalıdır. Oysa Stern ve Geary'e göre akım-potansiyel eğrilerinin korozyon potansiyeli dolaylı çizgiseldir. Çizgisel olan  $\pm 7mV$ 'luk aralığın eğimi ile korozyon akımı arasında aşağıdaki bağıntı vardır:

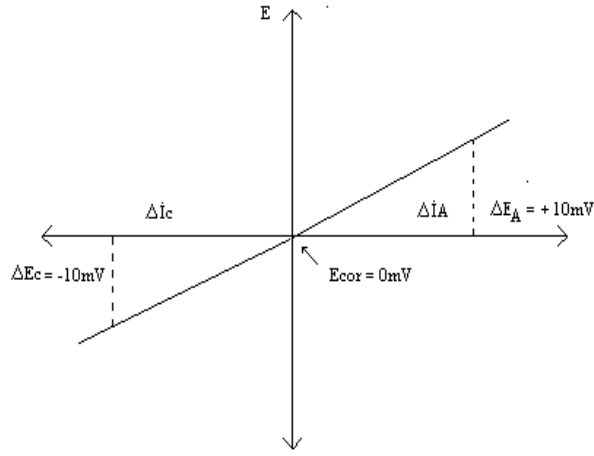
$$\frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{1}{i_{kor}} \left[ \frac{(b_a \cdot b_c)}{2,303(b_a + b_c)} \right] \quad (1.6)$$

$$B = \left[ \frac{(b_a \cdot b_c)}{2,303(b_a + b_c)} \right] \quad (1.7)$$

$$R_p = \frac{1}{i_{kor}} B \quad (1.8)$$

$$i_{kor} = B \cdot R_p^{-1} \quad (1.9)$$

Bu bağıntıda,  $R_p$ , Polarizasyon direnci, B ise anodik ( $b_a$ ) ve katodik ( $b_c$ ) Tafel eğimlerine bağlı bir sabittir.  $\Delta E/\Delta i$  = akım-potansiyel eğrisinin eğimidir ve "polarizasyon direnci:  $R_p$  olarak adlandırılır (x eksen = i, y eksen = E).  $\Delta i$  ya da  $\Delta E$  farkı, sırasıyla korozyon potansiyelinden itibaren uygulanan akım ve potansiyeldir. Polarizasyon direncini belirlemek üzere çizilen bir eğri örnek olarak Şekil 1.4.'de gösterilmiştir. Polarizasyon direnci yöntemiyle korozyon hızı belirlenmesi çok kolay ve hızlı bir yöntemdir. Deney elektrotu ile karşılaştırma elektrotu arasında ilk ölçülen potansiyel korozyon potansiyelidir. Bir doğru akım kaynağından değişken bir direnç yardımıyla, deney elektrotu ile karşı elektrot arasına belirli akımlar uygulanır ve her akım uygulamasından sonra potansiyelin korozyon potansiyelinden sapan miktarı kaydedilir.



Şekil 1.4. Polarizasyon direncini belirlemek için çizilen bir akım-potansiyel eğrisi

Korozyon potansiyeli, sıfır noktası kabul edilerek 2 ya da 3 nokta daha belirlenirse (yaklaşık 10 mV aralığında) hepsinden geçen ortalama bir doğru çizilerek eğimi hesaplanır. Aynı işlem hem anodik hem de katodik yönde uygulanır. Hesaplanan polarizasyon direnci, çizilen eğrinin eğimidir. Bu nedenle iki yönde de aynı potansiyel aralığında çalışma zorunluluğu yoktur (Erbil, 1985; Erbil, 2012).

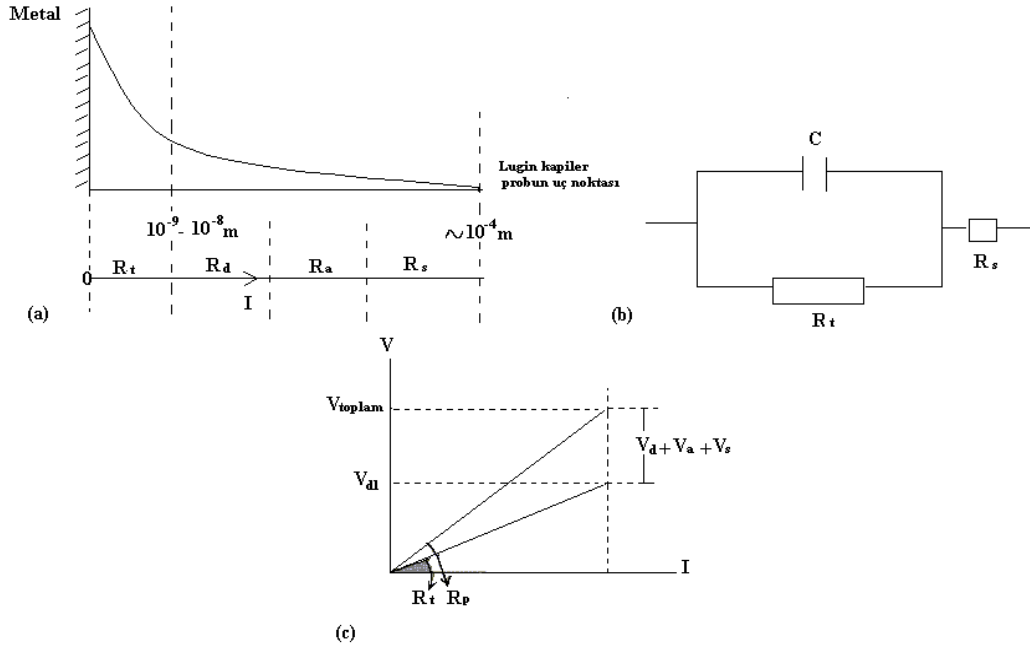
### 1.7.2.3. Alternatif Akım (A.C.) İmpedansı Yöntemi

Korozyon hızının belirlenmesi amacıyla uygulanan yöntemlerin metal yüzeyinin doğal yapısını değiştirmemesi gerekir ve bu nedenle elektrokimyasal olmayan yöntemlerle daha güvenilir sonuçlar elde edilebilir. Ancak hızlı sonuç alınabilmesi için elektrokimyasal yöntemlerin uygulanması kaçınılmaz olmaktadır. Bu nedenle, yüzeyin doğasını en az değiştireceği düşünülen polarizasyon direnci yöntemi dahi yüzeyin doğal yapısını belirli ölçüde değiştirmektedir. Metal yüzeyinde adsorplanmış iyonların oluşturduğu elektriksel alan bile yüzeyin elektriksel davranışlarını değiştirdiği için daha güvenli yöntemin arayışı sürmüş ve sürmektedir. Yüzeyin polarize edildiği koşullarda bile net bir faradayik yük geçişinin olmadığı kabul edilen “AC impedansı Yöntemi” son birkaç on yıldır uygulanan bir yöntemdir (Erbil, 2012).

Yüksek dirençli ortamlarda da ölçme yapılabilmesi, diğer yöntemlere göre bir üstünlük sağlamaktadır. Yöntemin özü, metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan çift tabakanın uygulanan alternatif akım impedansının ölçülmesine dayanmaktadır.



Elektrot yüzeyine değişik frekans aralığında küçük genlikli, düşük frekanslı alternatif akım belli sürelerde uygulanmaktadır. AC impedans tekniği ile ölçülen polarizasyon direnci ( $R_p$ ) toplam dirence eşittir. Polarizasyon direnci; yük transfer direncine ( $R_t = R_f$  faradik direnç) ek olarak çift tabakanın kapasitif direnç ( $R_c$ ), difüz tabaka boyunca oluşabilecek indüktif direnç ( $R_d$ ) ve dışa doğru birikintilerin oluşturduğu direnç ( $R_a$ ) v.b. dirençleri içermektedir (Erbil, 1987; Erbil, 2002).



Şekil 1.5. (a) Metal/Lugin kapiler arasındaki dirençler, (b) metal/çözelti ara yüzeyi için eşdeğer devre, (c)  $R_p$  ve  $R_t$ 'nin karşılaştırılması ( $R_p = R_t (R_f) + R_d + R_a + R_s$ ) ( $R_s$ : çözelti direnci)

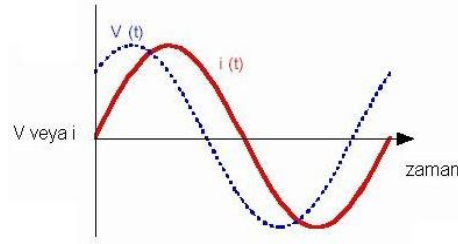
AC yöntemiyle değişik ortamlarda elde edilen kompleks diyagramlar incelendiğinde genel olarak yarım daireden sapan koniklerin elde edildiği görülür. Sapma daha çok düşey eksen boyunca gösterilen kompleks impedans üzerinde yoğunlaşmaktadır. Yapay elektronik bir eşdeğer devre yardımıyla elde edilen kompleks diyagramlar teoriden beklenen yarım daire biçimine tam uymakta, alüminyum ile elde edilen diyagramlar ise yarım daireye çok yaklaşmaktadır. Yapay hücrelerde gerçek kondansatörler kullanılmakta, alüminyum yüzeyinde oluşan ince oksit filmi de gerçek bir kondansatöre yakın özellik göstermektedir. Alüminyum yüzeyindeki ince oksit filmi dışında kalan poröz oksit ve difüz tabakanın toplam kapasiteye katkısı

önemsiz kalmaktadır. Oysa herhangi bir basit sistemde, örneğin Fe/çözelti sisteminde difüz tabakanın etkisi önemli olmakta ve metal/çözelti ara yüzeyinin temsil ettiği kondansatör gerçek bir kondansatörden farklı davranmaktadır.

Gerçek bir kondansatörün plakalarında yükler elektron hareketleri ile denetlenirken metal/çözelti ara yüzeyinde; metal tarafını elektronlar çözelti tarafını ise iyonlar denetlemektedir. Elektron ve iyonların büyüklük ve hareketlilik bakımından farklılıkları, teoriden beklenen değerlerin sapmasına neden olmaktadır. AC impedansı yönteminde küçük alternatif akım frekanslarında gözlenen indüktif lupların oluşması da aynı nedenlere dayanıyor olmalıdır (Erbil, 1987).

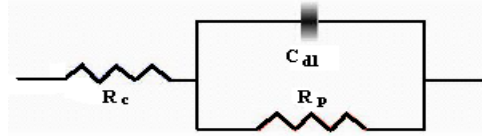
Nyquist diyagramlarında düşük ve yüksek frekanslardaki reel impedans farkı  $R_t$ , çift tabakanın yapısına göre; iyonik kısımda metal yüzeyine adsorbe olan iyonlar ile metal yüzeyinden çözeltiliye doğru en az  $10^{-9} - 10^{-8}$  m uzakta bir OHP (dış Helmholtz tabakası) tasarlanabilir. Lugin kapilerinin metal yüzeyinden en fazla  $10^{-4}$  m uzakta olduğu varsayıldığında, Lugin kapileri ve OHP arasında önemli bir mesafe vardır (OHP'nin kalınlığından  $10^4 - 10^5$  kat daha fazla uzağında). Difüz tabakada adsorplanmış türler (herhangi bir molekül ya da iyon varlığı) ve çözelti bölgesine karşılık gelen her bir katkı, ölçülen dirençte hesaba katılmak zorundadır (Şekil 1.5a). Bu görüşe göre, direnç, metal/OHP arasında  $R_t$ 'ye eşit olmak zorundadır. Diğer bütün dirençler akım üzerinde basit (küçük) dirençler olarak düşünülmelidir. Öyleyse ölçülen  $R_p$ - $R_t$  ilişkisi Şekil 1.5c'de verildiği gibidir, burada akıma karşılık gelen toplam potansiyel düşmesi,  $V_{\text{toplam}}$  ve difüz tabakadaki potansiyel düşmesi,  $V_{\text{dl}}$ 'dir. Nyquist diyagramlarında düşük ve yüksek frekanslardaki reel impedans farkı,  $R_p$  olarak değerlendirilmektedir ve  $R_p$  bütün dirençlerin toplamı olarak alınmaktadır (Özcan vd., 2004).

Şekil 1.6'da, AC impedans spektroskopisi ölçümlerinde, alternatif akımın bir sinüzoidal dalgası görülmektedir. AC impedans yönteminin uygulanmasında, çift tabaka kapasitesi ve metal yüzeyi ile çözeltinin iç kısmı arasındaki dirençlerden oluşan bir "Elektronik eşdeğer devre" tasarlanarak polarizasyon direnci belirlenir (Şekil 1.7).



Şekil 1.6. Sinüzoidal dalga (sinüs dalgası)

Bu şekil, bir korozyon sisteminde metal/elektrolit ara yüzeyinde oluşan çift tabakayı temsil etmektedir. Çift tabaka kapasitesi C olan bir kondansatöre eşdeğer kabul edilmektedir. İmpedans spektroskopinin temelini oluşturmaktadır.



Şekil 1.7. Eşdeğer devre modeli

$R_c$ : elektrolit direnci,  $R_p$ : polarizasyon direnci,  $C_{dl}$ : çift tabakanın kapasite eşdeğeri (kapasitans) dir.

Bu devrenin impedansı:

$$Z = Z_r + iZ_i = R_c + \frac{R_p}{1 + i\omega R_p C_{dl}} \quad (1.10)$$

Burada;

$$\omega = 2\pi f, \quad i = \sqrt{-1} \quad (1.11)$$

Yukarıdaki eşitliğin son teriminin pay ve paydası  $1 - i\omega R_p C_{dl}$  ile çarpımı;

$$Z = R_c + \frac{R_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C_{dl}^2} - \frac{i\omega R_p^2 C_{dl}}{1 + \omega^2 R_p^2 C_{dl}^2} \quad (1.12)$$

$Z_r$  ve  $Z_i$ 'nin aşağıdaki eşitliklere eşit olduğu kolayca görülür:

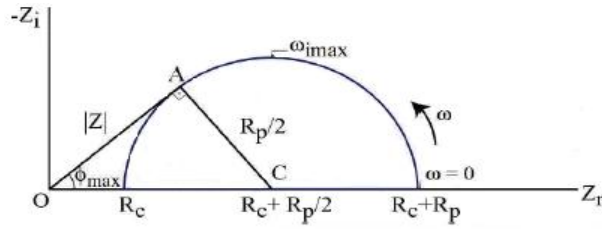
$$Z_r = R_c + \frac{R_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C_{dl}^2} \quad (1.13)$$

$$Z_i = -\frac{\omega^2 R_p^2 C_{dl}}{1 + \omega^2 R_p^2 C_{dl}^2} \quad (1.14)$$

$$\left[ Z_r - \left[ R_c + \frac{R_p}{2} \right] \right]^2 + Z_i^2 = \left( \frac{R_p}{2} \right)^2 \quad (1.15)$$

Son eşitlik merkezi  $(R_c + R_p/2, 0)$  ve yarıçapı  $R_p/2$  olan bir çember denklemdir. Bu eşitliğin grafiği  $Z_r$  yatay eksen ve  $Z_i$  dikey eksen üzerinde gösterilerek bir grafik çizilirse Şekil 1.7'de verilen Nyquist diyagramı elde edilir. Şekil 1.7'de görüldüğü gibi Nyquist diyagramları, iki bölümden oluşmaktadır. Yüksek frekans bölgesinde diyagram yarı daireseldir.  $1/2R_p$ ,  $Z_{i\max}$ 'a eşittir (Erbil, 1987; Gabrielli vd., 1992).

Frekans sıfıra yaklaştıkça  $Z_r$ 'nin  $R_c + R_p$ 'ye eşit olduğu, frekans sonsuza yaklaştıkça  $Z_i$ 'nin  $R_c$ 'ye eşit olduğu kolayca görülür. Polarizasyon direnci belirlendikten sonra Stern ve Geary eşitliği yardımıyla korozyon hızı,  $i_{cor}$  belirlenir. Nyquist diyagramında büyük çaplı yarı daireler, polarizasyon direncinin sayısal olarak dairenin çapına eşit olduğunu gösterir. Bu durumda, korozyon hızı küçük olmaktadır. Korozyon arttıkça, yük transfer direnci değerleri azalır, dolayısıyla, Nyquist diyagramlarında yarı dairelerin çapı azalır.



Şekil 1.8. Şekil 1.7'de verilen elektrik devresinin impedansının Nyquist diyagramı

$$\omega_{imax} = \sqrt{\frac{1}{R_p C_{dl}}}, \quad \phi = \arctan\left(\frac{Z_i}{Z_r}\right), \quad \sin \phi_{max} = \frac{R_p/2}{R_c + R_p/2} \quad (1.16)$$

AC impedans tekniği uygulanması kolay olduğundan, kullanımı son yıllarda artmaktadır (Erbil, 1987; Tüken vd., 2000). AC impedans spektroskopisi, laboratuvar koşullarında yaygın bir şekilde, korozyon hızının belirlenmesi yanında,

kaplama ve korozyon inhibitörlerinin etkilerinin incelenmesinde (Bayol, 2005; Gürten, 2002) sıkça kullanılan bir tekniktir.

## **1.8. Korozyon Önleme Yöntemleri**

Korozyonun önlenmesi için uygulanabilecek birçok yöntem vardır. Alınacak önlemler korozyonu belirli ölçülerde yavaşlatmaya yönelik olup, ekonomik ölçülerde korozyona göz yumulması da kaçınılmazdır. Korozyonu denetim altına almak için yapılacak işlemler bir işletmenin planlaması aşamasında başlar. Sistem planlanırken öncelikle malzemenin seçimi ve tasarımı uygun yapılmalıdır. Daha sonra malzeme ile ortam arasındaki ara yüzeyin ortam koşullarına göre, kaplanması, boyanması ya da başka metalle giydirilmesi gerekir. Bu aşamadan sonra, çalışma koşullarına getirilen bir sistem için ortamla ilgili önlemler alınır. Bu önlemler, ortamda bulunan korozyon bileşenlerin ortamdaki uzaklaştırılması ya da metal yüzeyine ulaşmasının engellenmesi olabilir. Bu işlem ortama eklenecek inhibitör etkili maddelerle sağlanabilir. Bir başka korozyon önleme yöntemi ise metal yüzeyinin potansiyelini değiştirmektir. Metal yüzeyi katodik potansiyellere polarize edilerek metalin çözünmesi yavaşlatılabilir. Ya da anodik potansiyellere polarize edilerek metal yüzeyinde koruyucu bir oksit tabakasının oluşması sağlanabilir. Birincisi yaygın olarak uygulanan ‘katodik koruma’, ikincisi de son yıllarda sınırlı ölçüde uygulamaya başlayan ‘anodik koruma’dır. Katodik korumanın sınırlı ölçüde olanı, metal potansiyelinin yeterince katodik yapılması yerine, bir miktar negatif potansiyel uygulayıp, klorür (Cl<sup>-</sup>) gibi korozyon iyonlarının metal yüzeyine ulaşmasının engellendiği, yarı katodik korumadan da söz etmek olanaklıdır (Erbil, 2012).

### **1.8.1. Malzeme Seçimi**

Herhangi bir metalin değişik ortamlardaki davranışları farklı olduğu gibi, değişik metallerin aynı bir ortamdaki davranışları da farklıdır. Bir malzemenin kullanılacağı ortama göre uygun seçilmesi korozyon önlemlerinde ilk adımdır. Teknikte kullanılan malzemelerin saf metaller olmayıp, alaşımlar olduğu dikkate alınır, malzeme seçiminde her metale özgü korozyon davranışlarının bilinmesinin yeterli olmayacağı görülür. Bilindiği gibi, her metalin tek başına gösterdiği korozyon davranışı ile

birlikte oldukları zaman göstereceği korozyon davranışları oldukça farklıdır. Malzemenin temel bileşeni olan metal şüphesiz genel davranışta belirleyici olacaktır. Her şeyden önce, malzemenin bileşimi bilinmeli, gerilim altındaki davranışları test edilmelidir. İçeriğinde bulunan bileşenlerin malzemeye kazandıracığı özellikler, bu özellikleri nasıl değiştirdiği ve miktarı ile ilişkisi bilinmelidir. Örneğin paslanmaz çelikler içinde Cr, Ni, Mo gibi katkılar ve miktarları çeliğin davranışlarını belirleyici temel bileşenlerdir. Ayrıca kararlı metaller arası bileşikler oluşturan Ti, Nb ve Ta'nın çelik içinde bulunması da metalin örgü arası korozyonuna karşı direnç oluşturmasını sağlar. Çelikler içinde koruyucu oksit oluşturabilen Al, Cr, Si gibi elementlerin bulunması da gerekebilir. Bu bileşenlerin hepsinin aynı bir malzeme içinde bulunması gerektiği düşünülmemelidir. Malzemenin kullanılacağı ortam ve koşullara göre hangi bileşenlerin olması korozyona karşı direnç oluşturuyorsa o bileşenlerin o bileşen üzerinde durulması gerektiği bilinmelidir. Metallerin yüzeyinde oksit tabakası oluşarak korozyona karşı bir koruma sağlanabiliyorsa, oluşan oksidin daha kararlı ve koruyucu olmasını sağlayacak katkılarda bulunabilir. Örneğin, Ni içine Li, Zn içine Al eklenmesi bu etkiyi yapar. NiO içindeki kusurlar Li katkısıyla, ZnO içindeki kusurlar da Al katkısıyla azaltılabilir ve oksit tabakalarının koruyucu etkisi geliştirilir.

### **1.8.2. Ortamla İlgili Önlemler**

Korozif ortamla ilgili olarak alınacak önlemler ya ortamdaki korozif bileşenlerin uzaklaştırılması ya da korozif bileşenlerin metal yüzeyine ulaşmasının engellenmesidir. Korozif bileşenlerin ortamdan uzaklaştırılması farklı şekillerde yapılır. Yapılacak işlem korozif bileşenin türüne bağlıdır. Sudan oksijenin uzaklaştırılması vakumla, azot ya da argonla doyurma ya da sodyum sülfid, hidrazin gibi oksijenle tepkime vererek oksijenin ortamdaki miktarını azaltan maddeler ekleyerek gerçekleştirilebilir. Asitliğin azaltılması ise ortama kireç gibi alkali maddeler ekleyerek sağlanabilir. Tuzlar, sistemde kullanılacak suyun ön hazırlık aşamasında iyon değiştiricilerle ya da ters osmozla uzaklaştırılır. Havadaki nemin uzaklaştırılması nem tutucu maddeler kullanılarak yapılır. Sıcaklığın yükseltilmesiyle (dış ortama göre 6-7 °C artırmak) bağıl nemin düşürülmesi de nemi

uzaklaştırmanın bir diğer yoludur. Korozif bileşenlerin ortamdan uzaklaştırılması her koşulda uygulanabilecek bir yöntem değildir. Korozif maddelerin ortamdan uzaklaştırılmadığı ya da uygulamanın yeterince başarılı olmadığı koşullarda ortama korozyonu yavaşlatıcı maddeler eklenir. Bu tür maddeler genel olarak 'inhibitör' olarak adlandırılır. İnhibitörler başlıca kapalı sistemlere uygulanabilir. Açık ya da sürekli değişken (boru hatlarından akışkanların taşınması gibi) sistemlere de sınırlı ölçüde uygulanabilir. İnhibitör uygulamalarında ortam bileşimi, pH'ı ve malzemenin kullanım amacı dikkate alınır.

### **1.8.3. Malzeme/Ortam Ara Yüzeyinde Alınacak Önlemler**

Malzeme ile ortam arasındaki etkileşimi azaltmanın yolu ara yüzeye adsorplanarak kısmi yalıtım sağlayan inhibitörlerin dışında yapılacak tek şey yüzeyin kaplanması ya da boyanmasıdır. Kaplama ya da boyamanın ortak yanı korunacak metali ortamdan ayırmaktır. Bunun için boya ya da kaplama malzemesinin metal yüzeyi ile çok iyi bütünleşmesi gerekir. Yüzeyde bulunacak en küçük kir ya da safsızlık kaplamanın başarısız olmasına neden olur. Kaplamanın soyulması, çabuk bozulması ya da belirli noktalardan başlayan yerel korozyona neden olabilir. Kaplama ya da boyama organik, inorganik ya da metalik esaslı olabilir. Kaplamanın ortam ve metale göre uygun seçilmesi mutlaka çok önemlidir ama iyi hazırlanmamış bir yüzeye uygulanacak en kaliteli kaplamanın bile başarılı olma şansı yoktur.

Kaplama ve Giydirme: Metal yüzeyin kaplanması, yüzeyin dış ortamla ilişkisini kesmek amacıyla yapılır ve bunun için değişik yöntemler uygulanır. Kaplama malzemesinin metal, oksit ya da organik maddeler olmasına göre uygulanacak yöntemler değişir. Organik malzemelerle kaplama genel olarak boyama olarak da bilinmesine karşın her organik kaplama boyama değildir. Örneğin yüzeyin bir polimerle kaplanması organik kaplamadır ama boyama değildir (Erbil, 2012).

Organik ve İnorganik Kaplama: Metalin yüzeyini kaplayarak korozif ortamla bağlantısını kesmek, korozyondan koruma uygulamalarının en yaygın olanlarından biridir. Kaplamalar organik boyalarla veya metalik boyalarla yapılabilir. Kaplamanın iyi yapılabilmesi için kaplama yapılacak metalin yüzeyinin temiz ve kuru olması

gerekmektedir. Kaplama iyi yapılmazsa, yani yüzeyde kaplanmamış metal kısımlar bulunursa kaplanmamış yüzeylerde korozyon daha hızlanır ve kaplanmamış halinden daha hızlı korozyon devam eder. Kaplama yapılacak metale uygun bir kaplama maddesi seçilmesi gerekir. Hem çalışma koşullarında korozyona karşı dayanıklı olması, hem de ekonomik olması için, birçok uygulamada, metallerin yüzeyi daha soy ve dayanıklı metallerle ince bir film tabaka halinde kaplanır. Organik kaplamalar metal yüzeyinin kapatılmasında en çok uygulanan kaplamadır. Organik kaplamalar çeşitli boyalar, laklar, polimer maddeler kullanılarak yapılabilir. Organik boyalarla yapılan kaplamalarda, öncelikle, boyanın koşullara uygun seçilmesi zorunludur. Yüzeyin sıkı kapatılması gerekir aksi takdirde çukur korozyonuna neden olabileceği için, boyanmamış koşullardan daha da zararlı olabilir. Organik boyalardan başka metalin yüzeyini kaplamada polivinilklorür (PVC), politetrafloretlen (teflon), epoksi reçineler, polistrenbutadien gibi termoplastik, termoset ve plastikler kullanılmaktadır. Metalik kaplamalarda, kaplama metali, kaplanacak malzemeden daha soy ise bu tür kaplama katodik kaplamadır. Kaplamanın çok sıkı olması ve yüzeyinin iyi kapanması gerekir. Çelik üzerine elektrolitik Ni kaplama katodik kaplamalar için çok iyi bir örnektir. Kaplama metali kaplanacak malzemeden daha az soy ise kaplama anodik kaplamadır. Kaplama metali kurban anot gibi etkir. Bu tür kaplamalarda yüzeyin kapaticı olması şart değildir. İnorganik metalik olmayan kaplamalarda yüzey camsı maddelerle kaplanabilir veya yüzey uygun bir oksitle kaplanarak korozyona karşı bir koruma sağlanabilir (Kınan, 2005).

#### **1.8.4. Ara Yüzey Potansiyelinin Değiştirilmesi**

Metalleri korozyona karşı koruma yollarından biri de metal/çözelti ara yüzeyinin potansiyelini değiştirmektir. Bilindiği gibi, korozyon olayında metal yüzeyinde mikro galvanik hücreler oluşur ve bu hücrelerin anot olan kesimlerinde korozyon olur. Anot olan kesimler katot olan kesimlere göre daha negatif potansiyele sahiptir. Korozyonun yürütücü kuvveti, anot ile katot potansiyelleri arasındaki farkın büyüklüğüdür. Anotta metal iyon haline geçerek serbest elektronlar oluşur ve bu elektronlar katot bölgelerindeki indirgenme tepkimesini yürütür. Bir dış güç kaynağından uygulanan negatif potansiyel ile metal yüzeyindeki indirgenme



tepkimesinin gereksinimi olan elektronlar sağlanabilir. Bu durumda metal elektron üretmek zorunda kalmayacağı için korozyon olmaz ya da en azından yavaşlar. Metale dışarıdan uygulanan potansiyelle, yüzeyin potansiyeli, korozyonun olmayacağı yönde kaydırılmış olmaktadır ve bu işlem bazen gerçekten bir dış güç kaynağı ile sağlanır. Bazen de korunması söz konusu olan metale göre, elektron üretmekte daha istekli bir başka metalin elektron kaynağı olarak kullanılması olanaklıdır. Her iki şekilde de yapılan uygulamanın adı ‘katodik koruma’ olarak adlandırılır. Metal yüzeyinin potansiyelini değiştirmenin bir başka yolu da anodik potansiyel uygulamaktır. Anodik potansiyel altında metalin çözünmesi hızlanır. Yapılacak uygulama pasifleşebilen metaller için anlamlıdır. Pasifleşebilen metallerin yüzeyinde bir oksit örtüsü oluşturabilmek için metalin bir miktar çözünmesi gerekir. Uygulanacak anodik potansiyel çözünmeyi hızlandırarak yüzey oksidinin oluşmasını kolaylaştırır. Pasifleşmeyen metaller anodik potansiyel altında daha hızlı çözüneceğinden, uygulama yapılacak metalin mutlaka pasifleşiyor olması ve karakteristiklerinin iyi bilinmesi gerekir (Erbil, 2012).

**Anodik Koruma:** Anodik koruma, metalin potansiyelini korozyon potansiyeline göre daha anodik değerlerde tutarak korozyon hızının azaltılması yöntemidir. Bu tür koruma ancak pasifleşebilen metallere uygulanır. Metalin akım-potansiyel karakteristikleri iyi bilinmelidir. Pasiflik bölgesinde uygulanan potansiyel, metalin daha fazla aşınmasını önler. Metal başlangıçta bir miktar çözünerek yüzeyini kapatır ve pasif bir tabaka oluşturur. Uygulanan anodik pasif potansiyelde, oluşan pasif tabakanın sürekliliği sağlanır. Bu yöntemle çalışılırken koşulların çok iyi araştırılması gerekmektedir. Pasifleşmeyen metallere uygulanmadığı gibi, yapılacak bir hata korozyonu daha da hızlandırabilir (Erbil, 1985).

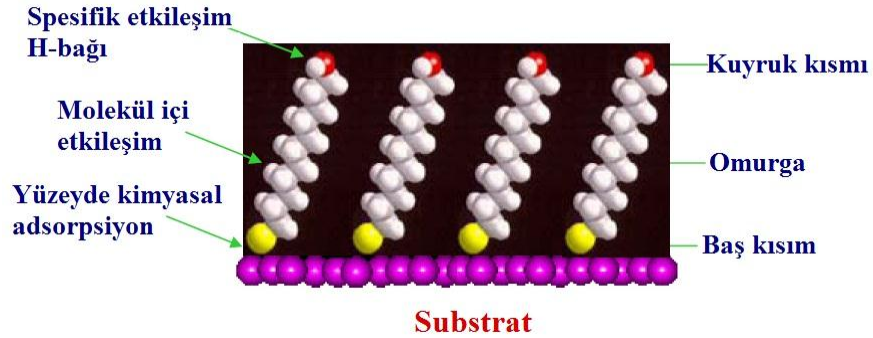
**Katodik Koruma:** Katodik koruma normal olarak, elektriksel temas durumunda korozyona uğrayan metalin galvanik seride kendisinden daha yukarıda yer alan metal ile birleştirilmesi sonucunda sağlanır. Katodik korumada, korozyondan korunmak istenen metal katot yapılarak galvanik bir pil oluşturulur. Bu tür koruma sağlanmak için, genelde çinko ve magnezyum kullanılır. Gemilerin katodik yöntemle korunması için dümen veya pervane bölgesinde tekneye çinko ve magnezyum anotlar bağlanır.

Ev ve endüstriyel su ısıtıcılarında ve yüksek su tanklarında katodik koruma için yaygın olarak magnezyum anotları kullanılır.

Bazı durumlarda dışarıdan bir gerilim kaynağı aracılığı ile akım uygulanır. Bu durumda anot karbon, grafit veya platin gibi dayanıklı malzemelerden oluşur. Bu uygulamada katodik akımın korunacak metalden çözeltiliye geçmesi sağlanır. Yer altındaki borular, gemi gövdeleri ve buhar kazanları gibi yapılar bu yöntemle korunur (Erbil,1985).

### 1.9. Kendi Kendine Biriken Tek Tabakalı Molekül (SAM)

Genel anlamda, SAM bir çözücü içerisinde yüzey aktif madde özelliğine sahip molekülün çözelti içerisinde bir substratın daldırılması sonucu oluşan sıralı ve yönlendirilmiş organik filmler olarak tanımlanabilir (Şekil 1.9).



Şekil 1.9. SAM'ın şematik görünümü

Bu sıralı moleküller üç birimden oluşmaktadır; substrata kuvvetlice bağlanan yüzey aktif baş grup, filmin dış yüzeyini oluşturan kuyruk grup ve yüzey özelliklerini geliştiren modifiye bir zincir ya da omurgadır. SAM'ın yapısı ve yoğunluğu substrat ile adsorbanın arasındaki bağ yapmamış elektronlar, elektrostatik ve Van der Waals kuvvetleri ile bağ uzunluğu, bağ açıları ve molekül bükülmeleri gibi molekül içi etkileşimler arasında gerçekleştiği bilinmektedir. Kuyruk gruplar, belirli ölçüde SAM'ın yapısını etkiler ve bunlar güçlü polar karakteristik ya da yeterince geniş özellik sağlarlar. Substrat üzerinde SAM filminin hazırlanması oldukça basit ve bu iş için son derece düşük miktarlarda organik moleküller yeterli olmaktadır. Yüzey özelliklerinin istenilen bir şekilde oluşturulmasında çeşitli fonksiyonel gruplar ile

SAM filmi tasarlanabilir. SAM filmi yapısının nano boyutlu olması ona ayrı bir özellik kazandırmaktadır. Bu özellikler, SAM alanındaki çalışmalarda kayda değer araştırma faaliyetlerinin olmasına ve mikroskopik boyutlarda SAM yapısını anlamada ilerlemelerin kaydedilmesini sağlamıştır (Huimin, 2004). Son yıllarda literatürde de SAM yapısı ve yüzey özellikleri hakkında birçok çalışma bulunmaktadır. Rao ve diğerlerinin yapmış oldukları çalışmalarında, 5-metoksi-2-(oktadesiltiy) benzimidazol bileşiğinin, azot üzerinden bakır yüzeyine kimyasal olarak adsorplandığını rapor etmişlerdir (Appa Rao vd.,2010). Bir başka çalışmada, 1 M HNO<sub>3</sub> çözeltisinde bakır yüzeyinde üç benzotriazol türevinin elektrokimyasal davranışını moleküler dinamik metot kullanarak araştırmışlar ve üç benzotriazol türevinin bakır yüzeyine benzotriazol halkasından ve heteroatomlardan adsorbe olduğunu bildirmişlerdir (Khaled vd., 2009). SAM'ın korozyon inhibitör özelliği incelenen çalışmalara örnekler verilecek olursa, 2003 yılında yapılan bir çalışmada (Wang vd., 2003), Karbazol ve N-vinilkarbazol olan iki yeni molekülün SAM özelliklerini çalışmalarında incelemişler ve Karbazol'ün inhibisyon etkinliğinin % 91,1 iken N-vinilkarbazol'ün etkinliğinin ise % 93,4 olduğunu rapor etmişlerdir. Kükürt içerikli bileşiklerin bakırın korozyonunda metal yüzeyi ile güçlü etkileşiminden dolayı yaygın olarak kullanıldığı literatürde belirtilmektedir (Ihs ve Liedberg, 1994). Örneğin, Laibinis ve Whitesides (Laibinis ve Whitesides,1992) bakır yüzeyinde alkantiyollerin bakırın korozyonunda oldukça etkili inhibitörler olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca, Feng ve diğerleri, 0,5 M NaCl çözeltisi içerisinde bakırın korozyonunda yine alkantiyolleri kullanmışlardır (Feng vd.,1997). Aramaki ve arkadaşları bakır metali üzerinde oktadekantiyol SAM filminin 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde etkinliğinin, % 80,3 olduğunu rapor etmişlerdir (Yamamoto vd., 1993). Quan ve arkadaşları sentezledikleri kükürt hetero atomu içeren Schiff Bazının bakırın korozyonunda SAM film etkisini incelemişlerdir (Quan vd., 2001).

SAM filmlerinin en önemli avantajları; i) metal yüzeyine güçlü bir şekilde yapışarak basit kimyasal adsorpsiyon işlemiyle oldukça ince film tabakası oluşturması, ii) film kalınlığı seçilen adsorbanın derişiminin değiştirilmesi ile nonometre boyutunda oluşturulabilmesi ve iii) metal yüzeyinde film tabakasının bulunması metal yüzeyinin hidrofilik özelliği dışında substratın karakteristiğini ve görünümünü

değiştirmemesidir (Zamborini ve Crooks, 1998). Bu yüzden SAM filmleri, metal substratları farklı korozif ortamlarda korozyondan korumada oldukça büyük olanaklar sağladığı literatürde rapor edilmiştir (Li vd., 2004).

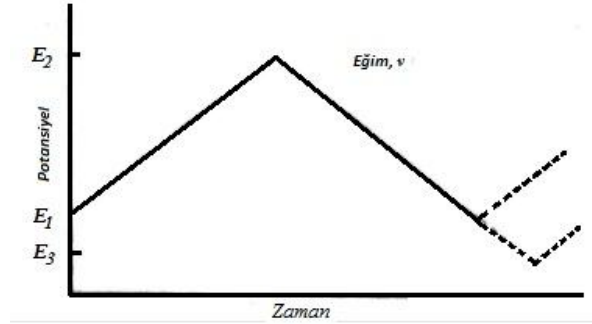
Organik moleküller ve polimerler tarafından metal yüzeyinin modifiye edilmesi ile metallerin korozyon hızı önemli ölçüde azalabilir. Genellikle kalınlıkları 10-100 µm arasında değişen ince çok tabakalı film olarak davranan organik kaplar materyalleri korozyondan korumak için çoğu zaman kullanılırlar. Bununla birlikte ince veya ultra ince korozyon koruyucu filmler modern alandaki araştırma materyallerinin (mikro mekanik veya mikro elektronik araçların) gibi düşünülmektedir. İnce veya ultra ince koruyucu filmlerin kalınlıkları 0,1 µm'den daha az olmak zorundadır. Kalınlığı 10µm'den düşük olan SAM'lar bu tür uygulamalar (mikro mekanik veya mikro elektronik) için dikkat çekmektedir.

Çoğu organik kaplamalarda metal polimer ara yüzeyine oksijen ve su hareket edebilmekte ve kaplamanın bu bariyer özelliği korozyona karşı dayanımını arttırdığına inanılmaktadır. Bununla birlikte, birçok organik kaplamalar su ve oksijen için yüksek geçirgenliğe sahiptir. Bu durum korozyona karşı korumada, metal polimer ara yüzeyinin bazı elektrokimyasal özelliklerinden dolayı geniş difüz çift tabaka oluşumuna katkı sağlamaktadır. Fakat difüzyon sürecine bariyer etki göstermemektedir. Korozyon sürecinin iki ana reaksiyonu vardır; anodik metal çözünmesi ve katodik oksijen indirgenmesidir. Korozyon inhibitörleri bunların her ikisini veya bir tanesinin hızını azaltabilmektedir. Yüzeyde kusurların bulunması (delikler, çukurlar) oksijenin elektrokimyasal indirgenmesi sonucu serbest olan OH<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup> gibi agresif iyonların saldırısına uğrar ve kaplama ile yüzeyin kimyasal bağı koparır (Hammond vd.,1979; Leidheiser, 1981). Böylece bileşim, yapı ve metal/kaplama ara yüzeyindeki kimyasal bağlar, korozyon inhibisyonunda kaplamanın kalınlığından daha önemlidir. Sonuç olarak, kaplamanın ilk tek tabakası ve substrat arasında kimyasal etkileşimi artırıcı elektrokimyasal reaksiyonlar ve metal kaplama ara yüzeyindeki oksijen indirgenmesi gibi reaksiyonlar azalacaktır (Huimin, 2004).

## 1.10.Yüzey Analiz Yöntemleri

### 1.10.1.Dönüşümlü Voltametri (CV)

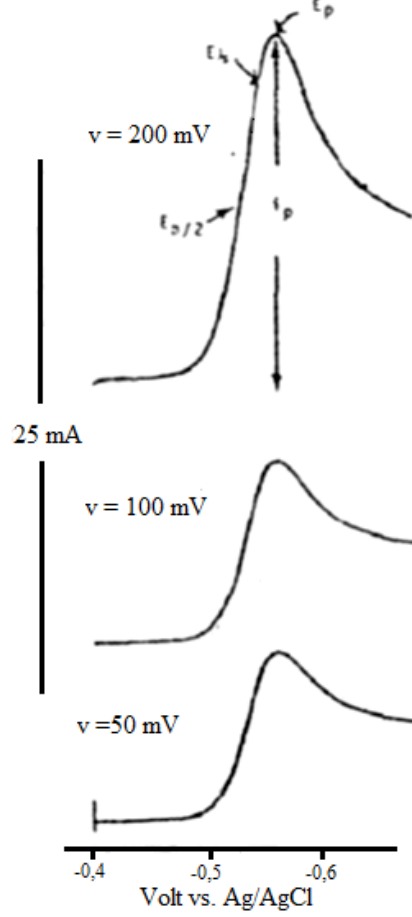
Dönüşümlü voltametri tekniği elektrokimyasal teknikler içinde en yaygın kullanılan tekniktir. Bu teknikte potansiyel, zamanla doğrusal olarak değiştirilir. Potansiyelin zaman ile değişmesi tarama hızı olarak adlandırılır. Uygulanan potansiyelin zamanla değişim grafiği Şekil 1.10'da verilmiştir. Potansiyel taraması bir  $E_1$  başlangıç potansiyeli ve  $E_2$  potansiyeli arasında yapılırsa metot doğrusal taramalı voltametri adını alır (LSV). Eğer  $E_2$  potansiyeline ulaşıldıktan sonra aynı tarama hızıyla ilk tarama yönüne göre ters yönde tarama yapılırsa metodun adı dönüşümlü voltametri olur. Ters taramada potansiyel  $E_1$ 'de sonuçlanabileceği gibi farklı bir  $E_3$  potansiyeline de götürülebilir. İleri taramada indirgenme olmuşsa ters taramada yükseltgenme meydana gelir. LSV analitik çalışmalar için uygun bir metottur. Fakat elektrot mekanizmalarının incelenmesinde, adsorpsiyon olayının araştırılmasında ve kinetik çalışmalarda CV tekniği daha çok kullanılır.



Şekil 1.10. Doğrusal taramalı ve dönüşümlü voltametri tekniklerinde potansiyel taramasının zamanla değişimi

Elektroda hızlı bir potansiyel taraması uygulandığı zaman potansiyel, standart indirgenme potansiyeli değerine yaklaşıncaya madde indirgenmeye başlar. Elektrot negatif potansiyelle doğru tarandığında, yüzeyindeki maddenin indirgenme hızı ve buna bağlı olarak da akım artar. İndirgenme hızı yeterince büyükse, akımı elektrot yüzeyine difüzyonla gelen madde miktarı kontrol eder. Zamanla difüzyon tabakası kalınlaşacağından difüzyon hızı azalır ve akım da azalmaya başlar. Bu açıklamalar asılı duran civa elektrotta alınan doğrusal taramalı voltamogramın pik şeklinde olacağını göstermektedir (Şekil 1.11). CV'de elde edilen pik akımının büyüklüğü

elektroaktif maddenin konsantrasyonu, aktarılan elektron sayısı, elektrot yüzey alanı ve difüzyon katsayısı ile değişir (Greef vd., 1993).



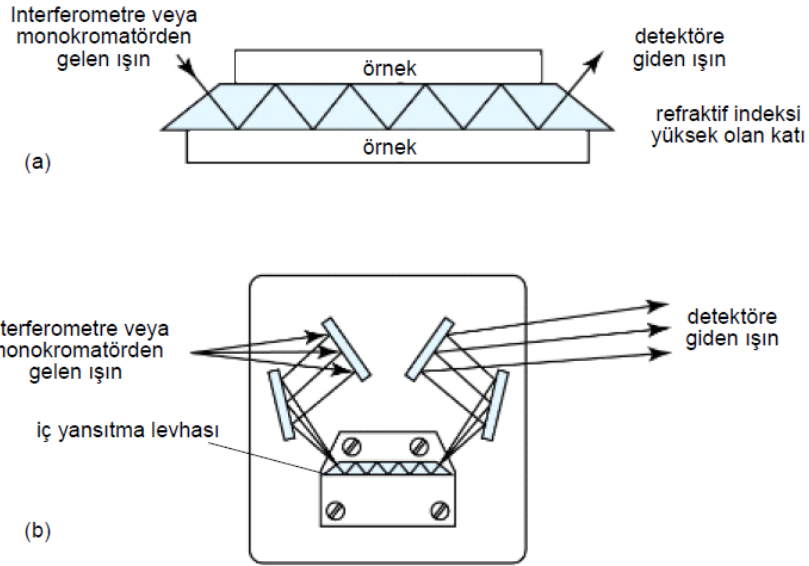
Şekil 1.11. Doğrusal taramalı voltametri de akım-potansiyel eğrileri ve akımın tarama hızıyla değişimi

Dönüşümlü voltamogramların ayrıntılı incelenmesiyle;

- Bir sistemin hangi potansiyellerde ve kaç adımda indirgenip yükseltildiğini,
- Elektrokimyasal açıdan tersinir olup olmadığını,
- Elektrot tepkimesini izleyen bir çözelti tepkimesinin olup olmadığını,
- Oluşan ürünlerin kararlılığını,
- Elektrot tepkimesine giren maddelerin veya ürünlerin elektrot yüzeyine tutunup tutunmadıklarını anlamak mümkün olmaktadır (Yıldız vd., 1997).

### 1.10.2. Azaltılmış Toplam Yansıma Spektrometresi (ATR)

Bir ışın demeti çok yoğun bir ortamdan az yoğun bir ortama geçerse yansıma olur; kritik bir açı ile yansıma tamamlanır. Işının yansımadan önce az yoğun ortama bir miktar girdiği ve ondan sonra yansıdığı teorik ve deneysel olarak saptanmıştır. Işının girdiği derinlik, ışının dalga boyuna, iki maddenin kırılma indekslerine ve gelen ışının yüzeyle yaptığı açıya bağlı olarak değişir. Bu derinlik bir dalga boyunun kesirlerinden bir kaç dalga boyuna kadar olabilir. Az yoğun ortam ışın absorblama özelliğinde ise gelen ışını zayıflatarak gönderir. Bu olay azaltılmış toplam yansıma (ATR) olarak bilinir. Şekil 1.12a'da, örnek, kırılma indeksi yüksek şeffaf bir kristal maddenin arasına konur. Kristal, talyum bromür/talyum iyodürün (veya Ge ya da ZnSe) karışık bir kristalidir. Işının, geliş açısı ayarlanarak kristalden geçip dedektöre ulaşmaya kadar çok sayıda yansıması sağlanır. Her bir yansımada ışın absorblanır ve zayıflar.



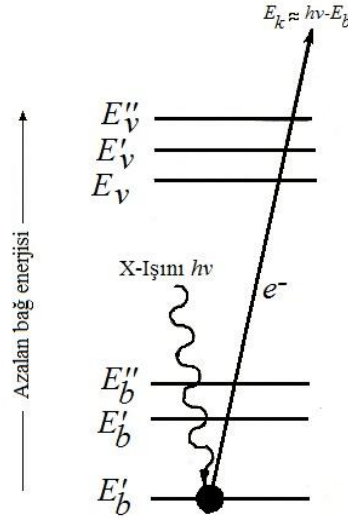
Şekil 1.12. Zayıflatılmış toplam yansıma cihazı a) Yansıma plakasına monte edilmiş bir örnek, b) İç yansıma adaptörü

Şekil 1.12b, iç yansıma ölçmelerinin yapılmasını sağlayan bir adaptörün optik diyagramıdır; sistem kızıl ötesi spektrometrelerin çoğunda hücre bölmesine yerleştirilebilecek şekilde hazırlanmıştır. Gelen ışının açısı  $30^\circ$ ,  $45^\circ$  veya  $60^\circ$  olabilir. Bu amaçla kullanılabilen sıvı hücreleri de mevcuttur. İç-yansıma spektrumları, normal absorpsiyon spektrumlarına kısmen benzerler, fakat aynı değildirler. Aynı

pikler elde edildiğinde, piklerin bağıl şiddetleri farklı olur. Absorbanslar gelen ışının açısına bağlıdır, fakat örneğin kalınlığına bağlı değildir; çünkü ışın örneğin ancak bir kaç mikrometrelik bir kısmına girişim yapabilir. İç-yansıtımlı spektroskopi polimerler, kauçuklar ve diğer katı maddelere uygulanabilir. Bu yöntemle alınan spektrumlar yabancı pikleri içermezler (Skoog, 1998).

### 1.10.3. X-Işımları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

X-ışını fotoelektron spektroskopisi çeşitli elektron spektroskopisi yöntemlerinden biridir. Diğerleri; UV fotoelektrik spektroskopisi, elektron çarpma (impakt) spektroskopisi ve Auger spektroskopisi yöntemleridir. Bunların hepsinde bir X-ışını spektrometresi yerine bir elektron spektrometresi kullanılır. XPS, elektronları enerjilere göre sınıflar; diğerlerinde X-ışını hem enerjiye ve hem de dalga boyuna göre incelenir.

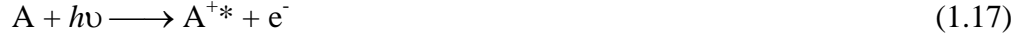


Şekil 1.13. XPS'deki olayın şematik gösterilişi

XPS sadece örneğin atomik bileşimi hakkında bilgi vermekle kalmaz, aynı zamanda incelenen elementin ait olduğu bileşiklerin yapısı ve elementlerin yükseltgenme basamağı hakkında bilgi sağlar. Şekil 1.13, XPS ile ilgili olan fiziksel olayları şematik olarak göstermektedir. Burada,  $E_b$ ,  $E'_b$  ve  $E''_b$  bir atomun K ve L iç kabuk elektronlarının enerjilerini göstermektedir. Daha üste yer alan üç çizgi daha dış kabuğun veya değerlik elektronlarının enerji seviyelerini temsil etmektedir. Şekilde



görüldüğü gibi,  $h\nu$  enerjili monokromatik X-ışını demetindeki fotonlardan biri K orbitalinin  $E_b$  enerji seviyesindeki bir elektronu koparır. Bu olay;



şeklinde yazılabilir. Burada A bir atom, molekül ya da iyonun;  $A^{+*}$  ise elektronik olarak uyarılmış ve pozitif yükü A'dan bir fazla olan iyonu temsil etmektedir.

Yayınlanan elektronların kinetik enerjisi,  $E_k$  bir elektron spektrometreyle ölçülür. Daha sonra elektronun bağlanma enerjisi,  $E_b$

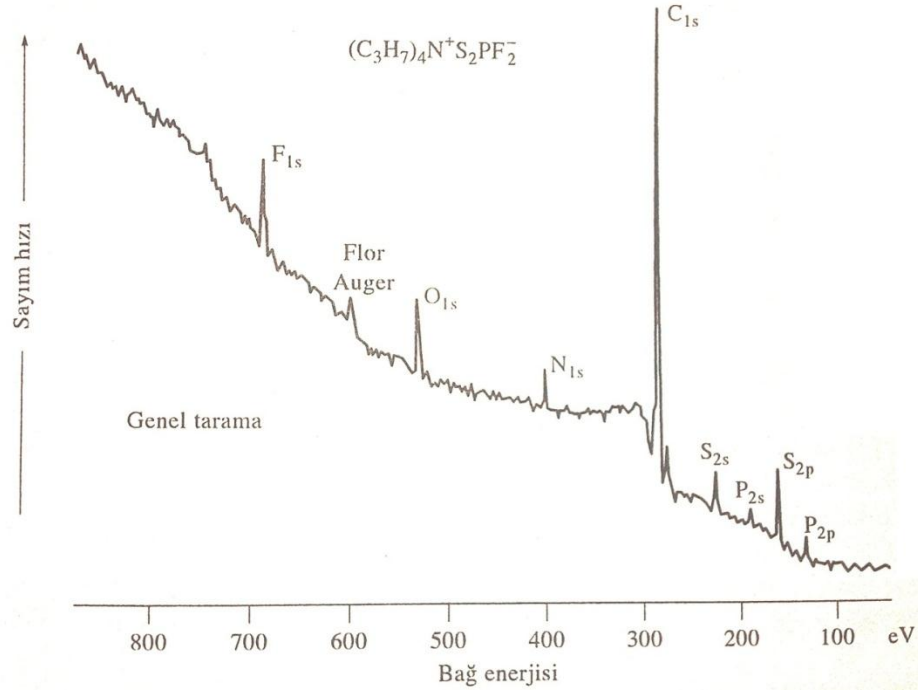
$$E_b = h\nu - E_k - w \quad (1.18)$$

eşitliğine göre hesaplanır. Bu eşitlikte spektrometrenin iş fonksiyonu olarak adlandırılan  $w$ , elektronun oluşturulduğu ve ölçüldüğü elektrostatik ortam için bir düzeltme faktörüdür. İş fonksiyonu  $w$  değerini hesaplamak için çeşitli yöntemler mevcuttur. Bir elektronun bağlanma enerjisi elektronun yayınlandığı atomun ve orbitalin karakteristiğidir. Şekil 1.14 bağlanma enerjisinin ( $E_b$ ) bir fonksiyonu olarak elektron sayım hızının grafiğe alındığı bir düşük ayırıcılı XPS spektrumunu göstermektedir.

Tayin edilecek analit altı elementten oluşan organik bir bileşiktir. Hidrojen hariç bileşikteki her bir elementin pikleri ayrı ayrı belirgin bir şekilde gözlenebilmektedir. Ayrıca bileşikte yer almadığı halde spektrumda gözlenen oksijen piki, bileşikte bir yüzey yükseltgenmesi olduğunu gösterir. Beklendiği gibi atom numarası arttıkça çekirdeğin pozitif yükünün artması nedeniyle, 1s elektronlarının bağlanma enerjisi artar.

Spektrumdan görüleceği gibi bir element için birden fazla pik gözlenebilir; burada hem kükürt ve hem fosfor için 2s ve 2p elektronlarına karşı gelen pikler ortaya çıkmıştır. Fırlatılan her elektronun enerjisini esnek olmayan çarpışmalarda kaybetmesi sonucu her karakteristik pikle yanında ortaya çıkan kuyruklanmalar spektrumda büyük bir zemin sayımına neden olmuştur. Bu elektronların kinetik enerjisi çarpışma yapmayan elektronların kinetik enerjisinden daha azdır ve bu nedenle daha düşük kinetik enerjilerde veya daha yüksek bağlanma enerjilerinde

görülürler (Eşitlik 1.18). Şekil 1.14'den anlaşılacağı gibi XPS, katı yüzeylerdeki elementlerin kalitatif analizine olanak sağlar.

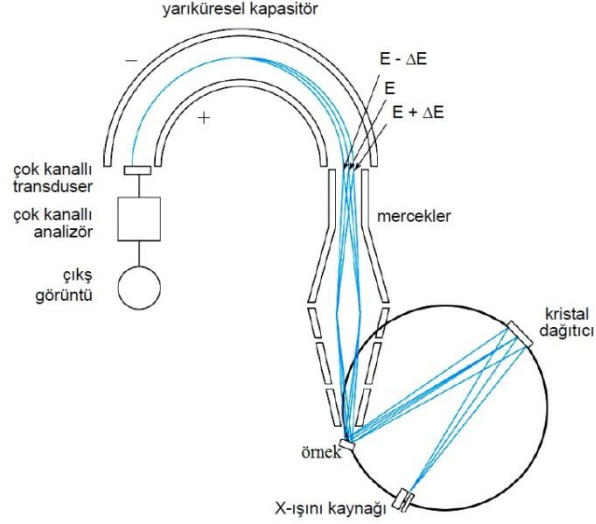


Şekil 1.14. Tetrapropilamonyumdiflorürtiyofosfat'ın XPS spektrumu

Cihaz: Elektron spektrometreleri, işlevleri optik spektroskopik cihazlardakine benzer bileşenlerden oluşmuştur. Bunlar: (1) kaynak, (2) numune tutucu, (3) monokromatör görevi yapan bir analizör, (4) dedektör, (5) sinyal işlemcisi ve çıktı-okuma. Şekil 1.15, bu bileşenlerin tipik bir yerleşim düzenini göstermektedir. Elektron spektrometrelerinde bütün bu bileşenlerdeki basıncı  $10^{-5}$  ile  $10^{-10}$  torr'a kadar düşürebilecek çok karmaşık vakum sistemleri mevcuttur.

Uygulamaları: XPS'in uygulama alanları arasında katalitik yüzeylerdeki aktif uçların ve konumlarının belirlenmesi, yarı iletkenlerdeki yüzey kirleniminin saptanması, insan cildinin bileşiminin incelenmesi ve metaller ve alaşımlardaki oksit yüzey tabakalar üzerindeki çalışmalar sayılabilir. XPS yöntemi kimyasal yapıların aydınlatılmasında da önemli bir cihazdır. Alınan bilgilerin hassasiyeti NMR ve infrared spektroskopisi

yöntemleri ile kıyaslanabilir seviyededir. Ayrıca, bir elementin oksidasyon durumlarının açıklanmasına da olanak verir.



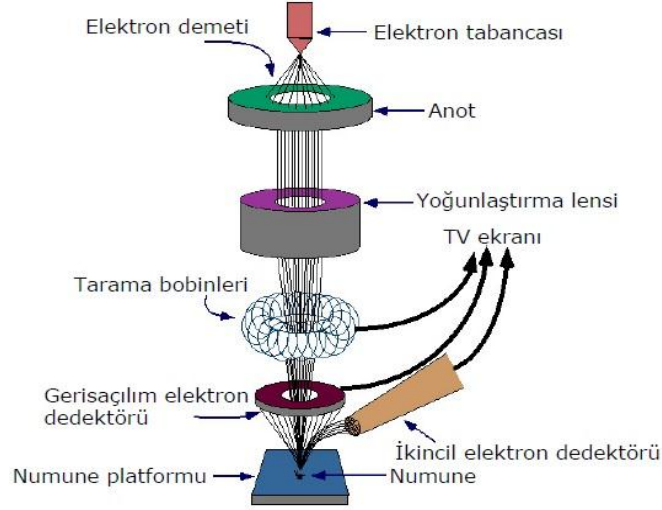
Şekil 1.15. Modern bir ESCA cihazının şematik diyagramı; bir monokromatik X-ışını kaynağı ve bir yarı küresel alan spektrometre bulunur

#### 1.10.4. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)

Taramalı elektron mikroskopisinde, katı numune yüzeyi raster düzeninde yüksek enerjili bir elektron demetiyle taranır. Bu teknikte yüzeyden çeşitli tür sinyaller oluşturulur. Bunlar geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlar, Auger elektronları, X-ışını floresans fotonları ve değişik enerjili diğer fotonlardır. Bütün bu sinyaller yüzey çalışmalarında kullanılmış olmakla beraber, bunların içinde en yaygın olan iki tanesi (1) taramalı elektron mikroskopinin temelini oluşturan geri saçılmış ve ikincil elektronlar ve (2) elektron mikroskop analizinde kullanılan X-ışını emisyonudur. SEM yüksek çözünürlüklü resim oluşturmak için vakum ortamında oluşturulan ve aynı ortamda elektromanyetik lenslerle inceltelen elektron demeti ile incelenecek malzemeyi analiz etme imkanı sunar. SEM optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır (Şekil 1.16).

Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için yoğunlaştırma lensi, demeti numune

üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta donanımlar ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır.



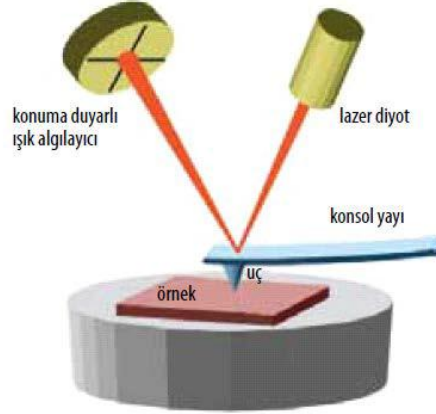
Şekil 1.16. SEM cihazının şematik diyagramı

Tüm optik kolon ve numune  $10^{-4}$  Pa gibi düşük bir basınçta tutulmaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınmaları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır (<http://www.istanbul.edu.tr/eng/metalurji/sem.htm>).

#### 1.10.5. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

1986 yılında bulunan atomik kuvvet mikroskobu hem iletken hem yalıtkan yüzeylerdeki atomların tek tek ayrılmasını sağlar (Binnig vd.,1996). Bu sistemden kuvvete karşı duyarlı bir ucu iğneli bir pikap koluna benzer denge çubuğu tüm numune yüzeyi üzerinde raster düzeninde taranır. Denge çubuğu ile numune arasında oluşan kuvvet, denge çubuğundaki küçük oynamalara neden olur ve bu küçük oynamalar optik araçlarla tayin edilir. Taramalı tünelleme mikroskopta olduğu gibi, ucun veya bazen numunenin hareketi bir piezoelektrik tüple sağlanır. Tarama

sırasında uçta oluşan kuvvet, ucun aşağı ve yukarı hareketiyle sabit tutulur ve bu topografik bilgi sağlar. Atomik kuvvet mikroskobunun avantajı iletken olmayan numunelere uygulanabilmesidir. AFM'nin bir diğer avantajı biyolojik numunelerin şekil görüntülerinin daha az bozulduğu su altında görüntü alınabilmesidir (Skoog, 1998).



Şekil 1.17. AFM cihazının şematik diyagramı

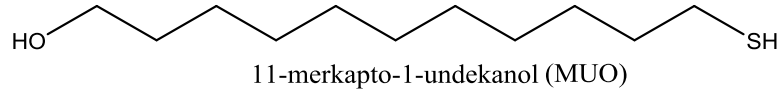
Atomik kuvvet mikroskobu kısımları, esnek bir maniveladan ve buna bağlı bir uçtan oluşur. Manivela genellikle silikon ya da silikon nitrürdür. Uç numune yüzeyine yakın bir mesafeye getirilince, uç ile yüzey arasındaki kuvvetler manivelanın bükülmesine yol açar. Duruma bağlı olarak ölçülen kuvvetlere; mekanik temas kuvveti, Van der Waals kuvveti, elektrostatik kuvvet, manyetik kuvvet örnek verilebilir. Kuvvetler ile birlikte, diğer başka özellikler eşzamanlı olarak özel tip algılama teknikleri ile ölçülebilir.

Atomik kuvvet mikroskobu çalışma prensibi: Atomik boyutlara kadar sivriltilmiş bir iğne ucu yardımıyla, yüzeyin yüksek çözünürlükte üç boyutlu görüntülemesini sağlar. Görüntüleme, iğne ucunun yüzey ile etkileşiminin incelenmesi sonucunda gerçekleşir. Taramalı alan mikroskobunda üç farklı teknik kullanılabilir. Bunlar:

- İğnenin yüzeye temas ettirilerek uygulandığı temas yöntemi
- İğnenin yüzeye temas etmediği, temassız yöntem
- İğnenin yüzeye vurularak uygulandığı, vurma yöntemi

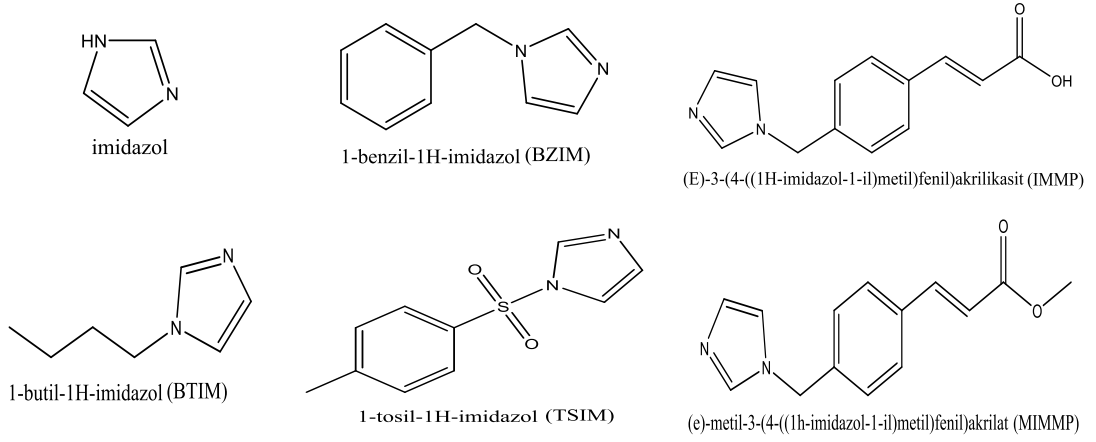
## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

**Taneichi vd.**, 2000 yılında yapmış oldukları çalışmalarında, bakır üzerine adsorplanmış kendi kendine biriken tek tabaka alkanotiyoli bakırın korozyonuna karşı iki boyutlu polimer film oluşturması için alkil klorosilan ile modifiye etmişlerdir. Araştırmacılar, alkilzosiyanat klorosilan modifiye edicinin alternatifi olarak kendi kendine biriken 11-merkapt-1-undekanol'un (MUO) modifikasyonunu kullanmışlardır. Çünkü film hazırlama işlemi kolay ve Cl<sup>-</sup> iyonu ile hazırlanan film kontamine olmamaktadır. Ayrıca, isotiyosiyanatla yapılan modifikasyon klorosilan ile yapılan modifikasyondan daha üstün olduğunu rapor edilmiştir. Atmosfere açık koşullarda 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içeren çözeltide bakırın korozyonuna oktil ve oktadesilizosiyanat ile modifiye edilmiş MUO tek tabakasının korozyona karşı koruma etkinliği sırasıyla % 94,7 ve % 95,4 olarak bulunmuştur. Araştırmacılar, yüzey filmlerinin karakterizasyonu Fourier transform yansıma, X-ışını fotoelektron spektroskopisi ve temas açısı ölçümleri ile yapıldığını rapor etmişlerdir (Taneichi vd., 2000).



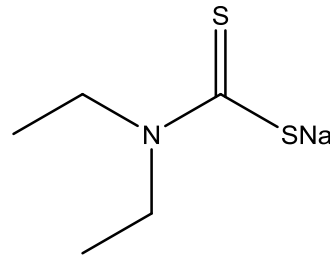
Şekil 2.1. MUO'nun yapısal formülü

**Zhang vd.**, (2009), yaptıkları çalışmada, kendi kendine biriken imidazol ve türevlerinin filmlerini demir yüzeyinde hazırlamışlardır. 0,5 M sülfürik asit çözeltisi içerisinde demirin korozyonuna karşı bu filmlerin koruma güçleri AC impedans spektroskopisi ve polarizasyon teknikleri ile araştırmışlardır. EIS ve polarizasyon eğrileri imidazol ve türevlerinin demir yüzeyi üzerinde oluşturdukları filmlerin demiri korozyondan korumada oldukça etkili olduğunu rapor etmişlerdir. Araştırmacılar, çalıştıkları imidazol ve beş farklı türevi içerisinde korozyona karşı en iyi korumayı (E)-metil 3-(4-((1H-imidazol-1-yl)metil)fenil)akrilat (MIMMP) molekülünün oluşturduğu yapıda gördüklerini belirtmişlerdir. Ayrıca, kendi kendine biriken tek tabaka imidazol ve türevlerini X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) yöntemiyle de karakterize etmişler ve imidazol yapılarının demir yüzeyi üzerine adsorplandığı desteklenmiştir (Zhang vd., 2009).



Şekil 2.2. İmidazol ve türevlerinin yapısı

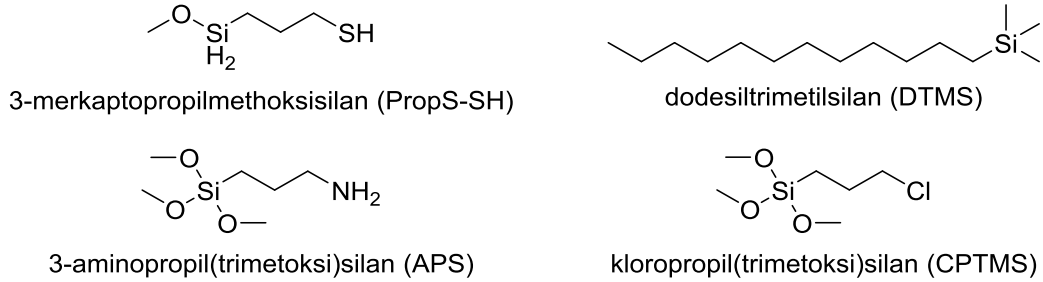
**Liao vd.,** tarafından yapılan bu çalışmada, bakır yüzeyi üzerine sodyum dietiltiyokarbomat'ın (DDTC) kendi kendine biriken tek tabaka oluşumunu SER ve EDS analizleri ile araştırılmıştır. Sonuçlar bakır yüzeyi üzerine DDTC SAM'ın moleküldeki kükürt atomu üzerinden kimyasal olarak adsorplandığını göstermiştir. DDTC SAM'ın korozyon inhibisyon etkinliği, % 3,5 NaCl içeren çözeltide dönüşümlü voltametri, polarizasyon yöntemi ve elektrokimyasal impedans yöntemlerini kullanarak belirlenmiştir. Elektrokimyasal impedans sonuçları DDTC SAM'ın maksimum inhibisyon etkinliğinin % 99'a ulaştığını göstermektedir. Ayrıca kuantum kimyasal hesaplamalarda DDTC'nin HOMO ve LUMO arasındaki  $\Delta E$ 'nin oldukça küçük olduğunu ve DDTC molekülündeki geniş negatif yük bakır yüzeyi üzerindeki DDTC SAM oluşumunu kolaylaştırdığını rapor etmişlerdir (Liao vd., 2011).



Sodyum dietilkarbamotditiyoat (DDTC)

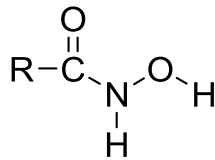
Şekil 2.3. DDTC'nin yapısal formülü

**Fan vd.**, kendi kendine tabakalaşan 3-merkaptopropiltrimetoksisilan (PropS-SH), dodesiltrimetilsilan (DTMS), 3-aminopropil(trimetoksi)silan (APS) ve kloropropil(trimetoksi)silan (CPTMS) moleküllerinin pirincin korozyonuna karşı silan molekül yapılarının etkisini incelemiştir. Sonuçlar, 0,2 M NaCl çözeltisinde pirincin korozyonunu PropS-SH, CPTMS ve DTMS filmleri inhibe ederken APS'nin iyi bir inhibitör olmadığını göstermiştir. PropS-SH ve DTMS filmlerinin inhibitör etkisi Langmuir adsorpsiyon izotermine uyan kimyasal adsorpsiyon ile açıklanmaktadır. Tiyolat bağının oksan bağına göre pirinç yüzeyine çok daha iyi tutunduğunu rapor etmişlerdir (Fan vd., 2011).



Şekil 2.4. Silan türevlerinin yapısal formülleri

**Alagta vd.**, farklı alkil uzunluğundaki hidroksi amik asitlerin  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CONHOH}$  SAM filmlerinin karbon çeliği yüzeyindeki oluşumlarını incelemiştir. Tek tabakaların korozyondan koruma özellikleri elektrokimyasal polarizasyon eğrileri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi, X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve temas açısı yöntemleri kullanılarak incelenmiş ve karakterize edilmiştir.



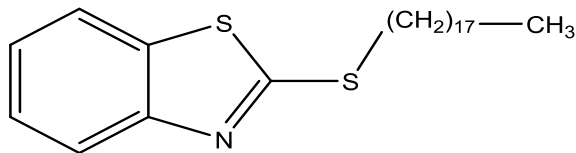
Şekil 2.5. Hidroksiamik asit yapısal formülü

XPS sonuçları, karbon çeliği yüzeyine hidroksiamik asit moleküllerinin adsorplandığını göstermekte ve modifiye yüzeydeki temas açısı değerleri hidrofobik hidroksi amik asit filmlerinin oluştuğunu desteklemektedir. Elektrokimyasal deney sonuçları, korozyon potansiyeli değerlerinin pozitif yöne doğru kaydığını, karbon



çeliğinin çözünmesindeki anodik akım değerlerinin azaldığını ve hidroksumik asit'in anodik tip inhibitör olarak davrandığını göstermektedir. Bununla birlikte, zincir uzunluğu ve bekleme süresi korozyona karşı koruma etkinliğini arttırdığı rapor edilmiştir (Alagta vd., 2008).

**Appa Rao vd., (2009)** kendi kendine tek tabaka oluşturan 2-(oktadesiltiyo)benzotiazol (2-OTBT) molekülünü 7 N nitrik asitle 30 saniye yüzeyi aşındırılmış bakır elektrot yüzeyinde oluşturmuşlardır. Araştırmacılar, SAM'ın oluşumunun 20 mM (2-OTBT) ve etil asetat çözeltisinde 24 saat bekleme süresi olan optimum şartlarını oluşturduktan sonra XPS, AFM ve FTIR tekniklerini kullanarak oluşan SAM filmi karakterize etmişlerdir. Araştırmacılar, oluşan SAM filminin korozyondan koruma özelliğini NaCl çözeltisi içerisinde, elektrokimyasal impedans, Elektrokimyasal Kuartz Kristal Nanobalans Sistemi (EQCN), potansiyodinamik polarizasyon ve kütle kaybı yöntemleri kullanarak belirlemişlerdir. Araştırmacılar, kütle kaybı ölçümlerinden elde edilen inhibisyon etkinliklerinin elektrokimyasal impedans ve polarizasyon ölçümlerinden elde edilen sonuçlarla uyum içinde olduğunu rapor etmişlerdir. 2-OTBT moleküllerinin bakır yüzeyine kimyasal olarak bağlandığını halkadaki azot atomları vasıtasıyla  $\text{Cu}^+$  iyonları ile koordinasyon kompleksi oluşturduklarını belirtmişlerdir. Böylelikle, 2-OTBT SAM'ın NaCl çözeltisinde mükemmel korozyondan koruma etkinliği gösterdiğini de rapor etmişlerdir. Ayrıca, bakırın korozyon inhibisyon mekanizmasını da araştırmalarında ayrıntılı tartışmışlardır (Appa Rao vd., 2009).

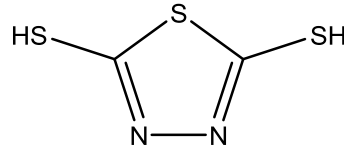


2-(oktadesiltiyo)benzo[d]tiazol

Şekil 2.6. 2- OTBT'nin yapısal formülü

**Qin vd.,** yapmış oldukları çalışmalarında, 2,5-Dimerkapto-1,3,4-tiadiazole (DMTD) molekülünün kendi kendine biriken tek tabaka filminin bakır yüzeyinde asidik çözeltideki bakırın korozyonuna karşı etkisini incelemişlerdir. Oluşan yüzey filminin

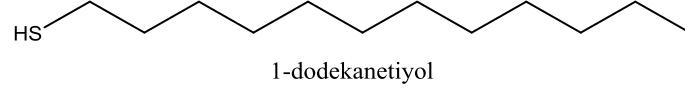
korozyon inhibisyonu 0,5 M HCl çözeltisinde dönüşümlü voltametri, potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ölçümleriyle test edilmiştir. Ayrıca araştırmacılar, Cu (1:1:1) yüzeyine DMTD molekülün adsorpsiyon modeli moleküler simülasyon modeliyle saptamışlardır. Sonuç olarak; DMTD tek tabaka filmi 0,5 M HCl çözeltisinde bakır elektrotta karma tip inhibitör olduğunu, çeşitli bekleme süreleri ve derişimlerde bekletilen örneklerde DMTD tek tabaka filminin ve en yüksek inhibisyon etkinliğinin 10 saat ve 7,5 mM DMTD içeren örnekte olduğunu, EIS ölçümlerinden belirlenen yük transfer direnci değerlerinin, DMTD filmi kaplı elektrotlarda çıplak elektrotlara göre dikkate değer oranda yüksek olduğunu, moleküler simülasyon sonuçları bakır üzerine kaplı DMTD molekülünün üç kükürt atomunun aracılığıyla hemen hemen paralel şekilde adsorplandığını ve yüzey yapısı taramalı elektron mikroskobu, temas açısı ölçer ve Fourier transform infrared spektrometresi kullanılarak gerçekleştirildiği ve elektrokimyasal sonuçlarla uyumlu olduğunu rapor etmişlerdir (Qin vd., 2011).



Şekil 2.7. DMTD'nin yapısal formülü

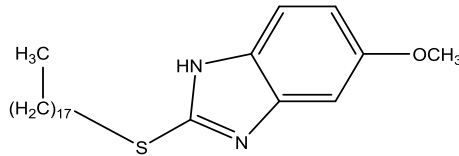
**Wang vd.**, tarafından 2010 yılında yayımlanmış olan makalede, sulu misel çözeltide bakır üzerine kendi kendine biriken 1-dodekantiol (DT) molekülünün hazırlamak için yeni bir metot araştırmışlardır. SAM filminin yapısı, X-Işını fotoelektron spektroskopisi, temas açısı testleri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Sulu misel çözeltide çözünen DT molekülü bakır yüzeyine iyi düzenlenmiş bir SAM yapısı oluşturmak için güçlü tiyolat bağları vasıtasıyla hızlı bir şekilde adsorplanmakta olduğunu rapor etmişlerdir. Aynı zamanda etanol çözeltisinde SAM filmi oluşturularak, sulu misel çözeltisinde hazırlanan ile kıyaslama da yapmışlardır. Elektrokimyasal ölçümler, sulu misel çözeltide bakır elektrotun bekleme süresinin artmasıyla inhibisyon etkinliği değerlerinin de arttığını göstermektedir. Bir saatlik bekleme süresinde SAM filmi oluşturulduktan sonra oluşan SAM filmi katodik tepkimeyi engelleyerek korozyona

karşı bakırını etkili bir şekilde koruduğu rapor edilmiştir. En yüksek inhibisyon etkinliğinin de % 98,94 olduğunu ifade etmişlerdir (Wang vd., 2010).



Şekil 2.8. DT'nin yapısal formülü

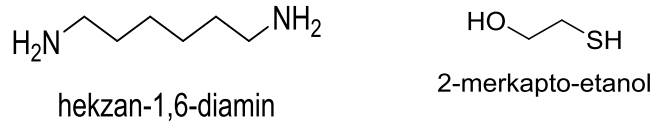
**Rao, iqbal ve Sreedhar (2010)**, 5-metoksi-2-(oktadesiltiyo)benzimidazol (MOTBI) ortam sıcaklığında nitrik asit ile aşındırıldıktan sonra bakır yüzeyi üzerine biriktirilmiştir. Kendi kendine tek tabaka (SAM) oluşumu için optimum şartlar impedans çalışmaları kullanılarak oluşturulmuştur. Optimum şartları, çözücü olarak metanol, 10 mM'lık MOTBI molekülü ve 24 saat bekleme süresi olarak belirlemişlerdir. Bakır yüzeyindeki MOTBI SAM filmi X-Işını fotoelektron spektroskopisi, temas açısı testleri ve yansıma absorpsiyon FTIR spektroskopisi yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Bakır elektrot yüzeyi üzerinde oluşan MOTBI SAM filminin korozyona karşı koruma özelliği NaCl çözeltisinde elektrokimyasal impedans, Elektrokimyasal Kuartz Kristal Nanobalans Sistemi (EQCN), potansiyodinamik polarizasyon ve kütle kaybı yöntemleri kullanarak belirlenmiştir. Çıplak bakır elektrotun yük transfer direnci 0,20 M NaCl çözeltisinde 1,89 k $\Omega$ .cm<sup>2</sup> iken MOTBI SAM filmi kaplı elektrotta ise 123,4 k $\Omega$ .cm<sup>2</sup> olarak hesaplanmıştır. Çalışılan sıcaklık ve derişim aralığında NaCl çözeltisinde MOTBI SAM filminin inhibisyon etkinliği % 98 - % 99 arasında değiştii ve katodik tip inhibitör olarak davrandığı rapor edilmiştir. Ayrıca kuantum kimyasal hesaplamaların MOTBI'nin HOMO ve LUMO arasındaki  $\Delta E$ 'nin oldukça küçük olduğunu ve imidazol halkasındaki geniş negatif yük bakır yüzeyi üzerindeki [Cu+MOTBI] oluşumunu kolaylaştırdığını rapor etmişlerdir (Appa Rao vd., 2010).



5-metoksi-2-(oktadesiltiyo)benzimidazol (MOTBI)

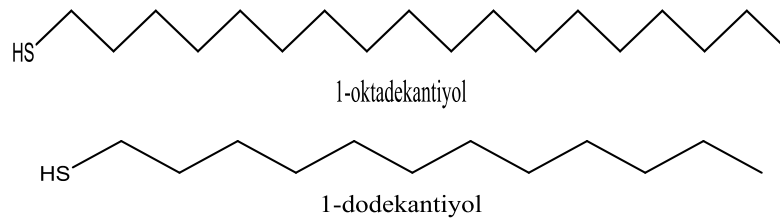
Şekil 2.9. MOTBI'nin yapısal formülü

**Tüken vd.**, bakırın korozyonuna hidroklorik asit çözeltisinde heksan-1,6-diamin (HMDA), 2-merkapto-etanol (ME) ve bu iki maddenin karışımının inhibisyon etkisini araştırmışlardır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM), Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), enerji dağılımlı X-ışını (EDX), atomik kuvvet mikroskobu (AFM), Fourier transform kızılötesi (FT-IR) ve atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) ölçümleri yapılarak inhibisyon mekanizması aydınlatılmıştır. Araştırmacılar, ME'nin, HMDA'dan daha yüksek etkinliğe sahip olduğunu ayrıca, bunların karışımının olağanüstü bir koruma gösterdiğini rapor etmişlerdir. Bu yüksek etkinlik yüzey üzerinde kendi kendine biriken filmin bir sonucu olduğu ve ayrıca yüzey analizlerinin oluşan filmin yüksek yüzey pürüzlülüğüne sahip olduğunu ve kalınlığının 0,50  $\mu\text{m}$  den daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Araştırmacılar, örnekleri korozif çözeltide yedi gün bekledikten sonra, korozyon akımı ( $i_{\text{corr}}$ ) değerlerini de hesaplamışlar ve SAM filminin etkinliğinin %98,22 olduğu rapor edilmişlerdir (Tüken vd., 2012).



Şekil 2.10. HMDA ve ME'nin yapısal formülleri

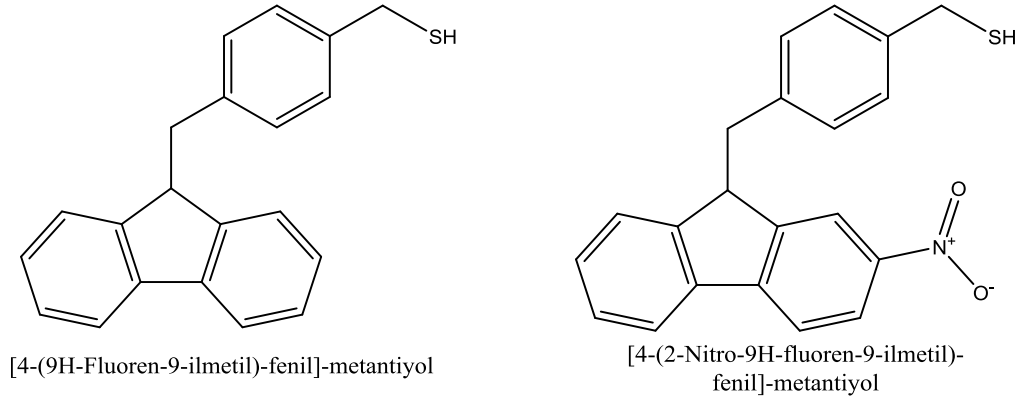
**Li vd.**, yayımlamış oldukları makalelerinde, üç n-alkantiyollerin 1-oktadekantiyol ( $\text{C}_{18}\text{SH}$ ), 1-dodekantiyol ( $\text{C}_{12}\text{SH}$ ) ve 1-hekzantiyol ( $\text{C}_6\text{SH}$ ) moleküllerinin nitrik asitle aşındırılmış bakır yüzeyi üzerinde SAM filmleri oluşturulmuş ve 0,2 M NaCl, 0,2 M HCl ve 0,2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisinde, alkantiyollerin korozyona karşı dirençlerini elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemi kullanılarak değerlendirmişlerdir.



Şekil 2.11. Oktatiyol ve dodekatiyol'ün yapısal formülü

Kendi kendine biriken tek tabaka filmleri, hidrofobik bir bariyer yüzeyi oluşturarak korozif iyonlar içeren çözeltilerde bakır substratı korozyona karşı bir dereceye kadar koruduğunu rapor etmişlerdir. Araştırmacılar tarafından, SAM kaplı elektrotların impedans davranışları yorumlanmış, elektrokimyasal parametreleri hesaplanmış ve genel bir eşdeğer devre önerilmiştir. Araştırmacılar sonuç olarak, alkantiyol SAM kaplı elektrotlarda hidrokarbon zincirinin uzunluğunun korozyona karşı korumada büyük bir etkisi olduğunu, uzun karbon zincirinin daha iyi etkinlik gösterdiğini belirtmişlerdir (Li vd., 2004).

**Ekinci, Pak ve Yeşildağ (2008)** yılında sonuçlandırdıkları TUBİTAK projesinde, [4-(9H-Fluoren-9-ylmetil)-fenil]-metantiyol, [4-(2-Nitro-9H-fluoren-9-ylmetil)-fenil]-metantiyol ve [4,4'-(2-Nitro-9H-fluoren-9,9-diyl)bismetilenbis(4,1-fenilen)]-dimetantiyol moleküllerinin kendi kendine biriken tek tabakaları altın yüzeyler üzerinde oluşturulduğunu belirtmişlerdir. SAM filmlerinin kontak açılı ölçümleri ve ATR-FTIR spektrum sonuçları, tek tabaka filmlerin paketlenmiş ve iyi düzenlenmiş bir yapıya sahip olduğu gösterilmiştir. Araştırmacılar, tiyollerin yüzey özelliklerini taramalı tünelleme mikroskobu kullanarak Au(111) üzerinde çalışmışlardır.

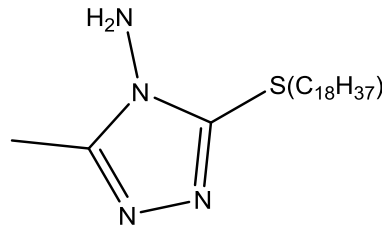


Şekil 2.12. Floren metantiyol türevlerinin yapısal formülleri

Moleküler skala görüntüleri, her iki molekülün SAM yapıları iyi düzenlenmiş tabalar oluşturduğunu ortaya çıkarmıştır. Altın üzerinde sonuç moleküllerini, floroforların ışıklı deaktivasyon prosesleri durgun-hal floresans emisyon spektroskopisi ile araştırmışlardır. SAM'ler için yüzey floresans spektrumları onların asetonitril çözeltilisinde ölçülen spektrumlarına kıyasla kırmızıya kaydığını, üstelik, SAM'deki

floroflorların uyarılmış halleri hem enerji transferi hem de elektron transfer prosesi yoluyla metal destek ile kuençleştğini ve böylece onların emisyon şiddetinin oldukça azaldığını rapor etmişlerdir. Altın yüzeylerde SAM'lerin elektrokimyasal özellikleri de dönüşümlü voltametri ile belirlenmiştir. Sonuçların, SAM'ların moleküler yapılarının SAM içindeki elektron transfer davranışında önemli bir rol oynadığını göstermişlerdir (Ekinci ve Pak, 2008).

**Rao, iqbal ve Sreedhar**, 2008 yılında yayımlanmış oldukları makalelerinde, kendi kendine biriken tek tabaka (SAM) oluşturan 3-metil-5-oktadesilsülfanil[1,2,4-triazol-4ylamin] (MOSTY) molekülünü 7 M nitrik asitle 30 saniye yüzeyi aşındırılmış bakır elektrot yüzeyinde optimum koşullarda oluşturmuşlardır. Araştırmacılar, SAM kaplı bakırın 0,02 M HCl ve 0,02 M NaCl çözeltilerindeki elektrokimyasal davranışlarını incelemişlerdir. İnhibisyon etkinliklerini kütle kaybı yöntemine göre belirlemişlerdir. Kütle kaybı sonuçlarına göre NaCl ortamında SAM filminin %98, HCl ortamında % 86 koruma sağladığı bulunmuştur. Araştırmacılar, SAM kaplı ve SAM kaplı olmayan elektrotların polarizasyon eğrileri kıyaslandığında SAM kaplı elektrotların hem anodik hem de katodik akımlarının azalttığını ve inhibitörün karma tip inhibitör olduğunu rapor etmişlerdir (Rao vd., 2008).

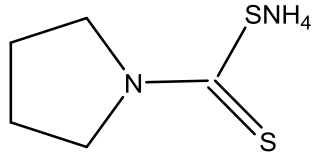


3-metil-5-oktadesilsülfanil-[1,2,4 ] triazol-4-ilamin (MOSTY)

Şekil 2.13. MOSTY'nin yapısal formülü

**Liao vd. (2011)**, yaptıkları çalışmada bakır üzerine amonyum pirolidin ditiyokarbomat (APDTC) tek tabakasını 0,1 M KCl çözeltisinde dönüşümlü voltamogram tekniği kullanarak oluşturmuşlardır. Oluşan bu tek tabaka, Raman saçılma spektroskopisi ile incelenmiş ve bakır yüzeyine sülfür atomları üzerinden kimyasal olarak adsorplandığını ifade edilmiştir. Araştırmacılar, optimum daldırma süresi 4 saat ve 0,01M APDTC derişiminde olduğunu tespit etmişlerdir. 0,5M HCl

içinde bakırın impedans ölçümleri SAM filminin çok iyi bir koruma sağladığı ve maksimum etkinliğin % 95 olduğu bulunmuştur. Kuantum kimyasal hesaplamalar yüksek dolu moleküler orbital ile en düşük boş moleküler orbitaller arasındaki farkın küçük olduğunu ve sülfür atomu üzerinde büyük bir negatif yükün olması bakır üzerinde yalıtkan Cu/APDTC filmin oluşumunu kolaylaştırdığı ileri sürülmüştür (Liao vd., 2011).

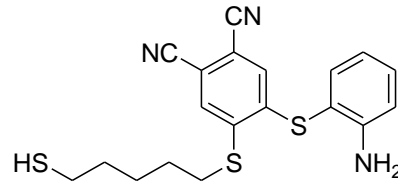


Şekil 2.14. APDTC'nin yapısal formülü

### 3. MALZEME VE YÖNTEMLER

#### 3.1. Malzemeler

**4-(2-aminofeniltiyo)-5-(5-merkaptopentiltiyo)ftalonitril (AMPN)** : Bakır elektrot üzerine SAM filmi oluşturmada kullanılmıştır. Molekül yapısı aşağıda verilmiştir ( $385,074 \text{ g mol}^{-1}$ ).



Şekil 3.1. AMPN'nin molekül yapısı

**THF:** SAM film kaplamada çözücü olarak kullanılmıştır.

**Azot Gazı:** SAM film kaplamalar sırasında inert ortam olarak kullanılmıştır.

**NaCl Çözeltisi:** Merck marka % 3,5 lik NaCl elektrokimyasal ölçümlerde test çözeltisi olarak kullanılmıştır.

**HNO<sub>3</sub>:** Elektrotları kaplamadan önce yüzeyi aşındırma işleminde yaklaşık 7 M'lık nitrik asit kullanılmıştır.

**Distile Su:** Çözeltilerin hazırlanmasında kullanılmıştır.

#### Elektrot Çeşitleri:

- **Çalışma Elektrotu:** Bileşimi XRF ile belirlenen bakır elektrot çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır. Bakır elektrotun kütlece yüzde bileşimi Cu: % 99,8478, Si: % 0,0944, P: % 0,0577 dir.
- **Karşı Elektrot:** Platin (% 99,999 saflıkta) elektrot karşı elektrot olarak kullanılmıştır.
- **Referans Elektrot:** Ag/AgCl (3,0 M KCl) referans elektrot olarak kullanılmıştır.

**Distile su cihazı:** Sentezlerde ve elektrokimyasal çalışmalarda GFL Marka 2004 model 4 L/saat kapasiteli distile su cihazı kullanılmıştır.

**Vakum Etüvü:** SAM kaplı elektrotları kurutmak amacıyla NÜVE marka EV 018 model vakum etüvü kullanılmıştır.



**Elektrokimyasal Analizör (CHI):** Bilgisayar entegreli CHI 608D model elektrokimyasal analizör ile üç elektrot tekniği kullanılarak elektrokimyasal ölçümler yapılmıştır.

**Numune Parlatma cihazı:** Ontaş marka 250 mm disk çapı ve maksimum dönme hızı 300 devirli numune taşlama-parlatma makinesi ile 150, 600, 1200 ve 2500 Grid'lik zımpara kâğıtları ile elektrotların yüzeylerini temizlemek amacıyla kullanılmıştır.



şekil 3.2. Zımparalama ve parlatma cihazı genel görünümü

**Analitik terazi:** Kimyasal maddelerin tartılması için Denver marka 0,1 mg'a duyarlı analitik terazi kullanılmıştır.

**Termostatlı su banyosu:** Sabit sıcaklıklarda ve sıcaklığın korozyona etkisini belirlemek amacıyla yapılan deneylerde, çözeltilerin sıcaklıklarını sabit tutmak amacıyla Memmert marka WNB 14 model su banyosu kullanılmıştır.



şekil 3.3. Su banyosunun genel görünümü

**Bilgisayar:** Elektrokimyasal analizörden okunan verilerin değerlendirilmesinde ve verilerin saklanmasında kullanılmıştır.

**Su ceket:** Çözelti sıcaklığını sabit tutmak için özel olarak imal ettirdiğimiz cam hücre kullanılmıştır.



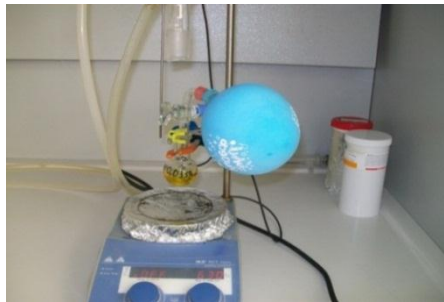
Şekil 3.4. Ceketli deney hücresi

**Döner Buharlaştırıcı:** Sentez çözeltisinden çözücüyu uzaklaştırmak amacıyla İka marka RV-10 model döner buharlaştırıcı kullanılmıştır.



Şekil 3.5. Döner buharlaştırıcı

**Isıtıcılı manyetik karıştırıcı (IKA) :** AMPN sentezinde, çözeltileri ısıtmak ve karıştırmak amacıyla İka RCT Basic marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Çözeltileri azot gazı atmosferinde tutmak için içerisinde azot gazı bulunan balon kullanılmıştır.



Şekil 3.6. Isıtıcılı manyetik karıştırıcı

**Ultrasonik banyo:** Çözelti hazırlanması sırasında katı maddeleri çözücüde çözmek için ELMA marka S60 model ultrasonik banyo kullanılmıştır.

**Erime noktası tayin cihazı:** Sentezlenen AMPN molekülünün erime sıcaklığının belirlenmesinde Thermo-Scientific marka 9200 model maksimum 400°C'e kadar ölçüm yapabilen 1°C'e duyarlı cihaz kullanılmıştır.

**Zayıflatılmış Toplam yansıma absorpsiyon (ATR)-FTIR cihazı:** Sentezlenen AMPN molekülünün yapısının aydınlatılmasında Perkin Elmer Spectrum marka 65 Spectrum model FTIR cihazı ve aynı marka ATR cihazı kullanılmıştır.

**Taramalı elektron mikroskobu (SEM) :** Elektrotların, yüzey fotoğraflarının elde edilmesinde, Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde bulunan Leo 440 model taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır.

**X-Işını Floresans cihazı (XRF) :** Çalışmada kullanılan bakır elektrotların kimyasal bileşimi analizinde, Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde bulunan PAN Analytical marka AXIOS Advanced model XRF cihazı kullanılmıştır.

**Atomik kuvvet mikroskobu (AFM):** Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde bulunan Veeco Multimode 8 Nanoscope 3D model AFM cihazı ile elektrotların ayrıntılı yüzey fotoğrafları çekilmiştir.

**X-Işını Fotoelektron cihazı (XPS) :** Bakır elektrot yüzeyindeki SAM yapısının kimyasal etkileşimini aydınlatmak için, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı AR-GE Eğitim ve Ölçme Merkezinde bulunan PHI 5000 Versa Probe marka XPS cihazı kullanılmıştır.

**Dijital termometre (NEL):** Çözeltilerin sıcaklıklarını ölçmek ve kontrol etmek amacıyla NEL ET101 marka termometre kullanılmıştır.

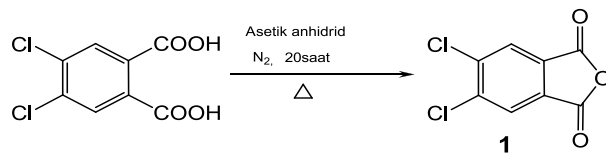
**Matkap:** Bakır elektrotların hazırlanmasında elektrot yüzeyinde 3 mm çapında delikler açmak için kullanılmıştır.

## 3.2. Yöntemler

### 3.2.1. AMPN'nin Sentezi ve Yapısının Aydınlatılması

4,5-dikloroftalik asit Sigma-Aldrich Chemical Co.'den temin edildi ve alındığı şekli ile kullanıldı. 4,5-dikloroftalonitril **4** bileşiği literatürde verilen yönteme göre çok adımlı reaksiyon ile sentezlendi (Wöhrle, 1993). 4-(2'-aminofenilsulfanil)-5-klorobenzen-1,2-dikarbonitril **5** bileşiği Kandaz ve arkadaşlarının yayınladığı literatürdeki yöntemin takip edilmesi ile sentezlendi. Bu bileşiğin veriminin artırılması için yöntemde bazı değişiklikler gerçekleştirildi (Kandaz, 2002). Tüm reaktifler ve çözücüler ticari sağlayıcılardan temin edildi. Çözücüler, Perrin ve Armarego'da belirtilen yöntemlere göre kurutuldu ve saflaştırıldı (Perrin, 1989). Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin erime noktaları elektrotermal bir erime noktası tayin cihazı ile tespit edildi, fakat doğrulanmadı. FT-IR spektrumları, Perkin Elmer Spectrum 65 Fourier-transform spektrofotometresinde KBr disk tekniği kullanılarak kaydedildi. <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spektrumları, Varian Mercury 400 MHz spektrometresinde CDCl<sub>3</sub> ve DMSO-d<sub>6</sub> (99,9%) dötero çözücüler kullanılarak alındı. Kütle spektrumları, Micromass Quatro LC/ULTIMA LC-MS/MS spektrometresinde ölçüldü. Elementel analiz ölçümleri LECO Elemental Analyzer (CHNS 0932) cihazında yapıldı. Ürünlerin saflık kontrolü her basamakta TLC ile kontrol edildi.

**5,6-dikloro-1,3-izobenzofurandion sentezi (1):** Tek boyunlu 25 mL'lik bir balona, 4,5-dikloroftalik asit (5 g, 0,021 mol) ve asetik anhidrit (11,66 mL) konuldu ve balonun ağzına geri soğutucu yerleştirildi. Geri soğutucunun üstüne kuru CaCl<sub>2</sub> tüpü takıldı. Reaksiyon karışımı, geri soğutucu altında karıştırılarak 20 saat dikkatlice kaynama sıcaklığında ısıtıldı.

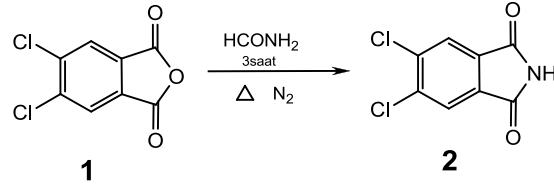


Şekil 3.7. 5,6-dikloro-1,3-izobenzofurandion sentezi

Bu sürenin sonunda reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutuldu. Oluşan ürün süzüldü ve petrol eteri ile bolca yıkandı. Ele geçen beyazımsı katı desikatörde vakumda

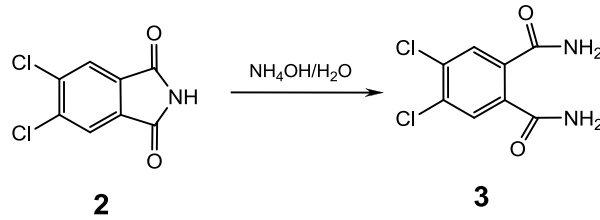
altında P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yanında kurutuldu (Şekil 3.7). Verim: 4,1 g (% 90); e.n. 186-188 °C. (Wöhrle, 1993), IR (Ek 1)

**5,6-dikloro-1H-izoindol-1,3-(2H)-dion sentezi (2):** Tek boyunlu 25 ml'lik bir balona, 5,6-dikloro-1,3-izobenzofurandion (4,3 g, 0,0198 mol) ve HCONH<sub>2</sub> (5,982 ml) ilave edilerek 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutularak süzüldü. Elde edilen katı su ile yıkandı ve vakumlu etüvde P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yanında kurutuldu (Şekil 3.8). Verim: 4.25 g (%99); e.n.: 217 °C. (Wöhrle, 1993) IR (Ek 2)



Şekil 3.8. 5,6-dikloro-1H-izoindol-1,3-(2H)-dion sentezi

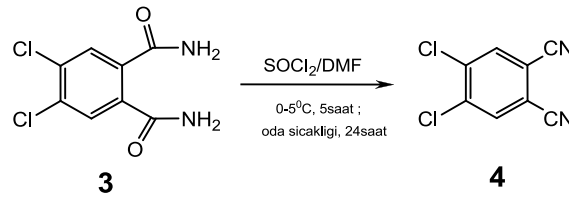
**5,6-dikloro-1,2-benzendikarboksiamid sentezi (3) :** 250 mL'lik bir erlene, 5,6-dikloro-1H-izoindol-1,3-(2H)-dion (4,25 g, 0,195 mol) ve % 25'lik 58,2 ml NH<sub>3</sub> ilave edilerek 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu sürenin sonunda % 32'lik 19,6 ml NH<sub>3</sub> ilave edilip 24 saat daha oda sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan ürün süzüldü. Ele geçen katı, yıkama suları nötral oluncaya kadar saf su ile yıkandı. Elde edilen ürün vakumlu etüvde 60 °C'de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yanında kurutuldu (Şekil 3.9). Verim: 3,8 g (% 83); e.n.: 245-247 °C. (Wöhrle, 1993) IR (Ek 3)



Şekil 3.9. 5,6-dikloro-1,2-benzendikarboksiamid sentezi

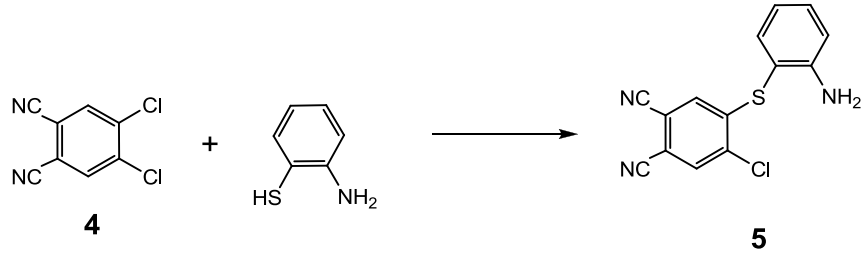
**4,5-dikloro-1,2-disiyanobenzen sentezi (4):** Çift cidarlı bir kriyostat hücresi 0 °C'ye soğutularak yeni destillenmiş SOCl<sub>2</sub> (13,42 mL) ve 19,04 mL kuru DMF ilave edilerek azot gazı atmosferinde 2 saat karıştırıldı. Bu sürenin sonunda 5,6-dikloro-

1,2-benzendikarboksiamid (3,8 g, 0,0163 mol) küçük kısımlar halinde 2 saatte ilave edildi. İlave tamamlandıktan sonra reaksiyon karışımı 0-5°C'de 5 saat ve daha sonra oda sıcaklığında azot gazı atmosferinde 24 saat karıştırıldı. Oluşan sarı renkli katı madde 250 mL'lik bir erlene aktarılıp üzerine 70 g çok ince kırılmış buz ilave edilip buzlar eriyinceye kadar karıştırıldı. Süzülüp bol su ile yıkandı. Elde edilen madde metanolden iki kez kristallendirildi. Katı vakumda desikatörde P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yanında kurutuldu (Şekil 3.10). Verim: 3,0 g (% 93); e.n.: 180 °C. (Wöhrl, 1993) IR (Ek 4).



Şekil 3.10. 4,5-dikloro-1,2-disiyanobenzen sentezi

**4-(2'-aminofenilsulfanil)-5-klorobenzen-1,2-dikarbonitril (5) bileşiğinin sentezi:**  
 2-aminotiyofenol (6,34 g; 50,76 mmol) bileşiği ile 4,5-dikloroftalonitril (10 g; 50,76 mmol) bileşiği iki boyunlu bir balonda 600 mL kuru THF içerisinde çözüldü. 20 dakika etkili bir şekilde karıştırıldıktan sonra K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (14 g; 101,52 mmol) tepkime ortamına yaklaşık 30 dakika boyunca belirli aralıklarla ilave edildi. Tepkime, kaynama sıcaklığında ve azot atmosferinde 4 saat tutulduktan sonra sıcak olarak süzüldü. Süzüntü, düşük basınç altında döner buharlaştırıcıda kuruluğa kadar çekildi. Kalıntıya su ilave edilip karıştırıldı ve kloroform ile ekstrakte edildikten sonra organik fazlar sulu Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile yıkandı. Kloroform fazının Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ortamında kurutuldu. Ele geçen ham ürün üzerine, 300 mL etanol ilave edilip bir gece kaynama sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra, oda sıcaklığına soğuması için bırakıldı. Çözünmeyen katı kısım süzüldü. Vakumda kurutuldu. Etil asetat-hekzan (3:7) çözücü sistemi ile TLC kontrolü yapıldı. Elde edilen miktar 8,2 g (% 57) dır (Şekil 3.11) E.n: 190-191 °C.



Şekil 3.11. 4-(2'-aminofenilsülfanil)-5-kloro-benzen-1,2-dikarbonitril sentezi

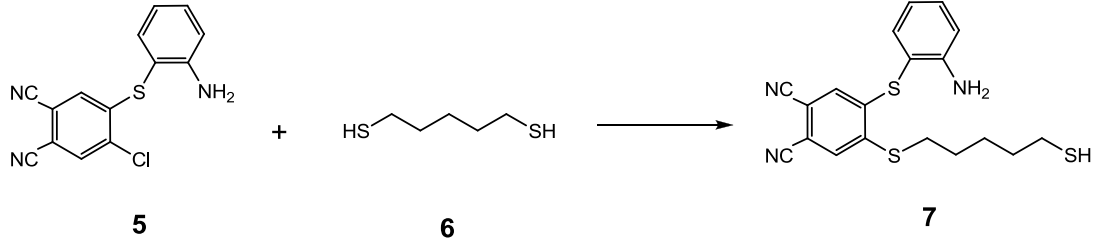
Çizelge 3.1. 4-(2'-aminofenilsülfanil)-5-kloro-benzen-1,2-dikarbonitril'in analiz verileri

IR (KBr tablet), (cm <sup>-1</sup> )	3436-3347 (-NH <sub>2</sub> ), 3058 (CH <sub>Ar</sub> ), 2928, 2227 (C≡N), 1614 (-NH <sub>2</sub> ), 1562, 1522, 1478, 1445, 1350, 1309, 1251, 1218, 1158, 1139, 1103, 1055, 922, 898, 879, 752, 532.
<sup>1</sup> H-NMR (DMSO-d <sub>6</sub> ), (δ:ppm)	8.43 (s, H, NH), 7.34-7.31 (m, 2H, ArH), 6.92 (d, H, ArH), 6.78 (s, H, ArH), 6.68 (t, H, ArH), 5.67 (s, 2H, NH <sub>2</sub> )

#### 4-(2-aminofeniltiy)-5-(5-merkaptopentiltiy)ftalonitril (7) bileşiğinin sentezi:

İki boyunlu bir balona, 4-(2'-aminofenilsülfanil)-5-klorobenzen-1,2-dikarbonitril **5** (4 g, 14,03 mmol), 1,5-pentandiyol (1,913 g, 14,035 mmol) ve 240 mL THF konularak oda sıcaklığında ve azot atmosferi altında 30 dakika karıştırıldı. İyice ezilmiş potasyum karbonat (3,87 g, 28,07 mmol) karışıyor olan reaksiyon karışımına 4 kısım halinde 30 dakikalık bir sürede ilave edildi. İlave tamamlandıktan sonra, reaksiyon içeriğinin sıcaklığı 65 °C'ye çıkarıldı ve bu sıcaklıkta azot atmosferi altında karışmaya bırakıldı. Tepkime, TLC ile hekzan-etil asetat (6:4) çözücü sistemi kullanılarak kontrol edildi. 3 gün sonunda reaksiyon içeriği, oda sıcaklığına soğutuldu ve içerisine 100 mL su ilave edildi. Reaksiyon içeriği diklorometan (2x75 mL) ile ekstrakte edildi. Birleştirilen organik fazlar sırasıyla su, % 5'lik sodyum karbonat ve tekrar su ile yıkandı. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> fazı ayırma hunisi yardımıyla ayrıldı ve susuz Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ortamında kurutuldu. Kurutucuyu uzaklaştırmak için organik faz mavi banttardan süzüldü ve süzüntü düşük basınç altında kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Kalan sarı-turuncu yağimsı ham ürün flash kolon kromatografisi ile diklorometan-etil asetat (97:3) çözücü sistemi kullanılarak saflaştırıldı. Uygun kısımlar birleştirilerek düşük basınç altında buharlaştırıldı. Elde edilen sarı renkli katı ürün desikatörde

vakum altında P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ortamında kurutuldu (Şekil 3.12). Verim: 1,12 g (% 23), e.n. 116-118 °C. IR (KBr disk).



Şekil 3.12. 4-(2'-aminofeniltiyo)-5-(5-mercaptopentiltiyo)ftalonitril sentezi

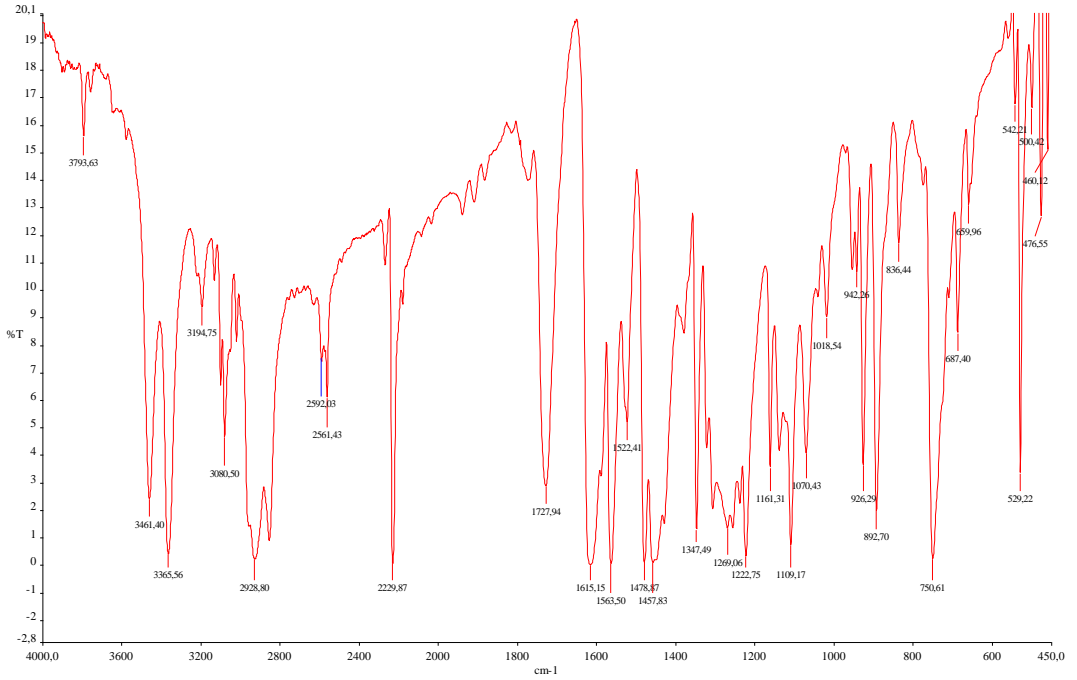
Çizelge 3.2. 4-(2'-aminofeniltiyo)-5-(5-mercaptopentiltiyo)ftalonitril bileşiğinin analiz verileri

Elementel Analiz	C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> S <sub>3</sub>
Hesaplanan (%)	C, 59.19; H, 4.97; N, 10.90; S, 24.95
Bulunan (%)	C: 58.93, H: 4.88, N: 10.39, S: 23.79
IR (KBr tablet), (cm <sup>-1</sup> )	3461-3365 (-NH <sub>2</sub> ), 3080 (CH <sub>Ar</sub> ), 2928 (CH <sub>3</sub> ), 2561(SH), 2229 (C≡N), 1615 (-NH <sub>2</sub> ), 1563, 1522, 1478, 1457, 1347, 1269, 1222, 1162, 1109, 1079, 926, 892, 750, 687, 529
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	7.47 (s, 1H), 7.41-7.36 (m, 2H, ArH), 6.89-6.84 (t, 3H, ArH), 4.23 (s, br, 2H, -NH <sub>2</sub> ), 3.11 (t, 2H, SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S), 2.58 (q, 2H, SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SH), 1.83 (p, 2H, SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SH), 1.74-1.63 (m, 4H, SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SH), 1.39 (t, H, SH).
<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	148.99, 143.90, 142.29, 137.49, 133.09, 128.89, 128.43, 119.71, 116.15, 115.60, 111.57, 111.47, 109.59 (ArC), 33.29 (SCH <sub>2</sub> ), 32.83 (CH <sub>2</sub> SH), 27.72, 27.51, 24.34 (CH <sub>2</sub> ).
MS (m/z)	385.49 [M+H] <sup>+</sup> , 409.29 [M+Na+H] <sup>+</sup> .

4-(2'-aminofenilsulfanil)-5-klorobenzen-1,2-dikarbonitril **5** bileşiği ile 1 ekivalent 1,5-pentandiyolün **6**, potasyum karbonat içeren THF içerisinde kaynama sıcaklığında ve azot atmosferi altındaki reaksiyonundan, 4-(2-aminofeniltiyo)-5-(5-mercaptopentiltiyo)ftalonitril **7** bileşiği gerekli saflaştırma işlemlerinden sonra % 23



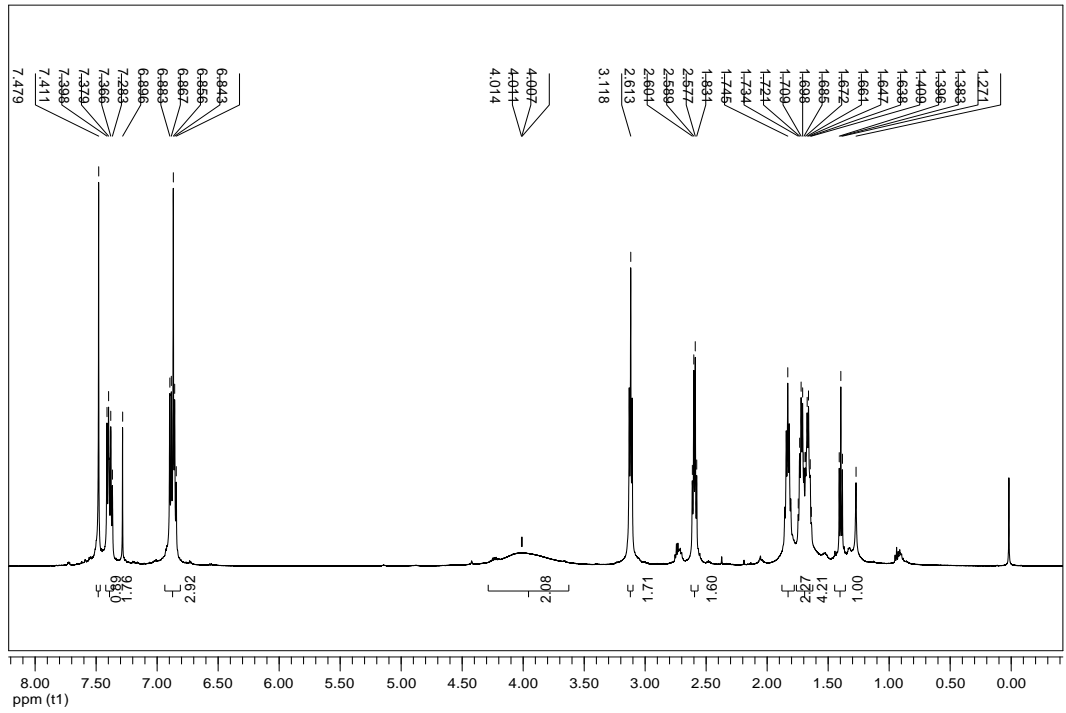
verimle elde edildi. **7** bileşiğinin alınan IR spektrumunda, 3461-3365 ve 2229  $\text{cm}^{-1}$ 'deki şiddetli absorpsiyon bantları sırasıyla  $-\text{NH}_2$  ve  $\text{C}\equiv\text{N}$  gruplarına karşılık gelmektedir. Yine IR spektrumunda 2561  $\text{cm}^{-1}$ 'de  $-\text{SH}$  grubuna ait titreşim bandının ortaya çıkması istenen ürün oluşumunun reaksiyonda gerçekleştiğinin bir kanıtı olarak kabul edilebilir (Şekil 3.13).



Şekil 3.13. AMPN'nin FTIR spektrumu

Bu bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda, nitril grubunun bağlı olduğu benzen halkasındaki iki aromatik proton için beklenen tekli yarımla sinyallerinin  $\delta = 7,47$  ve  $6,85$  ppm'deki gözlenmesi önerilen yapıyla uygunluk içindedir. Aminotiyofenol kısmına ait protonlar  $\delta = 7,41-7,36$  (m, 2H, ArH),  $6,89-6,84$  (t, 3H, ArH) ppm'de gözlenmiştir.  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda,  $\delta = 4,23$  ppm'de yayvan olarak gözlenen sinyalin varlığı  $-\text{NH}_2$  grubundaki protonlara karşılık gelmektedir. **5** bileşiğindeki Cl yerine 1,5 pentanditiyol grubunun geçtiği, **7** bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$  grubuna karşılık yeni sinyallerin gözlenmesi ile doğrulanmaktadır. Bu sinyaller  $3,11$  (t, 2H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ),  $2,58$  (q, 2H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ ),  $1,83$  (p, 2H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ ),  $1,74-1,63$  (m, 4H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ ),  $1,39$  (t, H, SH) ppm'de gözlenmiştir. **2** bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumunda, aromatik karbonlara ait karbon rezonansları  $\delta = 149,07$  ve

109,49 ppm arasında ortaya çıkmıştır.  $C\equiv N$  gruplarına karşılık gelen karbon rezonansı  $\delta = 115,60$  ppm'de gözlenmiştir.  $\delta = 33,30$  ve  $32,82$  ppm'lerde gözlenen sinyaller sırasıyla  $SCH_2$  ve  $CH_2SH$  gruplarına karşılık gelmektedir. Alifatik karbon sinyalleri  $\delta = 27,72, 27,51$  ve  $24,35$  ppm'de gözlenmiştir (Şekil 3.14). **7** bileşiğinin LC-MS/MS tekniği ile alınan kütle spektrumunda, karakteristik moleküler iyon sinyalinin  $m/z = 385,49 [M+H]^+$  and  $409,29 [M+Na+H]^+$  de gözlenmiş olması hedeflenen bileşiğin önerilen bileşik yapısıyla uyum içinde olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.14. AMPN'nin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

### 3.2.2. Bakır Yüzeyi Üzerine SAM Oluşumu

Kimyasal bileşimi bilinen 0,27 cm çapta bakır elektrot çalışma elektrotu olarak kullanıldı ve elektrolit etkisine bırakılan alan dışındaki yüzeyler ince epoksi reçinesiyle kapatıldıktan sonra yüksekliği 20 mm olan merkezden 2,5 mm'lik çapta matkapla delinen teflona çakılarak sadece bir yüzü çözelti ile temasta olması için açık bırakıldı. Açık bırakılan yüzeyin alanı 0,0572 cm<sup>2</sup>'dir. Hazırlanan elektrot, elektrolit çözelti içine daldırılmadan önce sırasıyla 150, 600, 1200 ve 2500'lük zımpara kâğıdı ile yüzeyleri parlatıldı. Yüzeye AMPN filmi kaplamak için bakır elektrot, 7 M'lık HNO<sub>3</sub> çözeltisi ile 30 saniye yüzeyi aşındırılmıştır. Böylelikle oksit

içermeyen bakır yüzeyi elde edilmiş oldu (Wang vd., 2010). Ardından mümkün olduğu kadar hızlı bir şekilde distile su ve THF ile defalarca yıkanmış ve hemen azot gazı ile oksijenden uzaklaştırılmış AMPN çözeltisi olan balon içerisine daldırılmıştır. THF içerisinde çözülmüş AMPN çözeltisinde (çeşitli derişimlerde ve bekleme sürelerinde) SAM oluşumu azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Film oluştuktan sonra, elektrotlar etanol ile yıkanıp, etüvde yaklaşık 65°C’de kurutulmuştur. Çalışma elektrotları kullanılmadan önce, hem yüzey analizleri hem de elektrokimyasal testler için etüvde kuru ortamda bekletilmiştir.

### **3.2.3. Elektrokimyasal Ölçümler**

Yüzde 99,9 saflıkta 2,7 mm çapında bakır çubuklar çalışma elektrotu olarak kullanıldı ve bakır çubuklar önce epoksi ile kaplandıktan sonra teflon malzeme içerisinde çakılarak yerleştirildi ve bir yüzü çözelti ile temasta olması için açık bırakıldı. Çalışma elektrotu olarak kullanılacak bakır çubuğun yüzey alanı 0,0572 cm<sup>2</sup>’dir. Açık bırakılan yüzey, elektrolit çözelti içine daldırılmadan önce sırasıyla 150, 600, 1200, 2500 grid’lik zımpara kâğıdı ile temizlendi. Bakır elektrotların, % 3,5’luk NaCl çözeltisindeki korozyon davranışları; üç elektrot tekniği ile (çalışma elektrotu bakır, referans elektrot olarak Ag/AgCl ve karşı elektrot olarak % 99,999 saflıkta platin) elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), lineer polarizasyon direnci (LPR) ve yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri gibi elektrokimyasal yöntemler uygulanarak belirlendi.

#### **3.2.3.1. Alternatif akım impedans yöntemiyle polarizasyon direncinin belirlenmesi**

Bakır elektrotun elektrokimyasal davranışı, üç elektrot tekniği ile 298 K’de % 3,5’luk NaCl çözeltisinde ve çeşitli derişimlerde SAM filmi oluşturulmuş elektrotlarda AC impedans yöntemiyle belirlendi. Test çözeltisine; çalışma elektrotu olarak bakır ve farklı derişimlerde SAM filmi oluşturulmuş elektrotlar, karşı elektrot olarak platin (Pt) ve referans elektrot olarak da Ag/AgCl daldırılıp iki saat bekleme süresi sonunda çalışma elektrotlarının referans elektroda karşı açık devre potansiyeli belirlenmiştir. 5 mV genlikte ve 100 kHz ile 3 mHz frekans aralığında tarama

yapılarak impedans diyagramları (Nyquist eğrileri) elde edilmiştir. Cihazdan elde edilen direnç değerleri elektrotun yüzey alanı ile çarpılarak grafiklerde düzenlemeler yapılmıştır. EIS sonuçlarına göre eşdeğer devre modelleri önerilmiştir.

### **3.2.3.2. Lineer polarizasyon direnci yöntemiyle polarizasyon direncinin belirlenmesi**

Çalışmanın bu bölümünde, bakır elektrot ve çeşitli derişimlerde SAM filmi oluşturulmuş elektrotların elektrokimyasal davranışı üç elektrot tekniği ile 298 K'de % 3,5'luk NaCl çözeltisinde, polarizasyon direnci yöntemiyle (LPR) belirlenmiştir. Test çözeltisine; çalışma elektrotu olarak bakır ve farklı derişimlerde SAM filmi oluşturulmuş elektrotlar, karşı elektrot olarak platin (Pt) ve referans elektrot olarak da Ag/AgCl daldırıldı ve iki saat bekleme süresi sonunda çalışma elektrotlarının referans elektroda karşı açık devre potansiyeli belirlenmiştir. 0,1 mV/s tarama hızıyla,  $\pm 10$  mV'luk potansiyel değişimi sağlanarak, akım-potansiyel (I-E) grafikleri oluşturulmuş ve eğrinin eğiminden polarizasyon direnci değerleri hesaplanmıştır. Cihazdan elde edilen direnç değerleri elektrotun yüzey alanı ile çarpılmıştır.

### **3.2.3.3. Yarı logaritmik akım-potansiyel eğrilerinin belirlenmesi**

Yüzde 3,5'luk NaCl çözeltisinde bakır elektrot ve çeşitli derişimlerde SAM filminin korozyona karşı koruma etkisini araştırmak amacıyla yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri incelenmiştir. Elektrotların, referans elektrota karşı açık devre potansiyeli ölçüldükten sonra, 0,5 mV/s tarama hızıyla önce katodik yöne doğru (200 mV), daha sonra anodik yöne doğru (200 mV) tarama yapıldı. Cihazdan elde edilen log i değerleri elektrotun yüzey alanına bölünerek yarı logaritmik [ $\log i$  (A.cm<sup>-2</sup>)] akım yoğunluğu değerleri belirlendi. Açık devre potansiyelleri ( $E_{ocp}$ ) doğrudan cihazdan okudu. Bu eğrilerden, akım yoğunluğu ( $i_{kor}$ ) ve katodik Tafel sabiti ( $-\beta_c$ ) değerleri belirlendi. Akım yoğunluğu değerlerinden film etkinliği (%  $E_f$ ) değerleri hesaplanmıştır.

#### 3.2.3.4. Bakır elektrotların yüzey karakterizasyonu

**SEM ve AFM testleri:** Bakır ve bakır üzerine 8 saat süre ile 15 mM AMPN çözeltisinde bekletilen AMPN-SAM filmi oluşturulmuş elektrotların yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Atomik kuvvet mikroskobisi (AFM) teknikleri kullanılarak belirlenmiştir. Elektrotlar, testere yardımıyla yüzeyden yaklaşık 0,3 cm uzaklıktaki mesafeden kesilmiştir. SEM ve AFM tekniği ile bakır yüzeyine AMPN'nin etkisinin incelendiği çalışmada elde edilen yüzey mikrografları Bölüm 4'de verilmiştir.

**XPS testleri:** Çalışmada XPS, organik tiyoller ve bakır yüzeyi arasında meydana gelen yüzeyin kimyasal etkileşimlerini açığa çıkarmak için kullanılmıştır. Spektrumlar, 150 W (15kV, 10mA)'lık toplam güç dağılımlı Al- anotlu donanımına sahip PHI 5000 Versa Probe marka fotoelektron spektrometresi ile alınmıştır. Piklerin bağlanma enerjileri 285,0 eV'a ayarlanmış C 1s pikinin bağlanma enerjisi referans alınarak bulunmuştur.

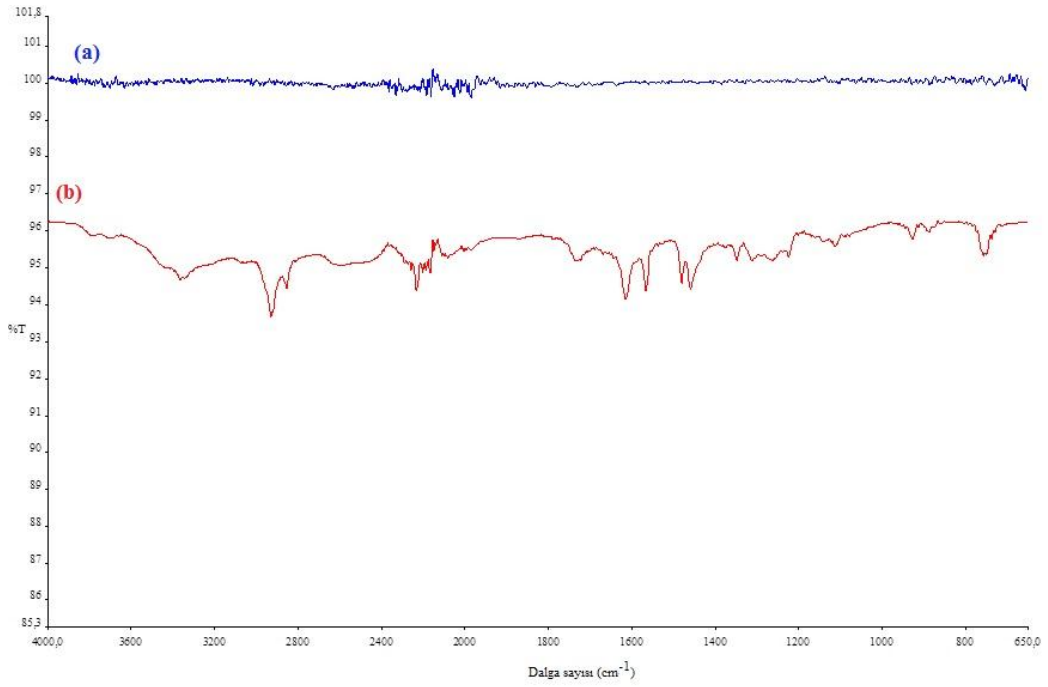
**ATR-FTIR:** Zayıflatılmış toplam yansıma FTIR (Attenuated total reflectance Fourier Transform Infrared, ATR-FTIR) spektrumları, Perkin Elmer marka spektrometre ile alınmıştır. Yüzey filmlerinin spektrumları Perkin Elmer spektrum-1 marka yatay ATR örnekleme aksesuarı ile alınmıştır. Bakır yüzeyinde oluşturulmuş SAM filmi örnekleri, elmas pencere üzerine yerleştirildi ve spektrumlar  $2 \text{ cm}^{-1}$  çözünürlükle ortalama 5 tarama yapılarak kaydedilmiştir.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

### 4.1. AMPN SAM filminin yüzey analizleri

#### 4.1.1. ATR-FTIR ölçümleri

Bakır elektrot ve bakır yüzeyine AMPN kaplı SAM filminin karakterizasyonu, FTIR spektrumları alınarak yapılmış ve sırasıyla Şekil 4.1(a) ve Şekil 4.1(b)'de verilmiştir. Şekil 4.1(a)'da çıplak bakır elektrotun spektrumuna bakıldığında çok zayıf gürültü piklerinin dışında herhangi bir sinyale rastlanmamıştır.



Şekil 4.1. (a) Bakır elektrotun ve (b) AMPN kaplı bakır elektrotun kaydedilen ATR-FTIR spektrumları

Şekil 4.1(b)'de bakır yüzeyine AMPN kaplı elektrotun spektrumunda 2930 cm<sup>-1</sup> ve 2853 cm<sup>-1</sup>'de asimetrik ve simetrik CH<sub>2</sub> bantları görülmektedir. Benzer şekilde, Mekhalif ve diğerleri yapmış oldukları çalışmalarında bakır yüzeyi üzerindeki n-dodekantiyol ve n-dodekanselenol tabakalarının asimetrik ve simetrik CH<sub>2</sub> bantlarının sırasıyla 2922 cm<sup>-1</sup> ve 2851 cm<sup>-1</sup> gözlemlenmiştir (Mekhalif vd, 2008). AMPN kaplı elektrotun spektrumunda 3353 cm<sup>-1</sup>'de görülen zayıf yarılmış pik NH<sub>2</sub> grubuna karşılık gelirken 2230 cm<sup>-1</sup>'deki pik ise C≡N grubuna aittir. Şekil 3.13'de

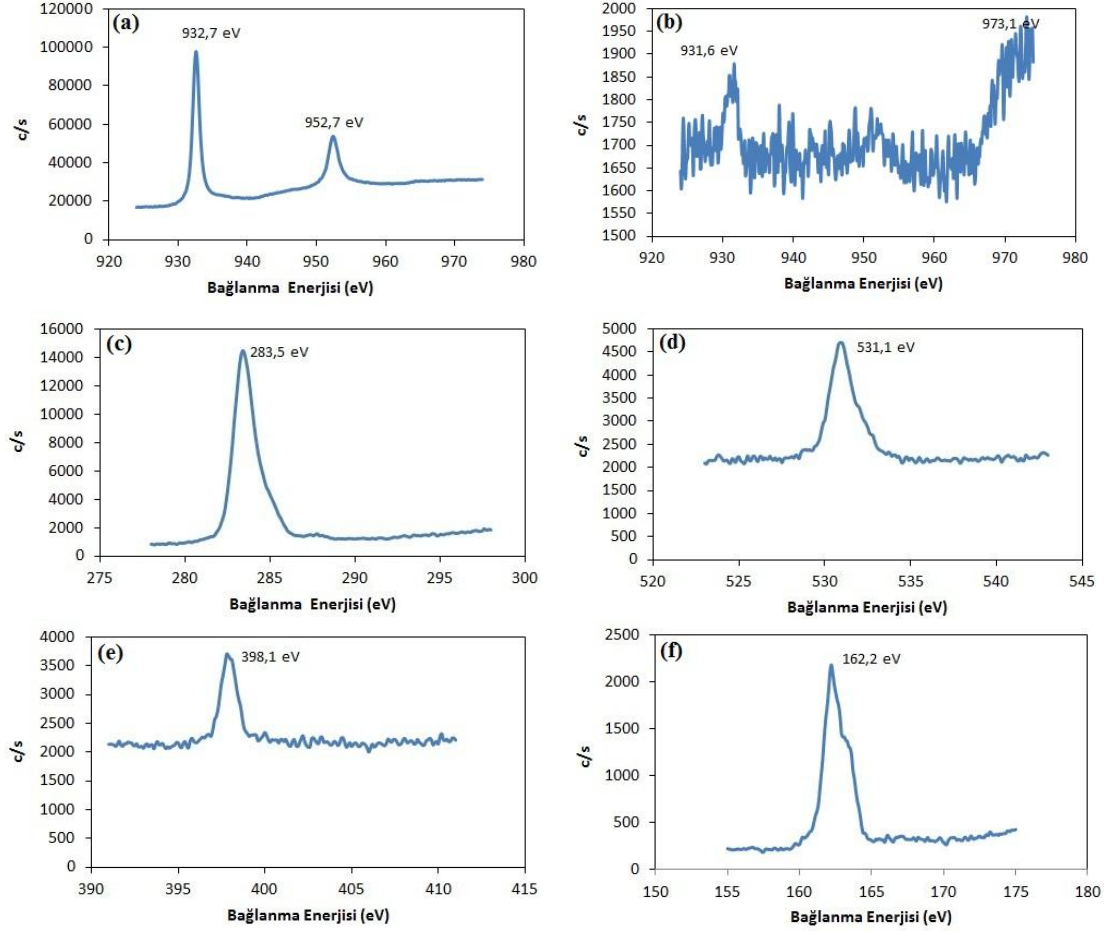
verilen AMPN yapısının spektrumuna ait FTIR spektrumunda  $-NH_2$  ve  $C\equiv N$  gruplarına ait pikler sırasıyla  $3461-3365\text{ cm}^{-1}$  ve  $2229\text{ cm}^{-1}$  görülmüştür. Şekil 4.1(b)'de verilen spektrumda  $1612\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik C=C gerilme bandına,  $1221\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik C-N gerilme bandına ve  $765\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik ise C-S gerilme bandına ait olduğu literatürde belirtilmektedir (Lalitha vd, 2005). Sentezlenen AMPN bileşiğinin FTIR spektrumunda (Şekil 3.13)  $2561\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen S-H bandına ait pikin, AMPN kaplı bakır elektrotla alınan infrared spektrumunda görülmemesi,  $1223\text{ cm}^{-1}$ 'de C-N gerilme pikinin  $1221\text{ cm}^{-1}$ 'e kayması (Lalitha vd, 2005),  $3366\text{ cm}^{-1}$ 'deki  $NH_2$  bandına ait pikin  $3353\text{ cm}^{-1}$  kayması,  $751\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen C-S pikinin  $756\text{ cm}^{-1}$ 'e kayması, bakır yüzeyi ile AMPN SAM filmi arasındaki kompleks oluşumunun azot ve kükürt atomları üzerinden oluştuğunu düşündürmektedir (Appa Rao vd, 2010).

#### 4.1.2. X-Işını Fotoelektron spektroskopisi (XPS) ölçümleri

AMPN kaplı bakır yüzeyinin XPS spektrumu Cu 2p<sub>3</sub>, Cu 2p, Cu 2p<sub>1</sub>, O1s, C1s, N1s, S2s ve S2p piklerine karşılık gelmektedir. Bakır, oksijen, karbon, azot ve kükürt atomlarının spektrumları Şekil 4.2'de verilmiştir.

Çıplak bakırın XPS spektrumunda, Cu 2p<sub>3/2</sub> ve Cu2p<sub>1/2</sub> pikleri Şekil 4.2(a)'da verilmiştir. Cu 2p<sub>3/2</sub> pikinin bağlanma enerjisi  $932,7\text{ eV}$  iken Cu2p<sub>1/2</sub> pikinin enerjisi  $952,7\text{ eV}$ 'dur. Bu değerleri Cu(I) pikine karşılık gelmektedir (Wang vd., 2002; Appa Rao vd., 2009). SAM kaplı bakır yüzeyde Cu 2p spektrumu, Cu 2p<sub>3</sub> ve Cu 2p<sub>1</sub> olarak sırasıyla  $931,6\text{ eV}$  ve  $973,1\text{ eV}$ 'da görülmektedir. SAM oluşu ile bakır 2p<sub>3</sub> pikinin  $932,7\text{ eV}$ 'dan  $931,6\text{ eV}$ 'a kaydığı görülmektedir. C1s piki sadece  $283,5\text{ eV}$ 'da tek bir pikten oluşmaktadır. Şekil 4.2(c)'de,  $283,5\text{ eV}$ 'daki C1s piki keskin pik ve  $285,2\text{ eV}$ 'daki küçük omuz AMPN molekülündeki hem aromatik halkadaki hem de alifatik alkil zincirinin varlığını göstermektedir (Hutt ve Liu, 2005; Taneichi vd, 2001). Oksijen 1s spektrumu tek bir pikten oluşmaktadır. AMPN yapısında oksijen atomu olmamasına rağmen,  $531,1\text{ eV}$ 'daki O1s spektrumu SAM oluşumu esnasında bakır yüzeyinde oluşan  $Cu_2O$ 'dan kaynaklanmaktadır (Şekil 4.2(d)). SAM oluşumundaki oksijenin varlığı, çözelti içerisinde çözülmüş oksijeni göstermektedir. Böylelikle bakırın oksidasyonu ile  $Cu_2O$ 'ya dönüştüğünün kanıtıdır (Wang vd. 2002;

Ye vd., 1998; Petkova vd., 1998). Şekil 4.2(e)'de verilen spektrumunda, azot 1s 398,1 eV'da AMPN yapısı içindeki azot atomunun varlığını göstermektedir. Elementel azotun karakteristik bağlanma enerjisi literatürde 398,0 eV olarak belirtilmektedir (Beccaria ve Bertolotto, 1997). Azot 1s'in bağlanma enerjisindeki çok küçük kayma bakır ile AMPN arasındaki bağlanma olduğunu düşündürmektedir.



Şekil 4.2. X-Işını Fotoelektron Spektrumları (a) Çıplak bakır 2p, (b) Bakır-SAM 2p, (c) Karbon 1s, (d) Oksijen 1s, (e) Azot 1s, (f) Kükürt 2p

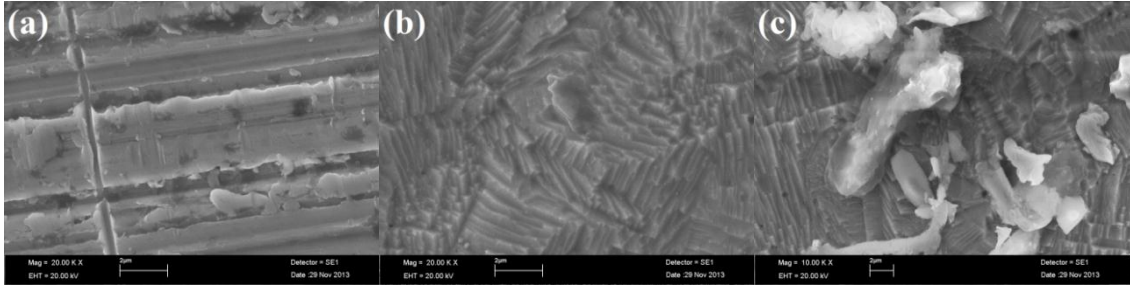
Kükürt 2p spektrumu 162,2 eV ve 163,3 eV'larda biri keskin pik diğeri omuz olmak üzere iki pik vermektedir. İki pik arasında yaklaşık 1,1 eV'luk fark vardır (Şekil 4.2(f)). Literatürde, SAM oluşumunun  $RS^-$  olarak bilinen tiyolat grubu sayesinde gerçekleştiği ve 162,5 eV ve 163,7 eV'lardaki piklerin  $S2p_{3/2}$  ve  $S2p_{1/2}$ 'ye 1,2 eV farkla karşılık geldiği rapor edilmiştir (Laibinis ve Whitesides, 1992; Tan vd., 1999). Bu bulgu, bakır yüzeyi üzerine AMPN molekülünün kimyasal olarak kenetlendiğini doğrulamaktadır. AMPN'nin yapısında, kükürt atomu hem tiyolate (SH) hem de



alifatik ve aromatik gruplara bağı ve ortaklanmamış elektron çifti içeren kükürt atomları bulunmaktadır. Bu nedenle bu iki S 2p piklerinin bağlanma enerjileri, sadece yapısında ortaklanmamış elektron grubu bulunan moleküllere göre bağlanma enerjilerinde çok az düşük enerji bantlarına kayma görülmüştür (Appa Rao vd., 2010).

#### 4.1.3. Elektrotların yüzey görüntülerinin değerlendirilmesi

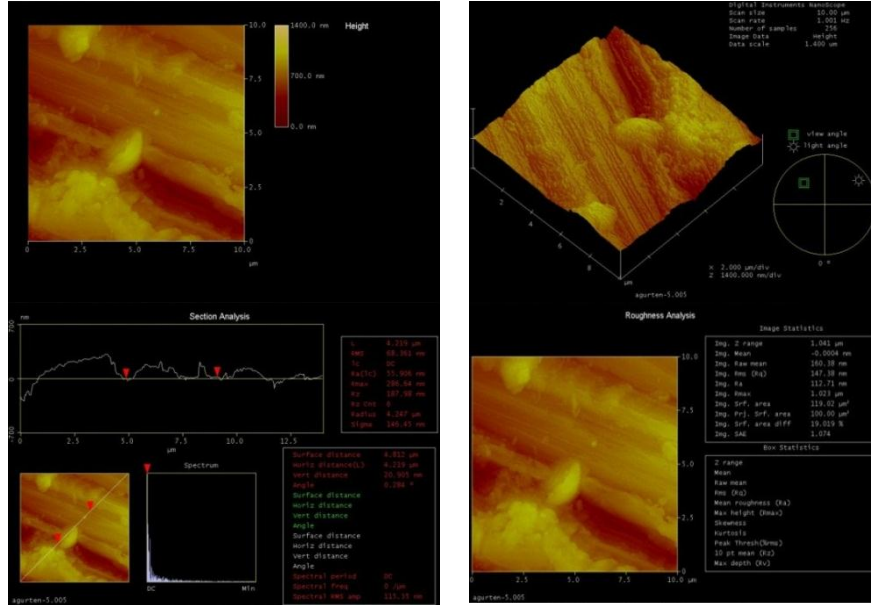
Çıplak bakır ile sekiz saat bekleme süresinde sonunda 15 mM AMPN ve 20 mM AMPN derişimlerinde AMPN SAM kaplı bakır elektrotların ayrıntılı yüzey analizleri SEM ve AFM teknikleri ile incelenmiştir. 1000 kat büyütülmüş SEM yüzey görüntüleri (mikrograf) Şekil 4.3.a-c’de, verilmiştir. Bakır ve THF ortamında 15 mM ve 20 mM AMPN derişimlerinde sekiz saatlik sürede kaplanmış bakır elektrotların iki boyutlu (2D) ve üç boyutlu (3D) AFM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6’da verilmiştir.



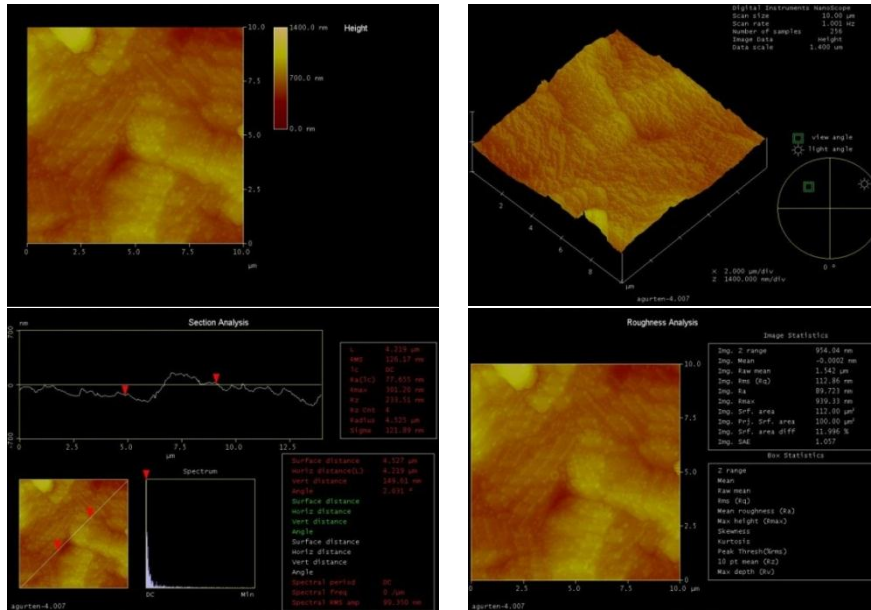
Şekil 4.3. SEM görüntüleri (a) Çıplak bakır elektrot, (b) 15 mM AMPN kaplı bakır elektrot, (c) 20 mM AMPN kaplı bakır elektrot

Şekil 4.3(a)’da yüzey görüntüsünde, zımpara kağıdı ile aşındırılmış çıplak bakır yüzeyindeki sıyrıklar ve çizgiler görülmektedir. Ancak, 15mM ve 20mM AMPN SAM kaplı bakır elektrotların morfolojilerinde, yüzeyin bariz bir şekilde değıştiğı AMPN SAM filminin katmanlarının açık bir şekilde görülmesinden anlaşılmaktadır. Bu, bakır yüzeyine AMPN moleküllerinin kendi kendine biriktiğinin ve tabaka oluşturduğunun kanıtıdır (Şekil 4.3(b) ve (c)). Bakır yüzeyinde AMPN molekülünün film oluşturması, klorürlü ortamda bakırın korozyona karşı dayanıklı olacağını düşündürmektedir (Qin vd., 2011).

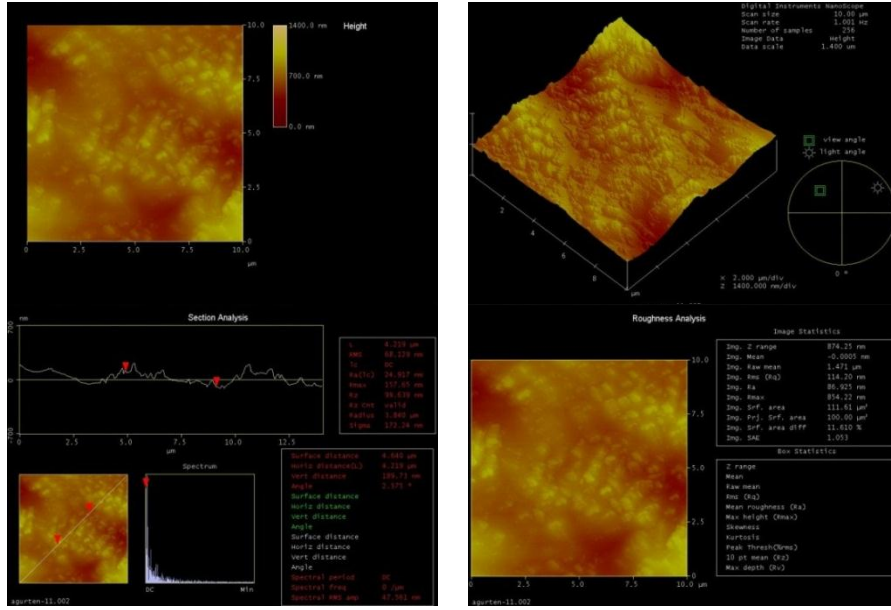
Atomik kuvvet mikroskobisi ile atomik seviyeye yakın çözünürlüğe sahip üç boyutlu görüntüler elde edilebilmekte ve ayrıca yüzey özellikleri, yüzey morfolojisi, yüzey pürüzlülüğü ( $R_{max}$ ) ve yüzey esnekliği hakkında önemli bilgiler vermektedir (Hilal vd., 2006). Korozyon inhibitörlerinin metal/çözelti ara yüzeyine etkilerini incelemek amacıyla da son zamanlarda yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır (Döner vd., 2011).



Şekil 4.4. Çıplak bakır elektrotun AFM görüntüleri



Şekil 4.5. 15 mM AMPN çözeltisinde AMPN SAM kaplı bakır elektrotun AFM görüntüleri



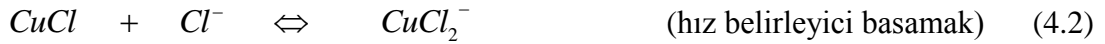
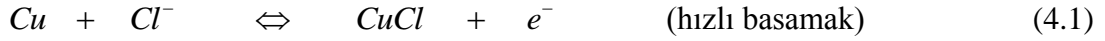
Şekil 4.6. 20 mM AMPN çözeltisinde AMPN SAM kaplı bakır elektrotun AFM görüntüleri

Çıplak bakır ve 15 mM ve 20 mM AMPN çözeltisinde SAM filmi oluşturulmuş bakır elektrotların, yüzey pürüzlülük analizlerinden elde edilen yüzey pürüzlülük değerleri karşılaştırılmıştır. Şekil 4.4’de, parlatılmış çıplak bakır yüzeyinde görülen dikey çizgiler zımparalama sırasındaki oluşan ince çiziklerden kaynaklanmaktadır (Kleber vd., 2007). Bu çiziklerin yüzey pürüzlülük değeri 147,86 nm büyüklüğündedir. 15 mM ve 20 mM’lık AMPN çözeltilerinde AMPN SAM film ile kaplı bakır yüzeylerinin AFM görüntüleri sıralı bir AMPN filminin oluştuğunu açıkça göstermektedir (Şekil 4.5 ve Şekil 4.6). Bakır yüzeyi üzerinde AMPN SAM filmlerinin oluşumu bakırın yüzey pürüzlülük değerlerinin azalmasına, sırasıyla 112,86 nm ve 114,20 nm değerlerine düşmesine neden olmuştur (Jevremovic vd., 2013; Appa Rao ve Reddy, 2013).

#### 4.1.4. Dönüşümlü voltametri ölçümleri

Dönüşümlü voltamogram ölçümleri, kimyasal olarak adsorplanmış moleküllerin etkinliğini değerlendirmek için oldukça yararlı bir metottür. Şekil 4.7, -0,6 V ile 0,8 V potansiyel arasında % 3,5’lik NaCl çözeltisinde, çıplak bakır elektrot ve 15 mM AMPN çözeltisinde sekiz saat bekleme sonunda elde edilen AMPN SAM kaplı bakır elektrotun voltamogramlarını göstermektedir. Çıplak bakır elektrot için, 0,062 V ve 0,231 V (Ag/AgCl)’larda sırasıyla akım yoğunluğu değerleri 0,071 Acm<sup>-2</sup> ve 0,050

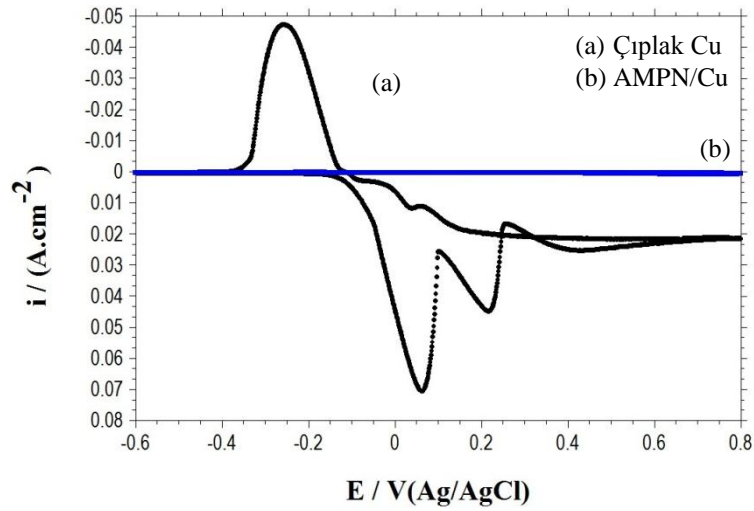
$Acm^{-2}$  olan iki oksidasyon pikleri vardır. Klorür içeren çözeltiler içinde bakır anodik çözünmesi, Cu'nun, Cu (I)'e ve daha sonra Cu (II)'ye oksidasyonu olarak literatürde belirtilmektedir (Zhang vd., 2009; Antonijevic vd., 2009; Sherif vd., 2008). Klorür çözeltisinde bakırın anodik çözünme mekanizması eşitlik 4.1 ve 4.2'de verilmiştir (Feng vd., 1997; Liao vd., 2011).



Ters yöne taramada, CuCl korozyon ürünü eşitlik 4.3'deki denklemde görüldüğü gibi kısmen indirgenmektedir.



Bakır üzerine kaplı AMPN filminin oluşumu ve çözünmesi arasındaki yarışmadan dolayı filmin çözünme hızı, yüzeyde oluşan korozyon ürünlerinin çökmesiyle bir arada gerçekleşmektedir.



Şekil 4.7. Yüzde 3,5 NaCl içeren çözeltideki dönüşümlü voltamogramlar (a) Çıplak bakır elektrot, (b) 15 mM AMPN çözeltisinde 8 saat bekleme sonunda elde edilen AMPN SAM kaplı bakır elektrot, tarama hızı 20 mV/s

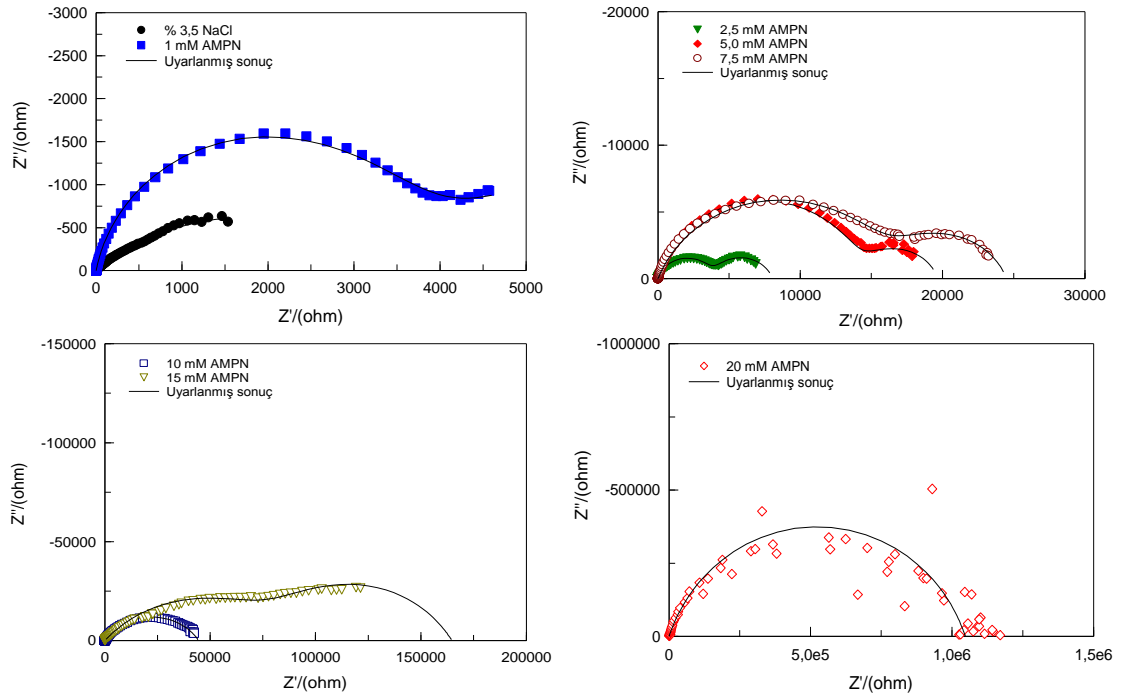
THF çözeltisindeki 15 mM AMPN'nin sekiz saat bekleme sonunda elde edilen AMPN SAM kaplı bakır elektrotun voltamogramı, çıplak bakır elektrotla elde edilen voltamogramdan önemli ölçüde farklı olduğu Şekil 4.7'de görülmektedir. Çıplak bakır elektrotla elde edilen anodik ve katodik akım yoğunluğu değerleri, AMPN

SAM kaplı elektrotlarda son derece küçük akım yoğunluğu değerlerine azaldığı voltamogramdan da görülmektedir. Bu sonuç, AMPN tek tabaka filminin bakırın hem yükseltgenme hem de indirgenme tepkimesini büyük ölçüde engellediğini ve AMPN bakır elektrot yüzeyini klorür iyonlarının saldırısına karşı etkili bir şekilde koruduğunu göstermektedir (Liao vd., 2011; Zang vd., 2009).

## 4.2. Film özellikleri üzerine AMPN derişiminin etkisi

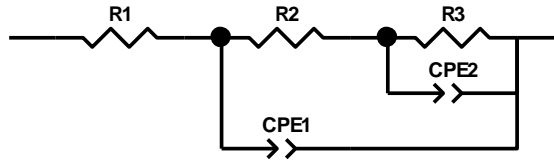
### 4.2.1. EIS ve LPR ölçümleri

Bakırın % 3,5' luk NaCl çözeltisinde ve % 3,5' luk NaCl içinde THF ortamında farklı derişimlerde (1,0 mM, 2,5 mM, 5,0 mM, 7,5 mM, 10 mM ve 15 mM) AMPN kaplanmış bakır elektrotların elektrokimyasal davranışı AC impedans yöntemiyle belirlenmiştir. Elde edilen Nyquist diyagramları Şekil 4.8'de verilmiştir. CHI 608 D model elektrokimyasal analizör cihazından elde edilen deneysel veriler "txt uzantılı" dosyalar halinde kaydedilerek bu verilerden ZView yazılımı yardımıyla sistemin eşdeğer devresi oluşturulmuştur (Şekil 4.9).



Şekil 4.8. Bakır ve farklı derişimlerde AMPN kaplı bakırın 298 K'de % 3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen Nyquist eğrileri

Şekil 4.9’da AMPN SAM kaplı bakır elektrotun önerilen eşdeğer devre modelinin, çıplak bakır elektrotun önerilen eşdeğer devre modeline benzer olduğu görülmektedir. Çıplak bakır elektrotun eşdeğer devre modelinde; çözelti direnci ( $R_1$ ), CuCl kompleksine ait direnç ( $R_2$ ), por direnci ( $R_3$ ) ise yük transfer direnci ( $R_{ct}$ ), difüz tabaka direnci ( $R_d$ ), birikinti direnci ( $R_a$ )  $\{R_3= R_{ct} + R_d + R_a\}$  direçlerinden oluşmaktadır.  $CPE_1$  komplekse ait kapasitansı,  $CPE_2$  ise çift tabaka kapasitansını göstermektedir. AMPN SAM kaplı bakır elektrotun eşdeğer devre modelinde; çözelti direnci ( $R_1$ ), CuCl kompleksine ve SAM’a ait direnç ( $R_2$ ) direnci, por direnci ( $R_3$ ) ise yine yük transfer direnci ( $R_{ct}$ ), difüz tabaka direnci ( $R_d$ ), birikinti direnci ( $R_a$ )  $\{R_3= R_{ct} + R_d + R_a\}$  direçlerin toplamını temsil ederken,  $CPE_1$ , CuCl kompleksi ve SAM kapasitansını,  $CPE_2$ , çift tabaka kapasitansına karşılık gelmektedir. Eşdeğer devrede verilen  $R_2$  ve  $R_3$  direçlerinin toplamı polarizasyon direncini,  $R_p$ , ( $R_p=R_2+R_3$ ) vermektedir.



Şekil 4.9 Klorür içeren çözeltide farklı bakır elektrotlar için önerilen eşdeğer devre

Klorür içeren çözeltide çıplak bakır elektrotun, ZView yazılımından uyarlanan Nyquist eğrisinden doğrudan okunan değerleri; çözelti direnci ( $R_s$ )  $1,4 \Omega \text{ cm}^2$ , sabit faz elementi katsayısı değerleri sırasıyla  $CPE_1$   $996 \mu\text{F cm}^{-2}$ ,  $CPE_2$   $3430 \mu\text{F cm}^{-2}$  ve sabit faz elementi katsayısı değerleri 0,607 ve 0,673 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.1. Farklı derişimlerde AMPN kaplı ve kaplı olmayan bakır elektrotun % 3,5 NaCl çözeltisinde 298 K’deki EIS ve LPR ölçümlerinden belirlenen korozyon parametreleri

AMPN (mM)	$R_1$ ( $\Omega$ )	$CPE_1$ ( $\mu\text{Fcm}^{-2}$ )	$n_1$	$R_2$ ( $\Omega$ )	$CPE_2$ ( $\mu\text{Fcm}^{-2}$ )	$n_2$	$R_3$ ( $\Omega$ )	$R_p$ ( $\Omega$ )	$\phi$ (%)	$R_{lpr}$ ( $\Omega$ )	$\phi^*$ (%)
0	1,4	996	0,607	1156	3430	0,673	380	1536	-	672	-
1,0	1,6	30,4	0,875	6351	1410	0,879	921	4572	66,4	2538	73,5
2,5	1,5	32,0	0,824	3828	1500	0,788	3036	6864	77,6	4681	85,6
5,0	1,7	12,0	0,862	14251	1640	0,805	3609	17860	91,4	9461	92,9
7,5	1,1	6,51	0,771	16385	433,0	0,788	6845	23230	93,4	11261	94,0
10	2,6	8,90	0,658	35236	93,0	0,668	7084	42320	96,4	14306	95,3
15	2,2	1,13	0,706	82367	6,80	0,785	38936	121300	98,7	15286	95,6
20	2,1	0,013	0,792	$1,04 \times 10^6$	5,48	0,923	130000	$1,17 \times 10^6$	99,9	14037	95,2

Aynı işlemler farklı derişimlerde AMPN ile kaplı bakır elektrotta klorür içeren ortamda tekrarlanmıştır. Bu şekilde belirlenen impedans parametreleri ve hesaplanan yüzde film etkinliği (%  $\varphi$ ) değerleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Yüzde film etkinliği değerleri aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır:

$$\varphi(\%) = \frac{R_p - R_p^0}{R_p} \times 100 \quad (4.4)$$

Burada  $R_p$  ve  $R_p^0$  sırasıyla çıplak bakır ve AMPN SAM kaplı bakırın polarizasyon direnci değerlerini göstermektedir. Şekil 4.8’den net bir şekilde görüldüğü gibi tüm AMPN kaplı ortamlarda elde edilen Nyquist eğrilerinin yarıçapları, çıplak bakır elektrot ile elde edilen ortamdakinden daha büyük olmuş ve AMPN derişimi arttıkça direnç değerleri de artmıştır.

Çıplak bakır elektrotun % 3,5’lik NaCl çözeltisinde  $R_p$  değeri 1536  $\Omega$  olmuştur. Farklı derişimlerde AMPN kaplı tüm bakır elektrotların  $R_p$  değerleri artmıştır. 20 mM AMPN kaplı bakır elektrotun klorür içeren çözeltideki  $R_p$  değeri en yüksek değerini almış 1,17 M $\Omega$  olmuş, en yüksek yüzde film etkinliği değeri de bu derişimde saptanmıştır (% 99,9). Çıplak bakır elektrotun klorürlü çözeltide, SAM (CPE<sub>1</sub>)ve çift tabaka (CPE<sub>2</sub>) kapasitansları değerleri sırasıyla 996  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  ve 3430  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  iken, AMPN kaplı bakır elektrotların sabit faz elementi katsayısı değerleri birkaç değer dışında azalmış, 20 mM AMPN kaplı bakır elektrotun kapasite değerleri oldukça küçük değerlere azalmış sırasıyla 0,013  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  ve 5,48  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  değerleri almıştır (Çizelge 4.1). Polarizasyon direncindeki artış, çift tabaka kapasitansındaki azalmalar ve yüzde film etkinliği değerlerindeki artışlar, bakır elektrot yüzeyinde oluşan AMPN filminin geçirgenliğinin azaldığının ve AMPN derişiminin artmasıyla yüzeyde daha yoğun film oluştuğunun göstergesi olduğunun kanıtıdır (Appa Rao vd., 2010; Tüken vd., 2012). Çıplak bakıra ait  $R_s$  değeri 1,4  $\Omega$  iken AMPN kaplı elektrotları çözelti direnci değerleri önemli bir değişiklik göstermemiştir. Sabit faz katsayısı (n) değerleri, çıplak bakır elektrotta sırasıyla 0,607 ve 0,673 iken 20 mM AMPN kaplı bakır elektrotun değerleri daha büyük değerler almıştır (0,792–0,923). Değerlerdeki bu artışlar, AMPN’nin bakır yüzeyinde yoğun ve gözeneksiz tek tabaka

oluşturmasından kaynaklanan pürüzsüz bir yapı olduğunu göstermektedir (Appa Rao vd., 2010).

Bakır elektrotun elektrokimyasal davranışı, bakır elektrot yüzeyinde AMPN SAM kaplı olmayan elektrotun klorürlü ortamda ve THF ortamında 1,0 mM, 2,5 mM, 5,0 mM, 7,5 mM, 10 mM, 15 mM ve 20 mM derişimlerde AMPN kaplı bakır elektrotun % 3,5'luk NaCl ortamında iki saatlik bekleme süresi sonunda bir başka teknik olan, polarizasyon direnci yöntemiyle belirlenmiştir. Çalışma elektrotunun referans elektroda karşı denge potansiyeli belirlendikten sonra  $\pm 10$  mV'luk potansiyel aralığında akım-potansiyel (I-E) eğrileri oluşturulmuştur. Bu eğrilerin eğiminden hesaplanan lineer polarizasyon direnci ( $R_{lpr}$ ) değerleri ve yüzde film etkinliği (%  $\phi$ ) değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

AMPN SAM kaplı olmayan bakır elektrotun polarizasyon direnci değeri ( $R_{lpr}$ ) 672  $\Omega$  iken 1,0 mM, 2,5 mM, 5,0 mM, 7,5 mM, 10 mM, 15 mM ve 20 mM derişimlerde AMPN kaplı bakır elektrotun % 3,5'luk NaCl ortamında  $R_{lpr}$  değerleri sırasıyla 2538  $\Omega$ , 4681  $\Omega$ , 9461  $\Omega$ , 11261  $\Omega$ , 14306  $\Omega$ , 15286  $\Omega$  ve 14037  $\Omega$  olmuştur.  $R_{lpr}$  değerlerinden hesaplanan yüzde film etkinliği değerlerinin dağılım aralığı % 73,5–95,6 olarak saptanmıştır. Lineer polarizasyon direnci yöntemiyle belirlenen polarizasyon dirençleri ( $R_{lpr}$ ) ve %  $\phi$  % değerleri, impedans yöntemiyle belirlenen direnç ve yüzde film etkinliği değerleri ile önemli derecede uyum göstermiştir (Çizelge 4.1).

#### **4.2.2. Potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri**

Bakır elektrotun elektrokimyasal davranışı, yüzeyinde AMPN SAM kaplı olmayan elektrotun klorürlü ortamda ve farklı derişimlerde (1,0 mM, 2,5 mM, 5,0 mM, 7,5 mM, 10 mM, 15 mM ve 20 mM) AMPN kaplı bakır elektrotun % 3,5'luk NaCl ortamında iki saatlik bekleme süresi sonunda, yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri çizilerek incelenmiştir. Bakır elektrotun  $E_{kor}$  değeri -0,251 V'dur. AMPN SAM kaplı olan elektrotların  $E_{kor}$  değerlerinin dağılımı -0,160 V ile -0,282 V arasında olmuştur (Çizelge 4.2 ve Şekil 4.10).



Çizelge 4.2. Farklı derişimlerde AMPN kaplı ve kaplı olmayan bakır elektrotun % 3,5 NaCl çözeltisinde 298 K'deki potansiyodinamik polarizasyon parametreleri

AMPN Derişimi (mM)	$E_{kor}$ (V/Ag/AgCl)	$-\beta_c$ (mV/dec)	$i_{kor}$ ( $\mu A.cm^{-2}$ )	$\varphi$ (%)
0	-0,251	212,5	28,8	-
1,0	-0,256	214,8	6,58	77,2
2,5	-0,273	172,9	3,97	86,2
5,0	-0,273	151,5	1,31	95,4
7,5	-0,282	178,0	0,89	96,9
10	-0,207	164,6	0,40	98,6
15	-0,160	285,0	0,26	99,1

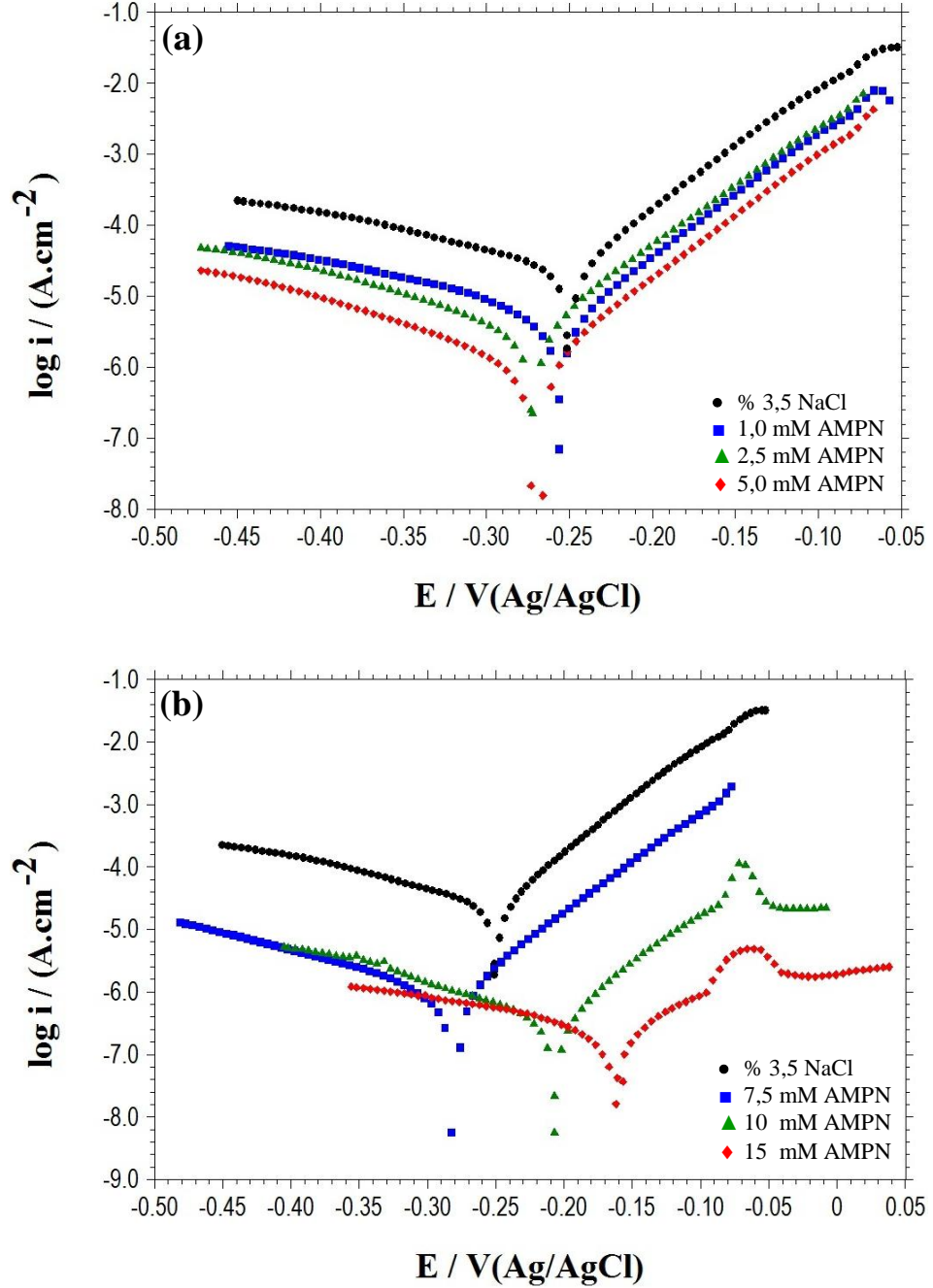
AMPN SAM kaplı olmayan bakır elektrotun  $i_{kor}$  değeri  $28,8\mu A/cm^2$  iken, SAM derişimi arttıkça film kaplı bakır elektrotun akım yoğunluğu değerleri azalmıştır. SAM derişimi 1,0 mM, 2,5 mM, 5 mM, 7,5 mM, 10 mM ve 15 mM olan çözeltilerde sırasıyla  $6,58 \mu A/cm^2$ ,  $3,97\mu A/cm^2$ ,  $1,31\mu A/cm^2$ ,  $0,89\mu A/cm^2$ ,  $0,40 \mu A/cm^2$  ve  $0,26 \mu A/cm^2$  olmuştur. AMPN derişimi 20 mM olan SAM kaplı elektrot filminin geçirgenliğinin azalması, bakır yüzeyinde daha yoğun film oluşturmasından ve direnç etkisinin önemli ölçüde artmasından dolayı akım-potansiyel eğrisi oluşturulamamıştır. Hem katodik hem de anodik eğrilerde, çalışılan tüm AMPN derişimlerde, % 3,5'lik NaCl'li ortamdan daha düşük akım yoğunlukları göstermiştir (Şekil 4.10). Bu nedenle, AMPN'nin klorürlü ortamda **anodik eğilimli karma tip inhibitör** olarak davrandığı düşünülmektedir.

Yüzde film etkinliği değerleri aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır:

$$\varphi(\%) = \frac{i_{kor}^0 - i_{kor}}{i_{kor}^0} \times 100 \quad (4.5)$$

Burada  $i_{kor}^0$  ve  $i_{kor}$  sırasıyla çıplak bakır ve AMPN SAM kaplı bakırın akım yoğunluğu değerleridir. AMPN kaplı elektrotlarda SAM derişimi arttıkça yüzde film etkinliği değerleri de artmıştır. Yüzde film etkinliği değerlerinin dağılım aralığı % 77,2–99,1 olmuştur. Çıplak bakırın klorürlü ortamdaki katodik Tafel sabiti ( $-\beta_c$ ) 212,5 mV/dec iken AMPN kaplı elektrotlarda 151,5 mV/dec–285 mV/dec aralığında değişmiştir. THF içerisindeki AMPN derişiminin artmasıyla katodik Tafel sabitlerinin çok fazla değişmemesi bakır yüzeyindeki AMPN SAM filminin katodik eğilimli davranmadığı ve bakır yüzeyinde iyi koruyucu film oluşturduğu anlamına gelmektedir (Appa Rao vd., 2009; Qin vd., 2010). Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2'den

görüldüğü gibi, elektrokimyasal impedans, lineer polarizasyon direnci ve yarı logaritmik akım potansiyel ölçümlerinden elde edilen yüzde film etkinliği değerlerinin birbiriyle uyumlu olduğu görülmektedir.

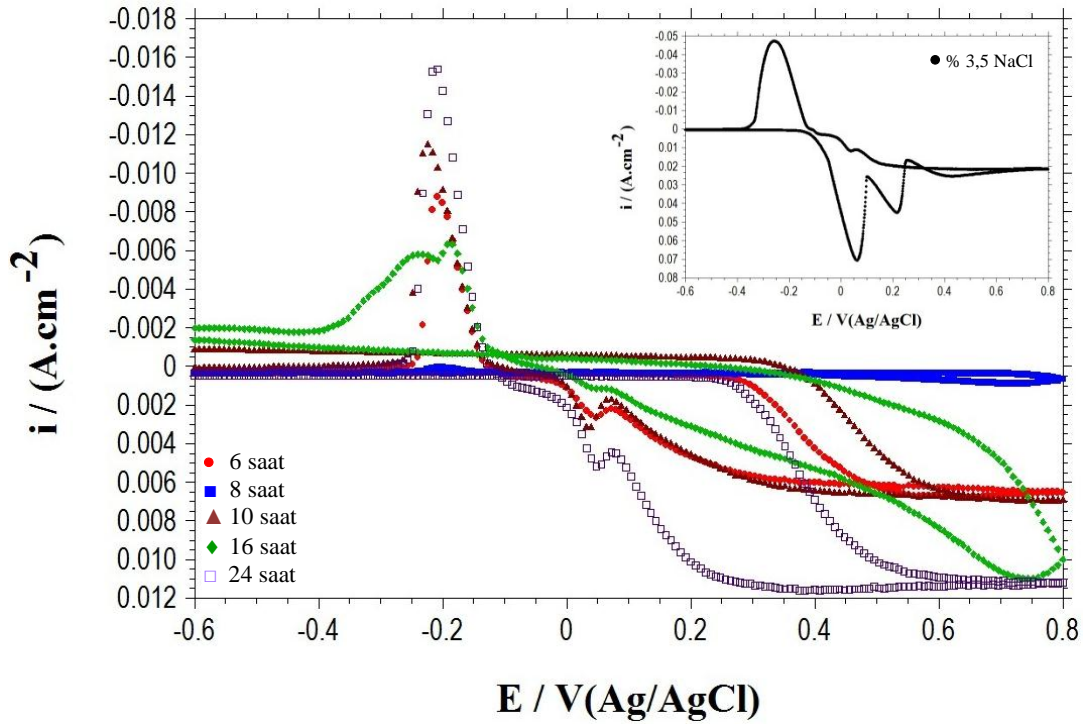


Şekil 4.10. Bakır ve farklı derişimlerde AMPN kaplı bakırın 298 K'de % 3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

### 4.3. Film özellikleri üzerine SAM süresinin etkisi

#### 4.3.1. Dönüşümlü voltametri ölçümleri

Bölüm 4.2’de, bakır elektrot yüzeyinde AMPN molekülünün kendi kendine biriken tek tabakanın özellikleri üzerine AMPN derişiminin etkisi tartışılmış ve en etkin AMPN derişimi 15 mM ve 20 mM olarak bulunmuştur. Sekiz saat bekleme süresinde belirlenen THF çözeltisindeki 15 mM AMPN’nin bakır elektrot yüzeyinde farklı bekleme sürelerinde SAM filminin etkinlikleri, -0,6 V ile 0,8 V potansiyel aralığında, % 3,5’lik NaCl çözeltisinde dönüşümlü voltametri tekniği ile incelenmiş ve voltamogramlar Şekil 4.11’de verilmiştir. Şekil 4.11’de, çıplak bakır elektrot (grafik içerisindeki küçük pencere) için, 0,062 V ve 0,231 V’larda iki oksidasyon piklerine ait akım yoğunluğu değerleri Bölüm 4.1.4’de belirtilmiştir.



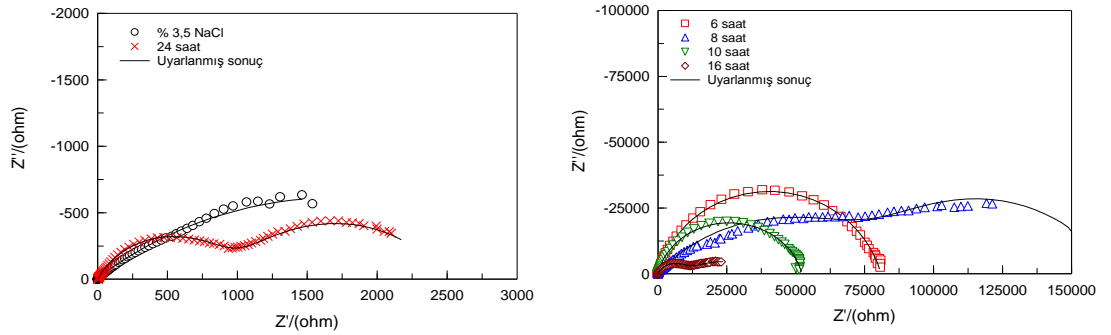
Şekil 4.11. Bakırın % 3,5 NaCl içeren çözeltide ve THF içerisindeki 15 mM AMPN çözeltisinde farklı bekleme süreleri sonundaki dönüşümlü voltamogramları, (tarama hızı 20 mV/s)

THF çözeltisindeki 15 mM AMPN’nin bakır elektrot yüzeyinde, sekiz saat bekleme süresi sonuna kadar SAM filmi oluşumunda akım yoğunluğu değerleri azalırken, 10

saat bekleme süresinden sonra tek tabaka oluşumunun zamanla azaldığı ve akım yoğunluğu değerlerinin arttığı Şekil 4.11'den görülmektedir. Altı saat sonunda, AMPN tek tabaka filminin bakırın hem yükseltgenme hem de indirgenme tepkimesini kısmen engellerken, 10 saatin üzerindeki bekleme sürelerinde, bakır yüzeyinde oluşan AMPN SAM filmleri bakırın yükseltgenme/ indirgenme tepkimesini engelleyemediği görülmektedir. THF çözeltisindeki 15 mM AMPN'nin bakır elektrot yüzeyinde sekiz saat bekleme süresinde yoğun paketlenmiş ve homojen SAM filminin oluştuğu ve bakır klorürlü ortamda korozyona karşı etkili bir şekilde koruyabileceğini düşündürmektedir (Petrovi vd., 2008; Wang vd., 2010).

#### 4.3.2. EIS ve LPR ölçümleri

Bakırın, % 3,5'luk NaCl çözeltisinde ve THF ortamında 15 mM AMPN derişiminde farklı bekleme sürelerinde kaplanmış bakır elektrotların % 3,5'luk NaCl çözeltisinde elektrokimyasal davranışı AC impedans yöntemiyle belirlenmiştir. Elde edilen Nyquist diyagramları Şekil 4.12'de verilmiştir.



Şekil 4.12. Bakırın ve farklı bekleme süreleri sonunda 15 mM AMPN kaplı bakırın % 3,5 NaCl içeren çözeltilerde elde edilen Nyquist eğrileri

Şekil 4.12'de görüldüğü gibi THF ortamında 15 mM AMPN derişiminde 6 ile 24 saatlik sürelerde kaplanmış bakır elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen Nyquist eğrileri tek bir kapasitif loop göstermektedir. Kapasitif loopların çapları THF ortamında 15 mM AMPN derişiminde sekiz saatlik bekleme süresi sonuna kadar artmaktadır. Tek tabaka oluşumunun sekiz saatten sonra, 24 saatlik bekleme sürelerine kadar azaldığı Nyquist eğrilerindeki direnç değerlerinden görülmektedir. (Şekil 4.12). Bu sonuç, sekiz saatlik bekleme süresi sonunda AMPN SAM kaplı bakır elektrotların yüzeyinde etkili bir film oluştuğu ve bakır yüzeyine klorür

iyonlarının difüzyonunda bir bariyer olarak davrandığı şeklinde yorumlanmaktadır (Wang 2010; Appa Rao 2010). Şekil 4.12'deki impedans spektrumlarına ait eşdeğer devre Şekil 4.9'da önerilen eşdeğer devre ile uygunluk göstermektedir. Çizelge 4.3'de, farklı bekleme sürelerinde kaplanmış bakır elektrotların, polarizasyon direnci değerleri ve hesaplanan % film etkinliği değerleri verilmiştir. AMPN'nin film özellikleri üzerine SAM süresinin etkisi sekiz saat bekleme süresi sonunda maksimum  $R_p$  değerine ulaşmış, 121,3 k $\Omega$  olmuştur. Yüzde film etkinliği değeri ise 98,7 olarak hesaplanmıştır. Film ve çift tabaka kapasitans ( $CPE_1$  ve  $CPE_2$ ) değerleri, polarizasyon direnci değerlerinin artmasıyla azalmış, sekiz saatlik bekleme süresi sonunda sırasıyla 1,13  $\mu F cm^{-2}$  6,80  $\mu F cm^{-2}$  olarak hesaplanmıştır. Altı ve sekiz saat bekleme süresi sonunda SAM kaplı elektrotların sabit faz elementi katsayısı değerleri ( $n_1$  ve  $n_2$ ), çıplak bakır elektrotla hesaplanan değerlerden daha büyük olmuştur. Polarizasyon direnci değerlerindeki artış, çift tabaka kapasitansı değerlerindeki azalmalar ve % film etkinliği değerlerindeki artışlar AMPN filminin geçirgenliğinin azaldığını göstermektedir. Çıplak bakır elektrotun sabit faz elementi katsayısı değerlerinin, AMPN kaplı bakır elektrot değerlerinin göre daha küçük olması, bakır yüzeyinde oluşan AMPN filminin pürüzsüz bir yapıda tek tabaka oluşturduğunun göstergesidir (Wang, 2010; Appa Rao, 2010).

Çizelge 4.3. Bakırın ve farklı bekleme süreleri sonunda 15 mM AMPN kaplı bakırın % 3,5 NaCl içeren çözeltilerde EIS ve LPR ölçümlerinden belirlenen korozyon parametreleri

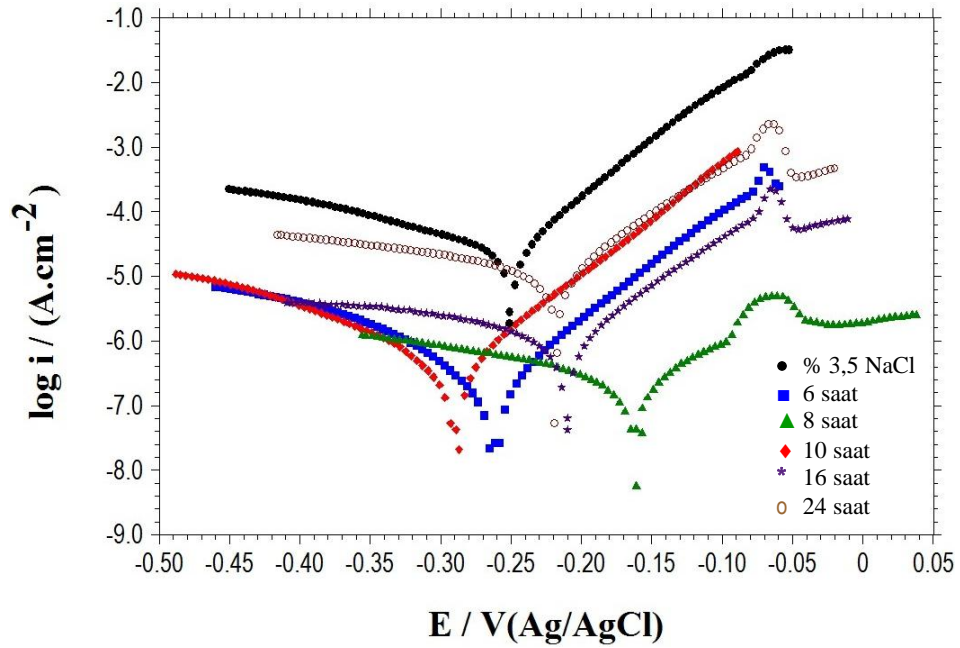
AMPN (mM)	$R_1$ ( $\Omega$ )	$CPE_1$ ( $\mu F cm^{-2}$ )	$n_1$	$R_2$ ( $\Omega$ )	$CPE_2$ ( $\mu F cm^{-2}$ )	$n_2$	$R_3$ ( $\Omega$ )	$R_p$ ( $\Omega$ )	$\phi$ (%)	$R_{lpr}$ ( $\Omega$ )	$\phi^*$ (%)
0	1,4	996	0,607	1156	3430	0,673	380	1536	-	672	-
6	2,7	5,50	0,828	54071	9,42	0,862	26818	80889	98,1	9276	92,8
8	2,2	1,13	0,706	82364	6,80	0,785	38936	121300	98,7	14285	95,3
10	2,4	20,6	0,848	24113	7,64	0,859	28063	52176	97,0	16528	95,9
16	2,1	157	0,743	12256	4,01	0,412	10644	22900	93,3	10834	93,8
24	2,2	61,0	0,757	1058	1740	0,583	1828	2886	46,8	2108	68,1

Diğer yandan, 10,16 ve 24 saat bekleme süresi sonunda bakır yüzeyinde elde edilen AMPN filminin bekleme süresi arttıkça  $R_p$  değerlerinin azaldığı, sırasıyla 52,2 k $\Omega$ , 22,9 k $\Omega$  ve 2,89 k $\Omega$  olarak bulunmuş ve % film etkinliği değerleri ise % 46,8'e kadar azalmıştır. Söz konusu ortamlarda bekleme süresinin artmasıyla,  $R_p$  değerlerinde azalma, birkaç değer dışında CPE değerlerinde artma ve n değerlerinde azalma görülmüştür. Çizelge 4.13 değerlerden, AMPN filminin bekleme süresinin artmasına

bağlı olarak geçirgenliğinin arttığını, sekiz saatlik bekleme süresi sonunda elde edilen AMPN filmine göre daha pürüzlü bir yapıda tek tabaka oluşturduğu şeklinde yorumlanmıştır. Sonuç olarak, THF ortamında 15 mM AMPN derişiminde kaplanmış bakır elektrotun % 3,5 NaCl çözeltisinde optimum AMPN SAM film oluşumunun sekiz saatlik bekleme süresi sonunda elde edilmiş ve bakırın korozyonunda oldukça etkili inhibitör olduğu görülmüştür.

### 4.3.3. Potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri

Bakır elektrotun elektrokimyasal davranışı, yüzeyinde AMPN SAM kaplı olmayan ve farklı bekleme sürelerinde (altı saat, sekiz saat, 10 saat, 16 saat ve 24 saat) 15 mM AMPN kaplı bakır elektrotun % 3,5'luk NaCl ortamında, yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri oluşturulmuş Şekil 4.13'de verilmiştir.



Şekil 4.13. Bakırın ve farklı bekleme süreleri sonunda 15 mM AMPN kaplı bakırın % 3,5 NaCl içeren çözeltilerde elde edilen polarizasyon eğrileri

Bakır elektrotun  $E_{kor}$  değeri -0,251 V'dur. Farklı AMPN kaplama sürelerinde elde edilen bakır elektrotların  $E_{kor}$  değerlerinin dağılımı -0,160 V ile -0,289 V arasında olmuştur (Çizelge 4.4). Şekil 4.13'de görüldüğü gibi, THF ortamında 15 mM AMPN derişiminde altı ile 24 saatlik sürelerde kaplanmış bakır elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrilerindeki anodik ve

katodik eğriler, çıplak bakır elektrotunkinden daha düşüktür. AMPN SAM kaplı elektrotları korozyon potansiyeli değerleri, altı ve 10 saat bekleme süresindeki AMPN kaplı elektrotlar hariç, daha pozitif potansiyellere kaymıştır. Bakır elektrot yüzeyinde SAM oluşumunun sekiz saatten sonra azaldığı, korozyon akım yoğunluğu değerlerinin artmasından anlaşılmaktadır (Şekil 4.13). Bu sonuç, sekiz saatlik bekleme süresi sonunda AMPN SAM kaplı bakır elektrotların yüzeyinde oluşan koruyucu tek tabakanın bariyer özelliği bakırın korozyona karşı dayanımını arttırmaktadır. Aynı zamanda, SAM ve bakır yüzeyi arasında kimyasal etkileşimi artırıcı elektrokimyasal reaksiyonları ve metal kaplama ara yüzeyindeki oksijen indirgenmesi gibi reaksiyonları azalttığı şeklinde yorumlanmaktadır (Huimin, 2004; Wang, 2010; Li vd., 2004).

Çizelge 4.4. Bakırın ve farklı bekleme süreleri sonunda 15 mM AMPN kaplı bakırın % 3,5 NaCl içeren çözeltilerde potansiyodinamik polarizasyon parametreleri

Zaman (saat)	$E_{kor}$ (V/Ag/AgCl)	$-\beta_c$ (mV/dec)	$i_{kor}$ ( $\mu A.cm^{-2}$ )	$\phi$ (%)
0	-0,251	212,5	28,8	-
6	-0,261	124,7	0,316	98,9
8	-0,160	285,0	0,260	99,1
10	-0,289	145,2	0,569	98,0
16	-0,210	294,8	1,21	95,8
24	-0,217	352,0	12,3	57,3

Çizelge 4.4'de, farklı bekleme sürelerinde kaplanmış bakır elektrotların, korozyon akım yoğunluğu değerlerinden hesaplanan yüzde film etkinliği değerleri verilmiştir. AMPN'nin film özellikleri üzerine SAM süresinin etkisi sekiz saat bekleme süresi sonunda en düşük korozyon akım yoğunluğu değerine ulaşmış ve  $0,260 \mu A.cm^{-2}$  olmuştur. Yüzde film etkinliği değeri ise 99,1 olarak hesaplanmıştır. On saat bekleme süresinden sonraki kaplama sürelerinde SAM kaplı elektrotların korozyon akım yoğunluğu değerlerin artmış ve buna bağlı olarak yüzde film etkinliği değerleri azalmıştır (Çizelge 4.4). Korozyon akım yoğunluğu değerlerinin sekiz saatlik kaplama süresinden sonra artması ve % film etkinliği değerlerindeki düşüşler AMPN filminin geçirgenliğinin arttığını ve kaplama sırasında organik molekülün sterik etkisinden kaynaklanabileceği literatürde belirtilmektedir (Qin vd., 2011). Çizelge 4.3 ve 4.4'den görüldüğü gibi, EIS, LPR ve akım-potansiyel ölçümlerinden elde edilen yüzde film etkinliği değerlerinin birbiriyle uyumlu olduğu görülmektedir.

## 5.SONUÇLAR

Literatürde bulunmayan, 4-(2-aminofeniltiyo)-5-(5-merkaptopentiltiyo)ftalonitril (AMPN) molekülünün sentezi ve bakır elektrot yüzeyinde farklı bekleme sürelerinde ve farklı AMPN derişimlerinde SAM filminin inhibitör etkisini incelemek amacıyla yapılan bu çalışmada; Bakırın % 3,5'luk NaCl çözeltisinde ve THF ortamında farklı derişimlerde (1,0 mM, 2,5 mM, 5,0 mM, 7,5 mM, 10 mM ve 15 mM) AMPN kaplanmış bakır elektrotların ve 15 mM AMPN kaplı bakır elektrotun farklı bekleme sürelerinde % 3,5'luk NaCl içinde elektrokimyasal davranışları incelenmiş ve aşağıdaki sonuçlar çıkarılmıştır.

- ATR-FTIR, XPS, SEM ve AFM analizleri, bakır elektrot yüzeyinde AMPN SAM filminin oluştuğunu göstermiştir.
- Dönüşümlü voltamogram sonuçları, AMPN tek tabaka filminin bakırın hem yükseltgenme hem de indirgenme tepkimesini büyük ölçüde engellediğini ve AMPN bakır elektrot yüzeyini klorür iyonlarının saldırısına karşı etkili bir şekilde koruduğunu göstermiştir.
- EIS verilerinden elde edilen polarizasyon direncindeki artışlar, çift tabaka kapasitansındaki azalmalar ve yüzde film etkinliği değerlerindeki artışlar, bakır elektrot yüzeyinde oluşan AMPN filminin geçirgenliğinin azaldığı ve AMPN derişiminin artmasıyla yüzeyde daha yoğun film oluştuğu, AMPN kaplı bakır elektrotun sabit faz elementi katsayısı (n) değerlerinin, çıplak bakır elektrotta göre daha büyük değerler alması AMPN'nin bakır yüzeyinde yoğun, gözeneksiz ve pürüzsüz tek tabaka oluşturmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.
- Lineer polarizasyon direnci ( $R_{ipr}$ ) değerleri ve yüzde film etkinliği değerleri, bakır elektrot yüzeyine SAM filmi kaplamada AMPN derişiminin artmasıyla artmıştır. Yüzde film etkinliği % 73,5'den % 95,6'ya kadar artmıştır.
- AMPN SAM kaplı elektrotları korozyon potansiyeli değerleri düşük derişimlerde çok fazla değişmezken yüksek derişimdeki AMPN SAM filmi ile kaplı elektrotlarda anodik potansiyellere kaymıştır. Korozyon akım yoğunluğu değerleri azalmış ve inhibisyon etkinliği değerleri artmıştır. AMPN SAM kaplı elektrotların hem katodik hem de anodik eğrilerde, çalışılan tüm AMPN derişimlerde, % 3,5'lik



NaCl'li ortamdan daha düşük akım yoğunluğu göstermiş ve anodik eğilimli karma tip inhibitör olarak davrandığı sonucuna varılmıştır.

- Bakır elektrotun elektrokimyasal davranışı, yüzeyinde AMPN SAM kaplı olmayan ve farklı bekleme sürelerinde (altı saat, sekiz saat, 10 saat, 16 saat ve 24 saat) 15 mM AMPN kaplı bakır elektrotun % 3,5'luk NaCl ortamında, EIS, LPR ve polarizasyon eğrilerinden elde edilen sonuçlara göre; sekiz saatlik bekleme süresi sonunda AMPN SAM kaplı bakır elektrotların yüzeyinde oluşan koruyucu tek tabakanın en iyi bariyer özelliği gösterdiği görülmüştür.
- Bakır elektrotun korozyona karşı en etkin SAM filminin, 15 mM AMPN çözeltisinde sekiz saat bekleme sonunda elde edildiği belirlenmiştir. Bu şartlarda elde edilen AMPN filminin, SAM ve bakır yüzeyi arasında kimyasal etkileşimi arttırıcı elektrokimyasal reaksiyonları ve metal kaplama ara yüzeyindeki oksijen indirgenmesi gibi reaksiyonları azalttığı sonucuna varılmıştır.
- Elektrokimyasal impedans spektroskopisi, lineer polarizasyon direnci ve yarı logaritmik akım potansiyel ölçümlerinden elde edilen sonuçların birbiriyle uyumlu olduğu görülmüştür.

## KAYNAKLAR

- Alagta, A., Felhősi, I., Bertoti, I., Kálmán, E., Corrosion protection properties of hydroxamic acid self-assembled monolayer on carbon steel, *Corrosion Science*, 50 (6), 1644-1649, 2008.
- Antonijević, M. M., Milić, S. M., Petrović, M. B. Films formed on copper surface in chloride media in the presence of azoles, *Corrosion Science*, 51(6), 1228-1237, 2009.
- Appa Rao, B.V., Iqbal, M. Y., Sreedhar, B., Electrochemical and surface analytical studies of the self-assembled monolayer of 5-methoxy-2-(octadecylthio) benzimidazole in corrosion protection of copper, *Electrochimica Acta*, 55(3), 620-631, 2010.
- Appa Rao, B.V., M. Narsihma Reddy, Formation, characterization and corrosion protection efficiency of self-assembled 1-octadecyl-1H-imidazole films on copper for corrosion protection, *Arabian Journal of Chemistry*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.12.026>, 2014.
- Appa Rao, B.V., Yakub Iqbal, M., Sreedhar, B., Self-assembled monolayer of 2-(octadecylthio) benzothiazole for corrosion protection of copper, *Corrosion Science*, 51(6), 1441-1452, 2009.
- Barcia, O. E., Mattos, O. R., Pebere, N., Tribollet, B., Mass-Transport Study for the Electrodeposition of Copper in 1M Hydrochloric Acid Solution by Impedance, *Journal of the Electrochemical Society*, 140(10), 2825-2832, 1993.
- Bayol, E., Hekzametilentetramin'in klorürlü ve sülfatlı ortamlarda çeliğin korozyon davranışına etkilerinin incelenmesi, Doktora Tezi, N.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde, 2005.
- Beccaria, A. M., Bertolotto, C., Inhibitory action of 3-trimethoxysilylpropanethiol-1-on copper corrosion in NaCl solutions, *Electrochimica acta*, 42(9), 1361-1371, 1997.
- Crundwell, F. K., The anodic dissolution of copper in hydrochloric acid solutions, *Electrochimica acta*, 37(15), 2707-2714, 1992.
- Döner, A., Solmaz, R., Özcan, M., Kardaş, G., Experimental and theoretical studies of thiazoles as corrosion inhibitors for mild steel in sulphuric acid solution, *Corrosion Science*, 53(9), 2902-2913, 2011.
- Düdükçü, M., Paslanmaz Çeliğin(316) Korozyon Davranışları Üzerinde İletken Polimer Kaplamaların ve Organik İnhibitörlerin Katkılı Etkilerinin Belirlenmesi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalı Doktora Tezi. Adana, 2004.
- Ekinci, D., F., Pak, A., Yeşildağ, W-Floren ve 2-Aminofloren Sonlu 4-Tiyokresolun Kendi Kendine Biriken Tek Tabakalarının Anodik Elektropolimerizasyon ile Polimerleştirilmesi ve Fiziksel Özelliklerinin Araştırılması, TUBİTAK, 105M055, 2008.
- Erbil M., Korozyon İlkeler-Önlemler, Korozyon Derneği, Ankara, 2012.

Erbil, M., Alternatif Akım (A.C.) İmpedansı Yöntemiyle Korozyon Hızı Belirlenmesi, Doğa, TU Kim.D.C., 11(3), pp. 100–111, 1987.

Erbil, M., Korozyon 1, Segem, Ankara, pp. 1-248, 1985.

Huimin Li, Relationship Between Molecular Structure and Surface Properties of Self-Assembled Monolayers, Doctor of Philosophy in Chemistry, Blacksburg, Virginia, 2004

Fan, H., Li, S., Zhao, Z., Wang, H., Shi, Z., Zhang, L., Inhibition of brass corrosion in sodium chloride solutions by self-assembled silane films, Corrosion Science, 53(12), 4273-4281, 2011.

Feng, Y.Q., Teo, W.K., Siow, K.S., Gao, Z.Q., Tan, K.L., Hsieh, A.K., Corrosion protection of copper by a self-assembled monolayer of Alkanethiol, Journal of Electrochemical Society, 144 55-64, 1997.

Fine, L.W., Beall, H., Chemistry for Engineers and Scientists. Saunders College Publishing, International Ed., Philadelphia, USA, pp. 707-755, 1990.

Gabrielli, C., Keddam, M., Review of applications of impedance and noise analysis to uniform and localized corrosion, Corrosion, 48(10), 794-811, 1992.

Greef, R., Peat, R., Peter, L.M., Pletcher, D., Robinson, J., Instrumental Methods In Electrochemistry, Ellis Harwood Series in Physical Chemistry, England, 1993.

Gürten, A.A., Polivinilprolidon (PVP) ve tiyosemikarbazitin (TSC) betonarme demirinin korozyon davranışına ve beton dayanımı üzerine etkilerinin araştırılması, Doktora Tezi, N.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde, 2002.

Hammond, J. S., Holubka, J. W., Dickie, R. A., Surface analysis of interfacial chemistry in corrosion-induced paint adhesion loss, Journal of coatings technology, 51(655), 45-49, 1979.

Hilal, N., Bowen, W. R., Alkhatib, L., Ogunbiyi, O., A review of atomic force microscopy applied to cell interactions with membranes, Chemical Engineering Research and Design, 84(4), 282-292, 2006.

<http://www.istanbul.edu.tr/eng/metalurji/sem.htm>

Hutt, D. A., Liu, C., Oxidation protection of copper surfaces using self-assembled monolayers of octadecanethiol, Applied surface science, 252(2), 400-411, 2005.

Ihs, A., Liedberg, B., Infrared study of ethyl and octyl xanthate ions adsorbed on metallic and sulfidized copper and silver surfaces, Langmuir, 10(3), 734-740, 1994.

Jevremovic, I., Singer, M., Nestic, S., Stankovic, V.M., Inhibition properties of self-assembled corrosion inhibitor talloil diethylenetriamine imidazoline for mild steel corrosion in chloride solution saturated with carbon dioxide, Corrosion Science 77, 265-272, 2013.

Kandaz, M., Yaraşır, M. N., Koca, A., Bekaroğlu, Ö., Synthesis, characterization and electrochemistry of novel differently octasubstituted phthalocyanines, Polyhedron, 21(3), 255-263, 2002.

- Kang, Z., Ye, Q., Sang, J., Li, Y., Fabrication of super-hydrophobic surface on copper surface by polymer plating., *Journal of Materials Processing Technology*, 209(9), 4543-4547, 2009.
- Khaled, K. F., Fadl-Allah, S. A., Hammouti, B., Some benzotriazole derivatives as corrosion inhibitors for copper in acidic medium: Experimental and quantum chemical molecular dynamics approach, *Materials Chemistry and Physics*, 117(1), 148-155, 2009.
- Kınan, E., Folium Theae (Çay)'nin çiva çeliğinin korozyonu üzerine inhibisyon etkisinin araştırılması, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Adana, 62s, 2005.
- Kleber, C., Hilfrich, U., Schreiner, M., In situ QCM and TM-AFM investigations of the early stages of degradation of silver and copper surfaces, *Applied surface science*, 253(7), 3712-3721, 2007.
- Koehler, E. L., Leidheiser Jr, H., *Corrosion Control by Organic Coatings*. NACE, Houston, TX, USA, 87, 1981.
- Kumar, A., Biebuyck, H. A., Whitesides, G. M., Patterning self-assembled monolayers: applications in materials science, *Langmuir*, 10(5), 1498-1511, 1994.
- Laibinis, P. E., Whitesides, G. M., Self-assembled monolayers of n-alkanethiolates on copper are barrier films that protect the metal against oxidation by air, *Journal of the American Chemical Society*, 114(23), 9022-9028, 1992.
- Lalitha, A., Ramesh, S., Rajeswari, S., Surface protection of copper in acid medium by azoles and surfactants, *Electrochimica acta*, 51(1), 47-55, 2005.
- Lanford, W. A., Ding, P. J., Wang, W., Hymes, S., Murarka, S. P., Alloying of copper for use in microelectronic metallization, *Materials chemistry and physics*, 41(3), 192-198, 1995.
- Lee, H. P., Nobe, K., Kinetics and mechanisms of Cu electrodisolution in chloride media, *Journal of the Electrochemical Society*, 133(10), 2035-2043, 1986.
- Li, G., Ma, H., Jiao, Y., Chen, S., An impedance investigation of corrosion protection of copper by self-assembled monolayers of alkanethiols in aqueous solution, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 69(10), 791-805, 2004.
- Li, H., Relationship Between Molecular Structure and Surface Properties of Self-Assembled Monolayers, Virginia Polytechnic Institute, State University, Doctor of Philosophy, USA, 111, 2004.
- Li, W., He, Q., Pei, C., Hou, B., Experimental and theoretical investigation of the adsorption behaviour of new triazole derivatives as inhibitors for mild steel corrosion in acid media, *Electrochimica Acta*, 52(22), 6386-6394, 2007.
- Li, Y. S., Lu, W., Wang, Y., Tran, T. Studies of (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane and bis (trimethoxysilyl) ethane sol-gel coating on copper and aluminum, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 73(5), 922-928, 2009.

- Liao, Q. Q., Yue, Z. W., Yang, D., Wang, Z. H., Li, Z. H., Ge, H. H., Li, Y. J., Inhibition of copper corrosion in sodium chloride solution by the self-assembled monolayer of sodium diethyldithiocarbamate, *Corrosion Science*, 53(5), 1999-2005, 2011.
- Liao, Q. Q., Yue, Z. W., Yang, D., Wang, Z. H., Li, Z. H., Ge, H. H., Li, Y. J., Self-assembled monolayer of ammonium pyrrolidine dithiocarbamate on copper detected using electrochemical methods, surface enhanced Raman scattering and quantum chemistry calculations, *Thin Solid Films*, 519, 6492-6498, 2011.
- Mekhalif, Z., Fonder, G., Laffineur, F., Delhalle, J. Comparative assessment of n-dodecanethiol and n-dodecaneselenol monolayers on electroplated copper, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 621(2), 245-253, 2008.
- Muradoğlu, S., Piriç'in sulu çözeltilerdeki korozyonu, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 69s., 2008.
- Murarka, S. P., Multilevel interconnections for ULSI and GSI era., *Materials Science Engineering R*, 19(3-4), 87-151, 1997.
- Özcan, M., Dehri, I., Erbil, M., Organic sulphur-containing compounds as corrosion inhibitors for mild steel in acidic media: correlation between inhibition efficiency and chemical structure, *Applied surface science*, 236(1), 155-164, 2004.
- Perrin, D. D., Armarego W.L.F., *Purification of Laboratory Chemicals*, 2nd ed., Pergamon, Oxford, 1989.
- Petkova, G., Sokolova E., Raicheva S., Ivanov P., Corrosion inhibition of copper in near neutral aqueous solutions by gamma-pyrodiphenone, *Journal of Applied Electrochemistry*, 28 (1998) 1067-1071.
- Petrović, Ž., Metikoš-Huković, M., Babić, R., Modification of copper with self-assembled organic coatings, *Progress in Organic Coatings*, 61(1), 1-6, 2008.
- Pourbaix, M., 1974. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, National Association of Corrosion Engineers, Houston-Texas, 384
- Qin, T. T., Li, J., Luo, H. Q., Li, M., Li, N. B., Corrosion inhibition of copper by 2, 5-dimercapto-1, 3, 4-thiadiazole monolayer in acidic solution, *Corrosion Science*, 53(3), 1072-1078, 2011.
- Quan, Z. L., Wu, X. J., Chen, S. H., Zhao, S., Ma, H., Self-assembled monolayers of Schiff bases on copper surfaces, *Corrosion*, 57(3), 195-201, 2001.
- Saklakoğlu, N., *Korozyon Ders Notu*, Celal Bayar Üniversitesi, Manisa, 2010.
- Savaşkan, T., *Malzeme Bilgisi ve Muayenesi*. K.T.Ü. Makine Mühendisliği Bölümü, Trabzon, 1990.
- Shaban, A., Kálmán, E., Telegdi, J., Pálinkás, G., Dóra, G., Corrosion and inhibition of copper in different electrolyte solutions, *Applied Physics A*, 66(1), 545-549, 1998.
- Sherif, E. M., Park, S. M., Effects of 2-amino-5-ethylthio-1, 3, 4-thiadiazole on copper corrosion as a corrosion inhibitor in aerated acidic pickling solutions, *Electrochimica Acta*, 51(28), 6556-6562, 2006.

- Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T., Principles of Instrumental Analysis, Harcourt Brace and Company, 1998.
- Tan, Y.S., Srinivasan, M.P., Pehkonen, S.O., Chooi, S.Y.M., Comparative study of organic inhibitors of copper corrosion, *Corrosion Science*, 41, 1359-1375, 1999.
- Taneichi, D., Haneda, R., Aramaki, K., A novel modification of an alkanethiol self-assembled monolayer with alkylisocyanates to prepare protective films against copper corrosion, *Corrosion Science*, 43, 1589, 2001.
- Tüken, T., Yazıcı, B. and Erbil, M., An Investigation on Natural Occuring Corrosion Inhibitors, in *Proceeding of the 9<sup>th</sup> European Symposium on Corrosion Inhibitors (9 SEIC) Ann.Univ. Ferrara N.S., Sez. V, 11, 115–126, 2000.*
- Tüken T., Kıcı N., Elalan N.T., Sığircık G., Erbil M., Self assembled film based on hexane-1,6-diamine and 2-mercapto-ethanol on copper, *Applied Surface Science* 258, 6793– 6799, 2012.
- Ulman, A., *An Introduction to Ultra thin Organic Films*, Academic Press: Boston, 1991.
- Üneri, S., *Korozyon ve Önlenmesi*, Korozyon Derneği, Ankara, 1-412, 1998
- Vastag, G., Szöcs, E., Shaban, A., Kálmán, E., New inhibitors for copper corrosion, *Pure and Applied Chemistry*, 73(12), 1861-1869, 2001.
- Wang, C. T., Chen, S. H., Ma, H. Y., Qi, C. S., Protection of copper corrosion by carbazole and N-vinylcarbazole self-assembled films in NaCl solution, *Journal of applied electrochemistry*, 33(2), 179-186, 2003.
- Wang, C. T., Chen, S., Ma, H., Hua, L., Wang, N. X., Study of the stability of self-assembled N-vinylcarbazole monolayers to protect copper against corrosion, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 67(10), 685-696, 2002.
- Wang, P., Liang, C., Wu, B., Huang, N., Li, J., Protection of copper corrosion by modification of dodecanethiol self-assembled monolayers prepared in aqueous micellar solution, *Electrochimica Acta*, 55(3), 878-883, 2010.
- Wöhrle, D., Eskes, M., Shigehara, K., Yamada, A., A simple synthesis of 4,5-disubstituted-1,2-dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24-octasubstituted phthalocyanines, *Synthesis*, 24, 194-196, 1993.
- Yamamoto, Y., Nishihara, H., Aramaki, K., Self-Assembled layers of alkanethiols on copper for protection against corrosion, *Journal of the Electrochemical Society*, 140(2), 436-443, 1993.
- Ye, X.R., Xin, X.Q., Zhu, J. J., Xue, Z.I., Coordination compound films of 1-phenyl-5-mercaptotetrazole on copper surface, *Applied Surface Science*, 135, 307-317, 1998.
- Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S., *Enstrümantal Analiz Yöntemleri*. Hacettepe Üniversitesi Yayınları, A-64, Ankara, 1997.
- Zamborini, F. P., Crooks, R. M., Corrosion passivation of gold by n-alkanethiol self-assembled monolayers: effect of chain length and end group, *Langmuir*, 14(12), 3279-3286, 1998.

Zhang, D. Q., Cai, Q. R., He, X. M., Gao, L. X., Kim, G. S., The corrosion inhibition of copper in hydrochloric acid solutions by a tripeptide compound, *Corrosion Science*, 51(10), 2349-2354, 2009.

Zhang, Z., Chen, S., Li, Y., Li, S., Wang, L., A study of the inhibition of iron corrosion by imidazole and its derivatives self-assembled films, *Corrosion Science*, 51(2), 291-300, 2009.

## ÖZGEÇMİŞ

**Adı Soyadı :** Ece ARSLAN

**Doğum Tarihi :** 24/09/1989

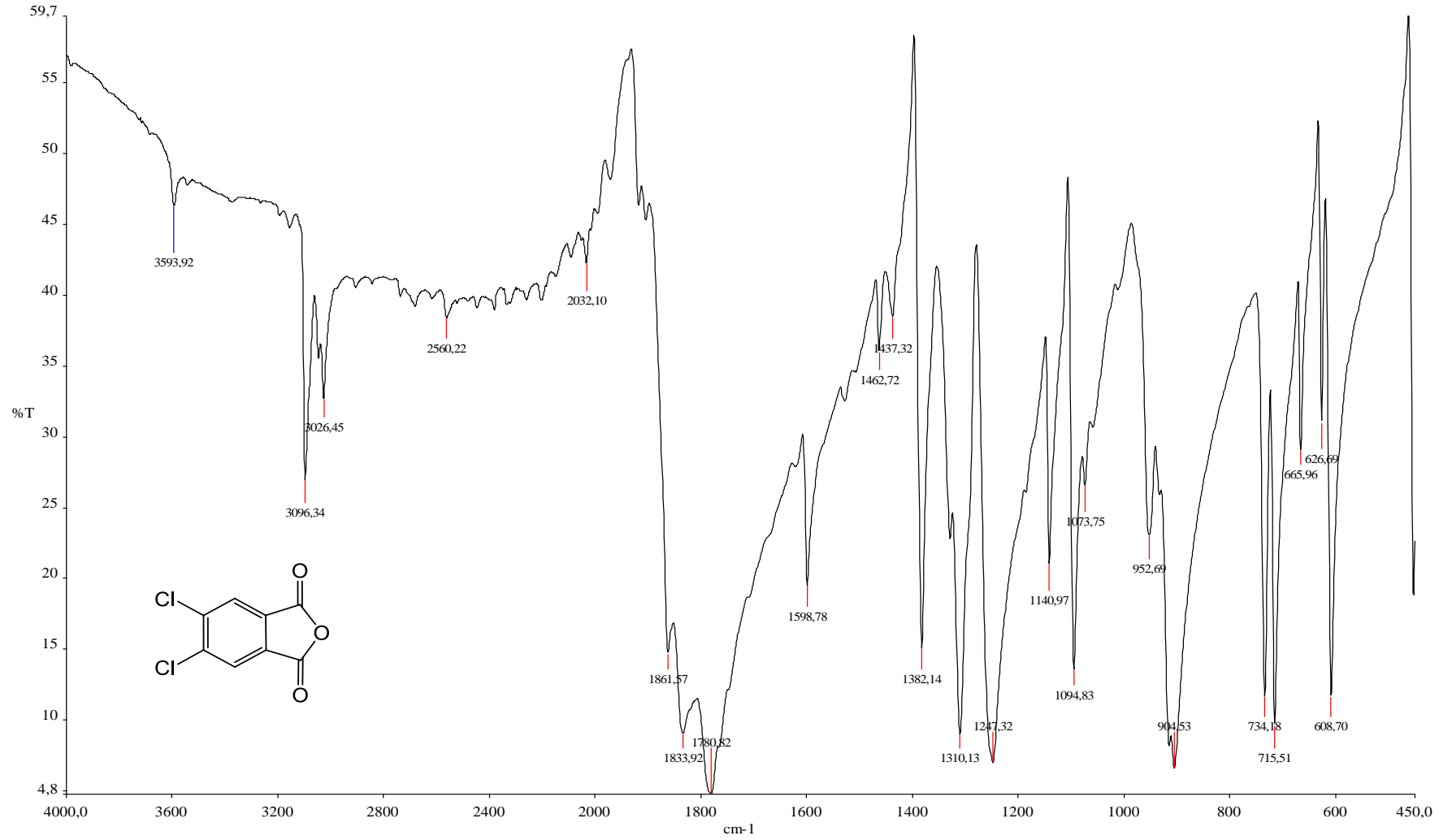
**E-Posta Adresi :** ece.arslan@ogr.oku.edu.tr

### Öğrenim Durumu:

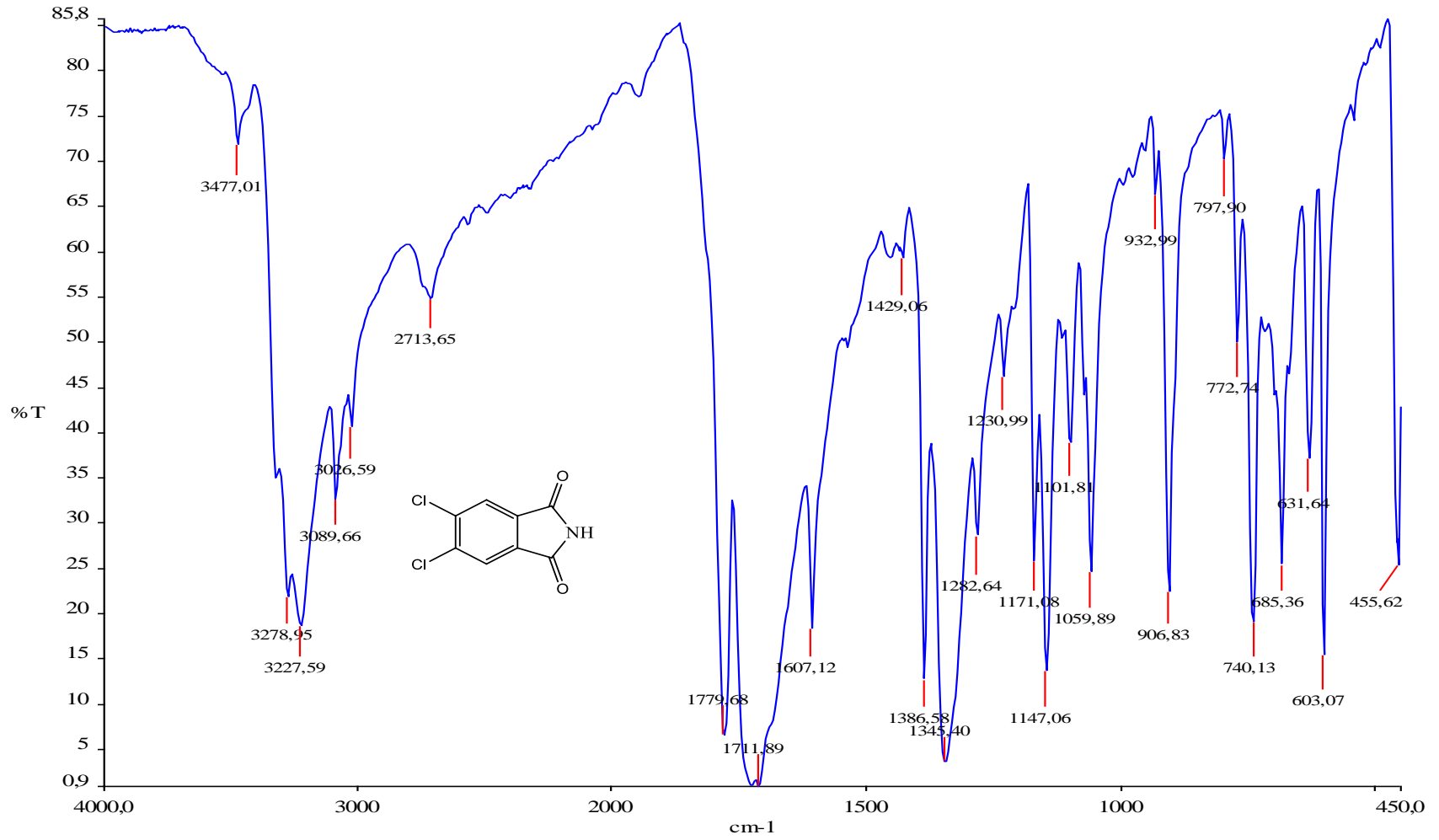
Derece	Bölüm	Üniversite	Bitirme Yılı
Lise	Fen Bilimleri	Osmaniye Anadolu Lisesi	2007
Lisans	Kimya Mühendisliği	Mersin Üniversitesi	2012



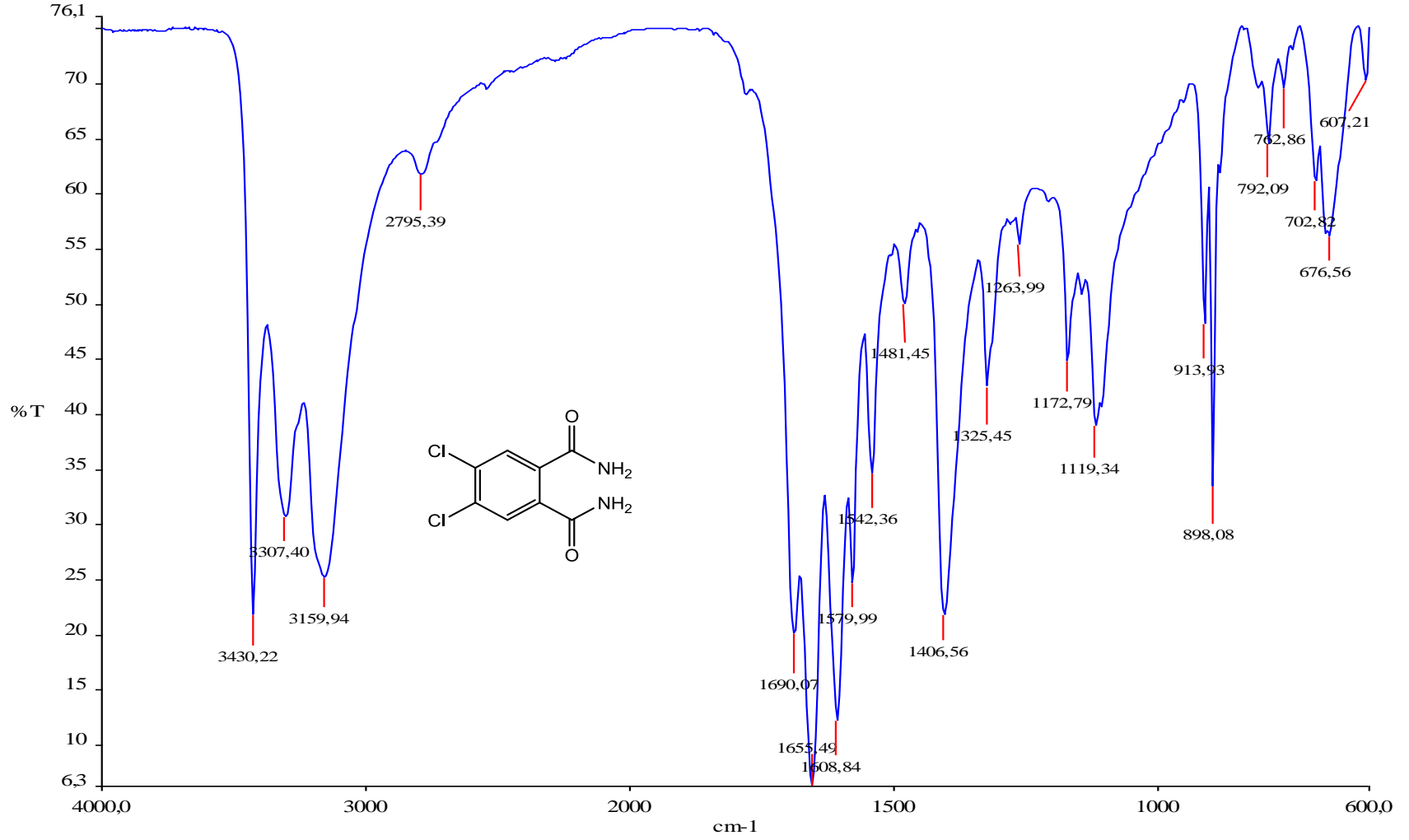
## **EKLER**



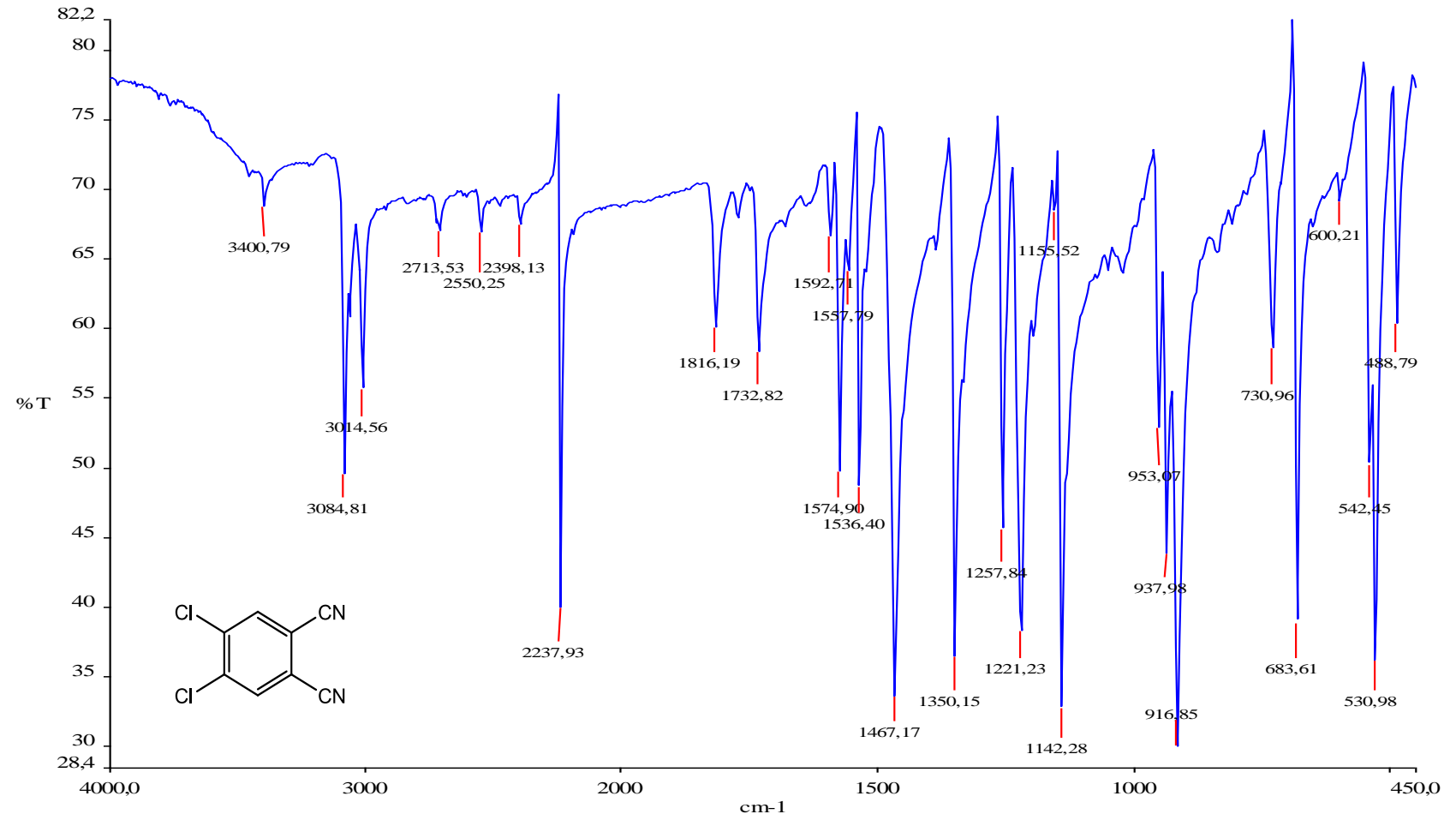
Ek 1. (1) bileşinin IR spektrumu



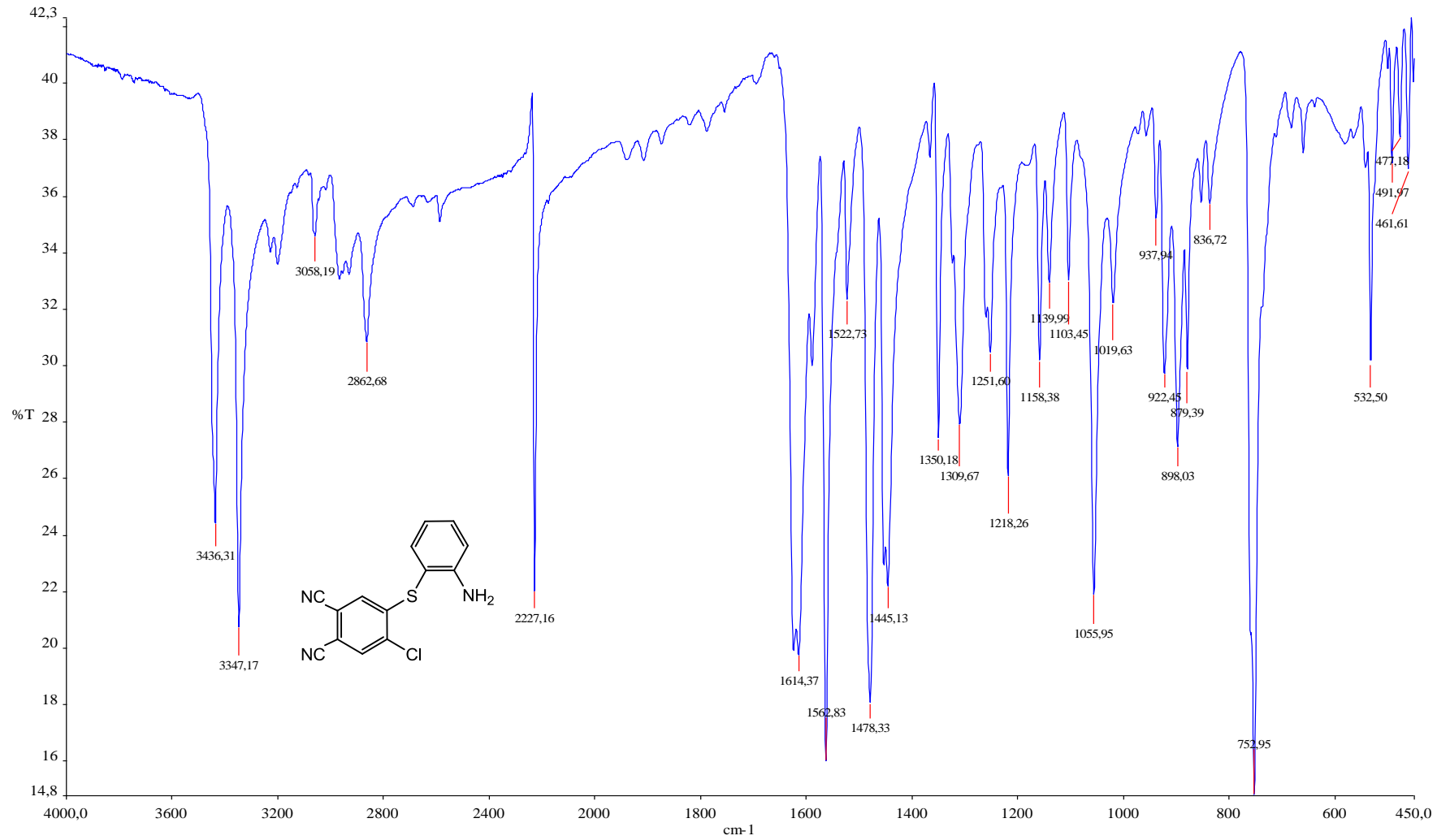
Ek 2. (2) bileşğinin IR spektrumu



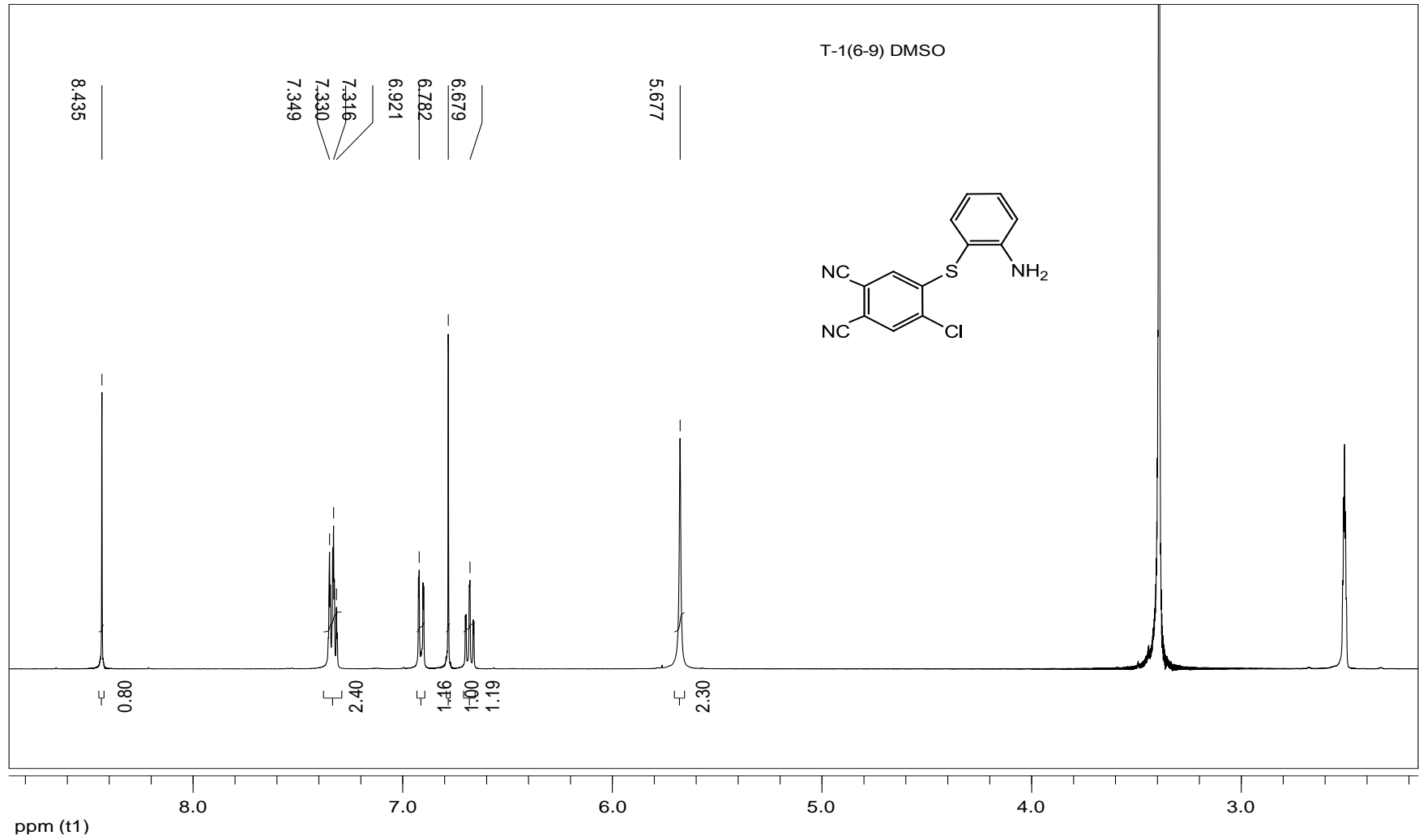
Ek 3. (3) bileşğinin IR spektrumu



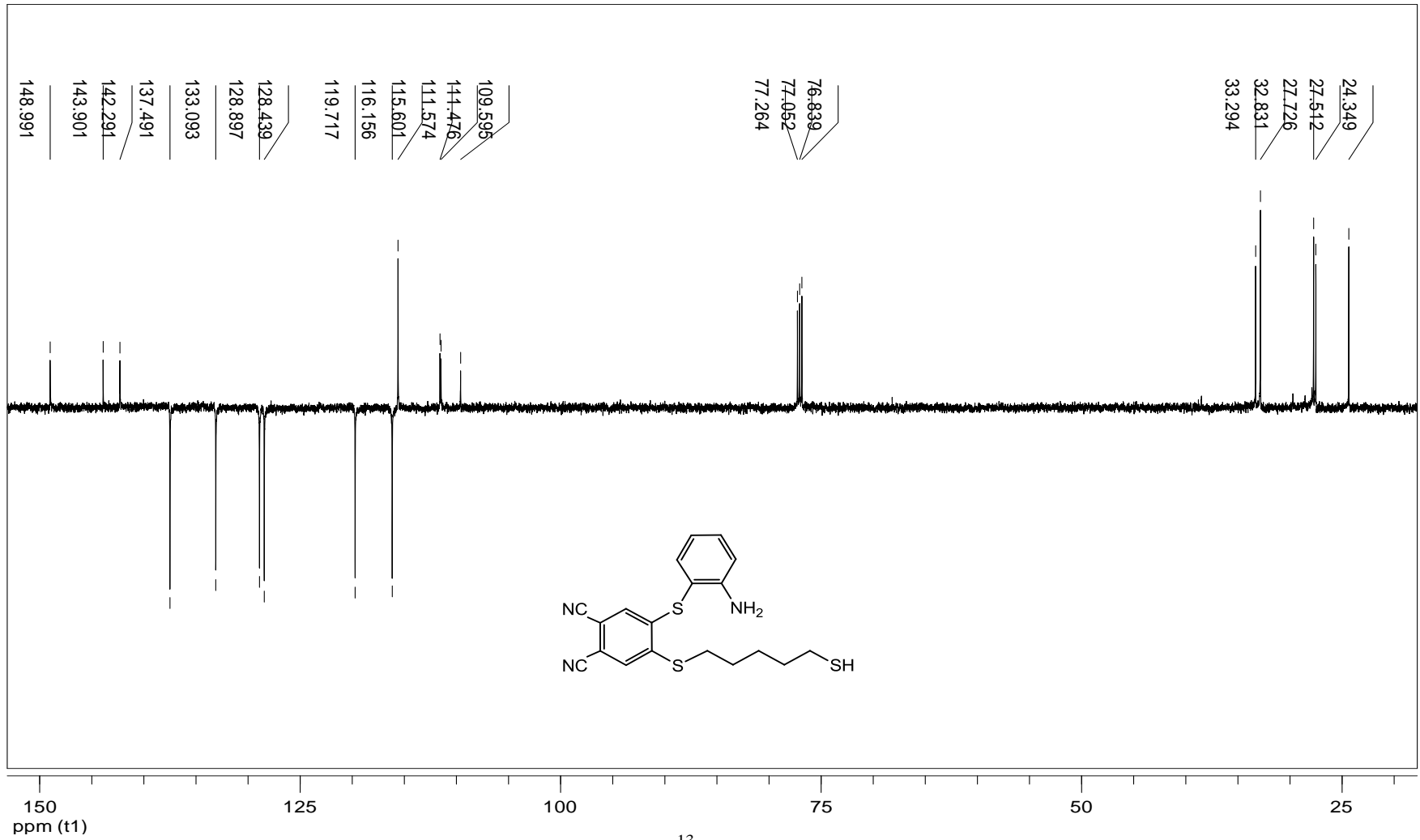
Ek 4. (4) bileşğinin IR spektrumu



Ek 5. (5) bileşğinin IR spektrumu

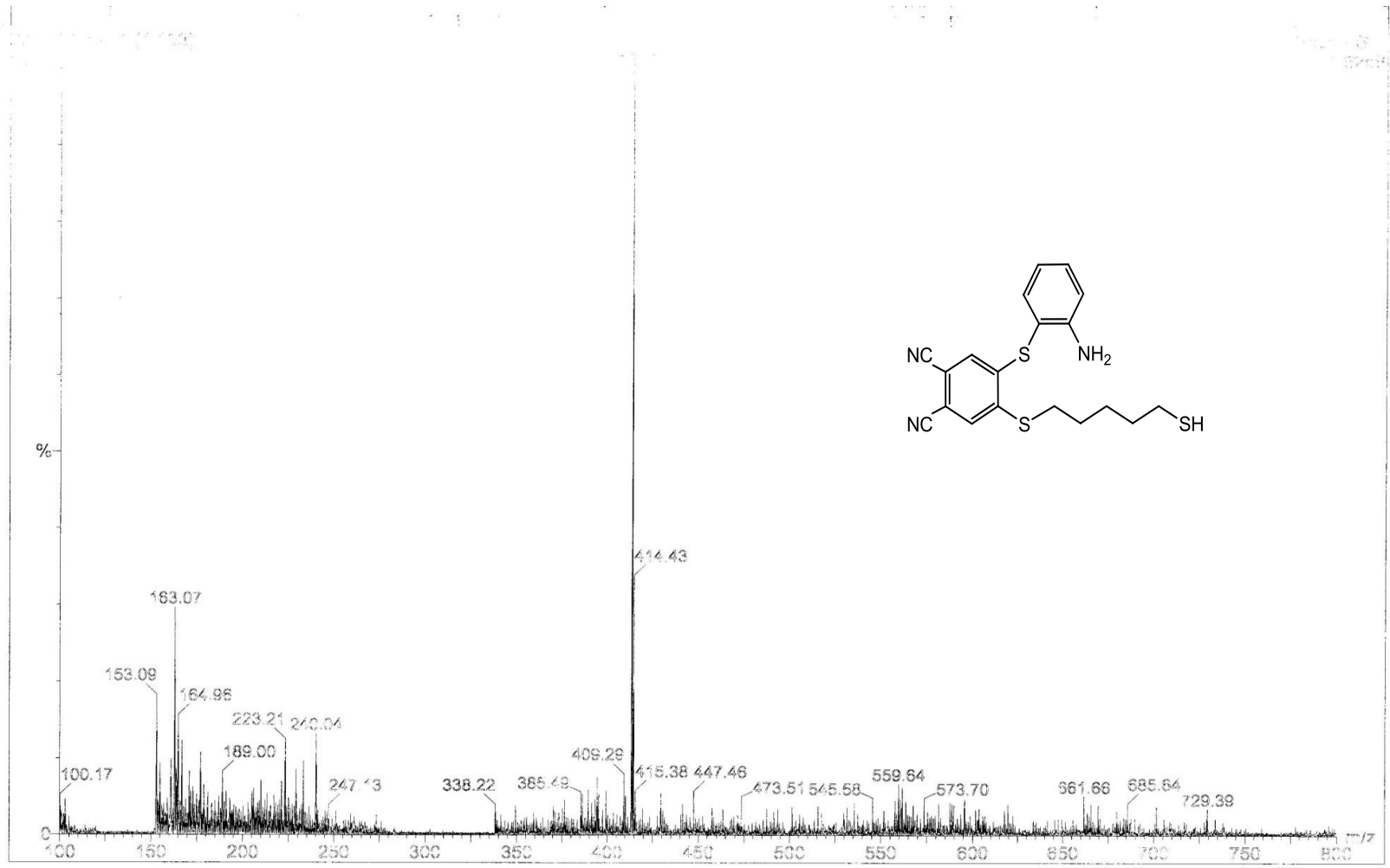


Ek 6. (5) bileşiminin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



Ek 7. (7) bileşinin  $^{13}\text{C}$ -NMR(APT) spektrumu





Ek 8. (7) bileşğinin kütle spektrumu