



T.C.  
NİĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

2-METOKSİ FENİLTİYOSEMİKARBAZİTİN KENDİ KENDİNE BİRİKEN  
FİLMİNİN OLUŞTURULMASI VE BAKIRIN KOROZYONUNA  
İNİBİSYON ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI

MİRAC ÖZKAN

Ağustos 2018



T.C.  
NİĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

2-METOKSİ FENİLTİYOSEMİKARBAZİTİN KENDİ KENDİNE BİRİKEN  
FİLMİNİN OLUŞTURULMASI VE BAKIRIN KOROZYONUNA  
İNİHİBSİYON ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI

MİRAC ÖZKAN

Yüksek Lisans Tezi

Danışman

Doç. Dr. Emel BAYOL

Ağustos 2018

**Miraç ÖZKAN** tarafından **Doç. Dr. Emel BAYOL** danışmanlığında hazırlanan “**2-Metoksi Feniltiyosemikarbazitin Kendi Kendine Biriken Filminin Oluşturulması ve Bakırın Korozyonuna İnhibisyon Etkilerinin Araştırılması**” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya** Ana Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Doç. Dr. Hülya KELEŞ (Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi)

Üye : Doç. Dr. Ersen TURAÇ (Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi)

Üye : Doç. Dr. Emel BAYOL (Danışman) (Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi)

**ONAY:**

Bu tez, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenmiş olan yukarıdaki jüri üyeleri tarafından ....../...../20.... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu’nun ....../...../20.... tarih ve ..... sayılı kararıyla kabul edilmiştir.

...../...../20...

**Doç. Dr. Murat BARUT**  
**MÜDÜR V.**

## TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

  
Miraç ÖZKAN

## ÖZET

### 2-METOKSİ FENİLTİYOSEMİKARBAZİTİN KENDİ KENDİNE BİRİKEN FİLMİNİN OLUŞTURULMASI VE BAKIRIN KOROZYONUNA İNİBİSYON ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI

ÖZKAN, Miraç

Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Emel BAYOL

Ağustos 2018, 99 sayfa

Bakır elektrot nitrik asitle aşındırıldıktan sonra inert gaz ortamında oda sıcaklığında 2-metoksi feniltiyosemikarbazit'in (MPTSC) kendiliğinden toplanan filmi elde edilmiştir. Film oluşumu için optimum koşullar döngüsel voltametri kullanılarak araştırılmıştır. Optimum koşullar, çözücü olarak aseton + etanol, molekülün 20 mM konsantrasyonu ve 24 saatlik bir daldırma süresi olarak bulunmuştur. Bakır yüzeyindeki MPTSC filmi; CV, EDX, SEM, AFM ve ATR-FTIR ile karakterize edilmiştir. MPTSC filmin korozyondan koruma özelliği, impedans ve potansiyodinamik polarizasyon yöntemleri kullanılarak % 3,5 NaCl çözeltisinde incelenmiştir. Çıplak bakır NaCl sulu ortamında polarizasyon direnci  $308 \Omega \cdot \text{cm}^2$  değeri gösterirken, 20 mM kaplı bakır elektrot için  $8840 \Omega \cdot \text{cm}^2$  olmuştur. Bakır üzerine MPTSC filmi, çalışılan konsantrasyon aralığında NaCl çözeltisinde maksimum % 97'lik korozyon inhibisyon verimi sağlamıştır. MPTSC filminin, bakır korozyonu için iyi bir korozyon inhibitörü olduğu sonucuna varılmıştır.

*Anahtar Sözcükler:* Bakır, korozyon, EIS, EDX, SEM, AFM ve ATR-FTIR

## SUMMARY

### PREPARATION OF SELF-ASSEMBLED FILMS OF 2-METHOXY PHENYLTHIOSEMICARBAZIDE AND INVESTIGATION OF INHIBITION EFFECTION ON COPPER CORROSION

OZKAN, Mirac

Nigde Omer Halisdemir University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor : Associated Professor Dr. Emel BAYOL

August 2018, 99 pages

After the copper electrode was abraded with nitric acid, the self assembled film of 2-methoxy phenylthiosemicarbazide (MPTSC) was obtained at room temperature in an inert gas environment. The optimum conditions for film formation were investigated using cyclic voltammetry. The optimum conditions were found as acetone + ethanol as solvent, 20 mM concentration of the molecule and 24-hour immersion time. The MPTSC film on copper surface was characterized by CV, EDX, SEM, AFM and ATR-FTIR. Corrosion protection ability of MPTSC film was investigated in 3.5 % NaCl solution using impedance and potentiodynamic polarization methods. While bare copper showed polarization resistance value of  $308 \Omega \cdot \text{cm}^2$  in NaCl aqueous environment, this value for film concentration of 20 mM covered copper surface is  $8840 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . The MPTSC film on copper provided maximum 97 % corrosion inhibition yield in the NaCl solution in the working concentration range. The result of MPTSC film is that it is a good corrosion inhibitor for copper corrosion.

*Keywords:* Copper, corrosion, EIS, EDX, SEM, AFM and ATR-FTIR

## ÖN SÖZ

Korozyon sanayide kullanılan bütün aygıt ve materyallerin işletme sürelerinin düşmesine, enerji kaybına ve üretim veriminin azalmasına sebep olan sanayinin belli başlı ve mühim bir problemidir. Gün geçtikçe önem kazanmakta ve korozyonla mücadele mecburi hale gelmektedir. Fakat korozyonun metallerin tabiatta bulunan kararlı durumlarına dönme isteğinin neticesinde oluşan tabii bir olay olduğunu unutmamak gerekir. Bu sebeple korozyonu bütünüyle ortadan kaldırmak mümkün değildir. Korozyonla mücadele etmekteki hedef, korozif ortamda (kimyasal, elektrokimyasal ve mikrobiyolojik) bilimsel ve çeşitli yöntemlerle desteklenen koruyucu tedbirler olarak yapısal materyalin işletme süresini belli miktarda artırmaktır.

Korozyonun inhibisyonu genellikle ya çözünmüş kimyasallar (inhibitör vb.) ya da kaplamalar ile gerçekleşir. Tek moleküllü tabakalardan meydana gelen filmler kaplamaların özel tipleridir. Kendiliğinden toplanan tekli tabakalar (SAM) etkili bir engel olarak rol oynayan ve korozyona karşı metalleri koruyan yoğun ve düzgün ince filmlerdir. Daha az çevresel kirliliğe neden olduğundan kimyasallar içinde önemi azalan geleneksel katı inhibitörlerin yerini aldığı bilinmektedir.

Kimyasal/fiziksel etkileşim yoluyla elde edilen tekli tabakalar ile metal yüzeylerin değişikliği yüzey mühendisliğinde önemli bir araçtır. Eğer metaller tekli tabaka ile eşit olarak kaplanırsa, zehirli kimyasalların çevresel etkisi önemli derecede azalır ve korozyon karşı koruma daha ucuz hale gelir. Tek moleküllü tabakaların oluşumu, özel koşullara ihtiyaç duyar, her yerde uygulanabilir değildir. Kendiliğinden toplanmış moleküler tabakalar metalik ve metalik olmayan katılar üzerinde ya sulu ortamda ya da amfifil moleküllerin organik çözücülerinde oluşturulur. Katı yüzey ve ortam arasında fiziksel engellerden oluşan ön-adsorblanmış, iyi düzenlenmiş tabakalar metal yüzeyi ve sıvı arasındaki teması engeller, korozyon riski azalır ve metal yüzeyinin kimyasal ve mekaniksel özellikleri gelişir. Bu kaplamalar eşit, yoğun ve kararlı başka bir deyişle ortamdan etkilenmez olmalıdır. Genellikle, tabaka kararlılığı filmi bir arada tutan özel kuvvetlere bağlıdır (baş gruplar arasındaki etkileşimler, Van der Waals kuvvetleri, hidrojen bağları vb.). Saldırgan koşullar altında metal korozyonu inhibisyonu tabaka



kalınlığına bağılıdır. Katı yüzeyler üzerinde, inhibisyon mekanizmaları çoğunlukla aktif noktaların engelleme etkisi ile açıklanır.

Bakır korozyonu, farklı tipteki katkıları ile yavaşlatılabilir. Bunların çoğunda, kükürt ve azot atomlu bir molekül, bozulma proseslerinin yeniden baskılanmasından sorumludur. Çoğunlukla yüzeyleri eşit olarak örten, bakır oksit yüzeyinde oluşan, azot atomlu kısaçlar, filmler ve katı birikimler oluşturan merkaptu gruplu moleküller genellikle metalik bakır üzerine tutunurlar. Temel moleküller içindeki bazı gruplar da korozyona karşı verimi artırabilir.

Bu çalışmada, bakır yüzeyinde 2-metoksi feniltiyosemikarbazit filmi oluşturulması ve bakırın korozyonuna inhibisyon etkileri araştırılmıştır. Çalışmalarda, farklı derişimlerdeki 2-metoksi feniltiyosemikarbazitin etanol+aseton içindeki çözeltileri farklı sürelerde bakır elektrot üzerine kaplanarak NaCl çözeltisi içindeki elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Elde edilen optimum derişim ve kaplama süresi için elektrokimyasal yöntemler ve yüzey analiz yöntemleri ile detaylı inceleme yapılmıştır.

Tez çalışmam süresince tecrübe, bilgi ve sonsuz sabrı ile desteğini gördüğüm danışman hocam Sayın Doç. Dr. Emel BAYOL'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Şu anda aramızda olmayan ve bu çalışmada bilgi, birikim, deneyim ve manevi desteği ile yardımını esirgemeyen Osmaniye Korkutata Üniversitesi öğretim üyesi rahmetli hocamız Prof. Dr. A. Ali GÜRTEN'i sonsuz bir saygı ile anıyor ve teşekkür ediyorum.

Bu çalışmaya sentezlemiş oldukları kimyasal madde ile destek sağlayan Kastamonu Üniversitesi öğretim üyesi değerli hocamız Prof. Dr. Fatma KANDEMİRLİ'ye teşekkür ederim.

Her ihtiyacım olduğunda yanımda olan, bana inanan, güvenen ve desteğini esirgemeyen sevgili eşim Ahmet Eren ÖZKAN'a şükranlarımı sunuyor ve tezimi varlığı ile bana yaşam enerjisi veren kızım Ömür ÖZKAN'a ithaf ediyorum.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	iv
SUMMARY .....	v
ÖN SÖZ .....	vi
İÇİNDEKİLER .....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	xi
FOTOĞRAF VB. MALZEMELER DİZİNİ .....	xiv
SİMGE VE KISALTMALAR .....	xvi
BÖLÜM I GİRİŞ .....	1
BÖLÜM II GENEL BİLGİLER .....	3
2.1 Bakır .....	3
2.1.1 Bakırın özellikleri ve kullanım alanları .....	3
2.1.2 Bakır alaşımları .....	6
2.1.3 Bakır mineralleri .....	7
2.1.4 Bakır reaksiyonları ve bakır-su diyagramı .....	8
2.2 Korozyon .....	10
2.2.1 Korozyona etki eden parametreler .....	20
2.2.2 Korozyonun önlenmesi .....	20
2.2.3 Korozyon hızı ölçme yöntemleri .....	22
2.3 Kendiliğinden Toplanma .....	31
2.3.1 Kendinden toplanmanın temel prensibi .....	31
2.3.2 Kendiliğinden toplanan tekli tabakalar .....	33
2.3.3 Kendiliğinden toplanan tekli tabakaların sınıflandırılması .....	36
2.3.4 Kendiliğinden toplanan tekli tabakanın hazırlanması .....	41
2.3.5 SAM yapısını ve oluşum kinetiğini etkileyen parametreler .....	42
2.4 Yüzey Analiz Yöntemleri .....	45
2.4.1 Dönüşümlü voltametri (CV) .....	45
2.4.2 Azaltılmış toplam yansıma spektrometresi (ATR) .....	47
2.4.3 Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) .....	48
2.4.4 Enerji dağılım X-ışını spektroskopisi (EDX) .....	50

2.4.5 Atomik kuvvet mikroskobu (AFM).....	52
2.5 Literatür Özeti.....	53
<b>BÖLÜM III MATERYAL VE METOD .....</b>	<b>67</b>
3.1 Kullanılan Kimyasallar ve Çözeltiler .....	67
3.2 Kullanılan Cihazlar ve Ekipmanlar .....	68
3.3 Bakır Yüzeyi Üzerine Kendi Kendine Film Birikmesi.....	71
3.4 Elektrokimyasal Ölçümler .....	72
3.4.1 Alternatif akım impedans yöntemiyle polarizasyon direncinin belirlenmesi .	72
3.4.2 Yarı logaritmik akım-potansiyel eğrilerinin belirlenmesi .....	73
3.5 Karakterizasyon .....	73
3.5.1 Dönüşümlü voltametri (CV) ölçümleri.....	73
3.5.2 EDX testleri .....	73
3.5.3 SEM ve AFM testleri.....	74
3.5.4 ATR-FTIR analizi.....	74
<b>BÖLÜM IV BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>75</b>
4.1 Kendi Kendine Biriken Filmin Yüzey Analizleri.....	75
4.1.1 ATR-FTIR ölçümleri .....	75
4.1.2 Enerji dağılım X-ışını spektroskopisi (EDX) ölçümleri .....	76
4.1.3 Elektrotların yüzey görüntülerinin değerlendirilmesi .....	78
4.2 Elektrokimyasal Ölçümler .....	80
4.2.1 Dönüşümlü voltametri ölçümleri .....	80
4.2.2 Elektrokimyasal impedans ölçümleri .....	83
4.2.3 Potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri .....	87
<b>BÖLÜM V SONUÇLAR.....</b>	<b>91</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>92</b>
<b>ÖZ GEÇMİŞ .....</b>	<b>98</b>
<b>TEZ ÇALIŞMASINDAN ÜRETİLEN ESERLER .....</b>	<b>99</b>

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Çıplak bakır ve MPTSC film için elementel analiz sonuçları.....	77
Çizelge 4.2. Farklı derişimlerde MPTSC film kaplı ve kaplı olmayan bakır elektrotun %3,5'luk NaCl çözeltisinde EIS ölçümlerinden belirlenen korozyon parametreleri.....	84
Çizelge 4.3. Bakırın ve farklı bekleme süreleri sonunda 20 mM MPTSC kaplı bakırın %3,5'luk NaCl içeren çözeltilerde EIS ölçümlerinden belirlenen korozyon parametreleri.....	86
Çizelge 4.4. Farklı derişimlerde MPTSC kaplı ve kaplı olmayan bakır elektrotun % 3,5 NaCl içeren çözeltilerde potansiyodinamik polarizasyon parametreleri.....	88
Çizelge 4.5. Bakırın ve farklı bekleme süreleri sonunda 20 mM MPTSC kaplı bakırın % 3,5 NaCl içeren çözeltilerde potansiyodinamik polarizasyon parametreleri.....	90

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	pH ve oksijen konsantrasyonu varlığında bakır korozyon ürünleri.....	9
Şekil 2.2.	25 °C de bakır-su sistemi için potansiyel-pH denge diyagramı.....	9
Şekil 2.3.	Korozyon çeşitlerinin şematik gösterimi.....	11
Şekil 2.4.	Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu.....	24
Şekil 2.5.	Polarizasyon direncini tespit etmek için çizilen bir akım-potansiyel eğrisi .	26
Şekil 2.6.	Metal/Lugin kapiler arasındaki dirençler (a), metal/çözelti ara yüzeyi için eşdeğer devre (b) ve $R_p$ ile $R_t$ 'nin (c) karşılaştırılması $R_p=R_t (R_f) + R_d + R_a + R_s$ ( $R_s$ :çözelti direnci).....	28
Şekil 2.7.	Sinüzoidal dalga (sinüs dalgası).....	29
Şekil 2.8.	Eşdeğer devre modeli ( $R_c$ :elektrolit direnci, $R_p$ :polarizasyon direnci, $C_{dl}$ :çift tabakanın kapasite eşdeğeri (kapasitans)).....	30
Şekil 2.9.	Şekil 2.8'de verilen eşdeğer elektrik devresinin impedansının Nyquist diyagramı .....	31
Şekil 2.10.	Langmuir-Blodgett filmin hazırlanışının şematik gösterimi .....	32
Şekil 2.11.	SAM filminin yapısı .....	35
Şekil 2.12.	Alkantiyolün altın üzerindeki tekli tabaka oluşumu.....	37
Şekil 2.13.	Altın yüzeyde ideal ve tek kristal yapıda alkan tiyollerle oluşturulan SAM tabakasının şematik gösterimi.....	38
Şekil 2.14.	İdeal tek kristal SAM'in şematik diyagramı .....	38
Şekil 2.15.	Kendi kendine biriken tek tabakaların (SAM) oluşumu.....	39
Şekil 2.16.	Oksit yüzeyin üzerine organosilan tekli tabakasının oluşumu .....	40
Şekil 2.17.	Fosfonat tek tabakasının oluşum mekanizması .....	40
Şekil 2.18.	Kendiliğinden toplanan tekli tabakaların (SAM) hazırlanması.....	41
Şekil 2.19.	Doğrusal taramalı ve dönüşümlü voltametri tekniklerinde potansiyel taramasının zamanla değişimi.....	46
Şekil 2.20.	Doğrusal taramalı voltametricde akım-potansiyel eğrileri ve akımın tarama hızıyla değişimi.....	47
Şekil 2.21.	Zayıflatılmış toplam yansıma cihazı, yansıma plakasına monte edilmiş bir örnek (a) ve iç yansıma adaptörü (b) .....	48
Şekil 2.22.	SEM cihazının şematik diyagramı.....	49

Şekil 2.23. SEM’de gelen elektron demeti ile numunenin etkileşmesi .....	50
Şekil 2.24. Elementler için X-ışını dağılım haritası .....	51
Şekil 2.25. EDX analizinden bir spektrum görüntüsü .....	51
Şekil 2.26. AFM cihazının şematik diyagramı .....	52
Şekil 2.27. HL (a) ve DT (b) moleküllerinin yapısı .....	53
Şekil 2.28. Kendiliğinden toplanmış bir tek tabakanın şematik gösterimi .....	54
Şekil 2.29. Kompleks-1 için sentez yol (SAM-1 için).....	55
Şekil 2.30. 3-metil-5-oktadesilsülfanil-[1,2,4]-triazol-4-ilamin (MOSTY) .....	57
Şekil 2.31. Bakır yüzeyi üzerinde DOTBT ile oluşturulan koruyucu filmin şematik gösterimi (bakır yüzeyine paralel konumlanmış Cu <sup>+</sup> iyonları ve DOTBT molekülleri arasındaki kompleks oluşumu) .....	58
Şekil 2.32. N,N’-o-fenilen-bis(salisilidenimin) (S-o-ph-S)’in şematik gösterimi .....	59
Şekil 2.33. Histidinin molekül yapısı .....	61
Şekil 2.34. MPTT’nin molekül yapısı .....	62
Şekil 2.35. PropS-Sh’nin molekül yapısı (a), DTMS’nin molekül yapısı (b), APS’nin molekül yapısı (c) ve CPTMS’nin molekül yapısı (d).....	63
Şekil 2.36. 6-aminoheksanolün molekül yapısı.....	64
Şekil 2.37. 2-{{(2-sulfanelfenil)imino}metil} fenol’ün kimyasal yapısı .....	64
Şekil 2.38. S-E-S’in molekül yapısı (a) ve S-o-ph-S’in molekül yapısı (b).....	65
Şekil 2.39. Sisteinin molekül yapısı .....	65
Şekil 3.1. 2-Metoksi feniltiyosemikarbazit yapısı .....	67
Şekil 4.1. Bakır elektrotun (a) ve MPTSC kaplı bakır elektrotun (b) kaydedilen ATR-FTIR spektrumları .....	75
Şekil 4.2. Çıplak bakır (a) MPTSC ile kaplanan bakır (b) yüzeye ait EDX spektrumu.....	77
Şekil 4.3. % 3,5 NaCl içeren çözeltideki dönüşümlü voltamogramlar (tarama hızı 20 mV/s).....	81
Şekil 4.4. Çıplak bakır (kırmızı) ve farklı derişimde MPTSC kaplı bakır (mavi) elektrotların % 3,5 NaCl içeren ortamda dönüşümlü voltamogramları (tarama hızı 20 mV/s) 0,1 mM (a), 1 mM (b), 5 mM (c) ve 20 mM (d).....	81
Şekil 4.5. Bakırın % 3,5 NaCl içeren çözeltide ve etanol+aseton içerisindeki 20 mM MPTSC çözeltisinde farklı bekleme süreleri sonundaki dönüşümlü voltamogramları (tarama hızı 20 mV/s) 3 saat (a), 6 saat (b), 12 saat (c) ve 24 saat (d).....	82

- Şekil 4.6. Çıplak bakır ve 3 saat süreyle farklı derişimlerde MPTSC kaplı bakırın %3,5'luk NaCl çözeltisinde elde edilen Nyquist eğrileri ..... 83
- Şekil 4.7. %3,5'luk NaCl çözeltisi içinde çıplak bakır elektrot ve farklı derişimdeki MPTSC film ile kaplanan bakır elektrotlar için önerilen eşdeğer devre ..... 84
- Şekil 4.8. Bakırın ve farklı bekleme süreleri sonunda 20 mM MPTSC kaplı bakırın % 3,5'luk NaCl içeren çözeltilerde elde edilen Nyquist eğrileri..... 85
- Şekil 4.9. Bakır ve farklı derişimlerde MPTSC kaplı bakırın % 3,5'luk NaCl çözeltisinde elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri ..... 87
- Şekil 4.10. Bakırın ve farklı bekleme süreleri sonunda 20 mM MPTSC kaplı bakırın % 3,5 NaCl içeren çözeltilerde elde edilen polarizasyon eğrileri ..... 89



## FOTOĞRAF VB. MALZEMELER DİZİNİ

Fotoğraf 2.1. Para üretimi .....	3
Fotoğraf 2.2. Müzik aleti ve süs eşyası yapımı .....	4
Fotoğraf 2.3. Boru, sac, iletken tel üretimi .....	4
Fotoğraf 2.4. Bakırın muhtelif kullanım alanları .....	5
Fotoğraf 2.5. Çatı kaplama .....	5
Fotoğraf 2.6. Korozyona uğramış yüzey görüntüleri.....	10
Fotoğraf 2.7. Bağlantı elemanları üzerindeki genel korozyon görünümleri.....	12
Fotoğraf 2.8. Alaskada bir ham petrol depolama tankının içindeki ve dışındaki genel korozyon görünümü .....	12
Fotoğraf 2.9. Bir benzen çıkarma biriminde bir boru demeti ve mahfazalı ısı değiştirici için genel korozyon görünümü .....	12
Fotoğraf 2.10. Bir civatanın galvanik korozyonu .....	13
Fotoğraf 2.11. Bir pompa gövdesi üzerindeki civatanın galvanik korozyonu.....	13
Fotoğraf 2.12. Bir su yumuşatıcı için çelik bir geri yıkama hattı ve pirinç bir bağlantı elemanı arasındaki dişli bir bağlantıda galvanik korozyon .....	13
Fotoğraf 2.13. Bakır boru ile oluşturulan galvanik çift nedeniyle pirinç bağlantı elemanının korozyonu .....	14
Fotoğraf 2.14. Yağlı su hattında meydana gelen büyük bir çukur görüntüsü.....	14
Fotoğraf 2.15. Yağlı bir su hattındaki çukurlaşma görüntüsü .....	14
Fotoğraf 2.16. Yağlı su hattında çukurlaşma nedeniyle oluşan delik görüntüsü.....	15
Fotoğraf 2.17. 1-inç çaplı çelik su borusunda oluşan solucan deliği çukur görünümü.....	15
Fotoğraf 2.18. Küçük bir çukur görüntüsü .....	15
Fotoğraf 2.19. Klorür kaynaklı stres korozyon çatlama görüntüsü.....	16
Fotoğraf 2.20. Isıdan etkilenen bölgede çürüme görüntüsü .....	16
Fotoğraf 2.21. Bir çevresel ısı kaynağından etkilenen bölge görüntüsü.....	16
Fotoğraf 2.22. Taneler arası korozyona örnek özel bir durum, yüksek sıcaklıklarda karbonlamaya uğrayan çelik kanca görüntüsü.....	17
Fotoğraf 2.23. Tüp ve ısı değiştirici kabukta sıvı hızı etkisinin görünümü .....	17



Fotoğraf 2.24. Erozyon korozyonu durumlarında meydana gelen benzersiz desen görünümü.....	17
Fotoğraf 2.25. Bir tüp ve kabuk ısı değiştiricinin bir meme çevresinde şiddetli erozyon korozyonu .....	18
Fotoğraf 2.26. Bir tüp ve kabuk ısı değiştirici çarpma nedeniyle ciddi erozyon korozyonu .....	18
Fotoğraf 2.27. Bir boru dişli alanında çatlak korozyonu .....	18
Fotoğraf 2.28. Çeşitli cephelerde çatlak korozyonuna mükemmel bir örnek, flanş yüzleri arasında kapsamlı korozyon ve civata korozyonu görünümü ....	19
Fotoğraf 2.29. Aralık korozyonun tüp ve kabuk ısı değiştiricilerdeki yaygın görünümü.....	19
Fotoğraf 2.30. Bir pirinç vana seçici korozyonu .....	19
Fotoğraf 3.1. Üç elektrotlu deney hücresi .....	68
Fotoğraf 3.2. ALEX marka ultrasonik banyonun genel görünümü .....	69
Fotoğraf 3.3. NÜVE marka etüvün genel görünümü .....	69
Fotoğraf 3.4. Zımparalama ve parlatma cihazı genel görünümü.....	70
Fotoğraf 3.5. Kendiğinden toplanma deney düzeneği .....	72
Fotoğraf 3.6. Kaplanmamış bakır elektrot (a) MPTSC filmi ile kaplanmış bakır elektrot (b) görüntüleri.....	72
Fotoğraf 4.1. Çıplak bakır elektrot (a) ve MPTSC kaplı bakır elektrot (b) SEM görüntüleri.....	78
Fotoğraf 4.2. 20 mM MPTSC kaplı bakır elektrot FE-SEM görüntüleri .....	78
Fotoğraf 4.3. Çıplak bakır elektrotun AFM görüntüleri .....	79
Fotoğraf 4.4. 20 mM MPTSC çözeltilinde MPTSC film kaplı bakır elektrotun AFM görüntüleri.....	79

## SİMGE VE KISALTMALAR

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
$n$	Sabit faz elementi katsayısı
$Hz$	Frekans (hertz)
$\varphi$	Yüzde film etkinliği
$\beta_c$	Katodik Tafel sabiti ( $mV.dec^{-1}$ )
$1/\lambda$	Dalga sayısı ( $cm^{-1}$ )

<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
AC	Alternatif Akım
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
ATR	Azaltılmış Toplam Yansıma Spektrometresi
$C_{dl}$	Çift Tabaka Kapasitansı
CHI	Elektrokimyasal Analizör
CPE	Sabit Faz Elementi ( $\mu F.cm^{-2}$ )
CV	Dönüşümlü Voltametri
$E_{kor}$	Korozyon Potansiyeli (V)
EDX	Enerji Dağılım X-ışını Spektroskopisi
EIS	Elektrokimyasal İmpedans Spektrometresi
FT-IR	Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi
$i_{kor}$	Korozyon Akım Yoğunluğu ( $A.cm^{-2}$ )
IE	İnhibisyon Etkinliği
LPR	Lineer Polarizasyon Direnci
$M_A$	Mol ağırlığı ( $g.mol^{-1}$ )
mM	Milimolar
MPTSC	2-Metoksi Feniltiyosemikarbazit
nm	Nanometre

$R_d$	Difüz Tabaka Direnci ( $\Omega.cm^2$ )
$R_{film}$	Film Direnci ( $\Omega.cm^2$ )
$R_p$	Polarizasyon Direnci ( $\Omega.cm^2$ )
$R_{por}$	Por Direnci ( $\Omega.cm^2$ )
$R_s$	Çözelti Direnci ( $\Omega.cm^2$ )
SAM	Kendiliğinden Toplanan Tekli Tabaka
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
$Z$	İmpedans ( $\Omega.cm^2$ )
$Z'$	Gerçek İmpedans ( $\Omega.cm^2$ )
$Z''$	Sanal İmpedans ( $\Omega.cm^2$ )

## BÖLÜM I

### GİRİŞ

Bakır, yüksek termal ve elektriksel iletkenliği, düşük maliyet ve işlenebilirliği nedeniyle mikro elektroniklerde, ısı değiştirici tüplerinin ve soğutma suyu sistemlerinin yapımında kullanılan çok önemli bir metaldir. Ancak bakırın uygulamaları bir oksit film şeklindeki bakırın korozyonu ile sınırlanır. Bu nedenle, bakırın korozyondan korunmasına sanayide ihtiyaç duyulmaktadır (Appa Rao vd., 2014a; Appa Rao vd., 2014b).

Metallerin bulunduğu ortam ile kimyasal ya da elektrokimyasal tepkimesi neticesinde materyal özelliklerinin olumsuz şekilde etkilenmesine veya materyalin etrafı ile tepkimeye girerek oluşturduğu bozulma sürecine korozyon denir. Korozyon önemli olumsuz sonuçları sebebiyle evrensel boyutta bir sorun olmuştur. Her gün ve her yerde karşımıza çıkan korozyon, işletmelerin durmasına hatta kapanmasına, kıymetli kaynakların tükenmesine, ürünlerin bozulması veya kaybına, verimliliğin azalmasına, maliyetli tamirlere ve lüzumundan pahalı tasarımlara sebep olmaktadır. Aynı zamanda emniyeti tehlikeye düşürmekte ve teknolojik gelişimi yavaşlatmaktadır (İşdaş, 2010).

Korozyon birden fazla alanın ilgisini çeken karmaşık bir sorundur. Korozyon kontrolü; proses tanınır, düzenekler anlaşılır, korozyon mukavemeti yüksek materyaller kullanılır, uygun dizayn yapılır ve koruyucu tertibatlar kullanılırsa etkili olabilir (İşdaş, 2010).

Korozyon nedeniyle ülkelerin yaptığı parasal harcamalar ve dünyamızın doğal kaynaklarının hızlı harcamayla tüketilebileceği sorunuyla karşı karşıya olmamız, korozyonun önlenmesi ile ilgili yapılan çalışmaların son yıllarda önem kazanmasına neden olmuştur.

Korozyonu önlemek için, uygun malzeme seçimi, doğru tasarım, kaplamalar, ana metale bir başka metal giydirme veya boyama, ortamın değiştirilmesi, sıcaklığın değiştirilmesi, oksijenin ya da yükseltgeyicilerin uzaklaştırılması, derişimin değiştirilmesi, anodik koruma, katodik koruma, inhibitör kullanımı gibi yollar kullanılabilir (Leçe, 2008). Kendiliğinden toplanan tekli tabakalar (SAM)'da bu yöntemlerden biridir. Kendiliğinden toplanan tekli tabakalar; oldukça yüksek moleküler

düzen ve yönelim gösteren moleküllerden oluşur. Kolay hazırlanması, çok yönlülüğü, kararlılığı, çoğaltılabilirliği ve moleküler boyutta yüksek seviyede düzenli, farklı kimyasal işlevselliklerinin olması SAM'ların avantajları arasında sayılabilir. Bakır yüzeyine korozif kimyasalların nüfuz etmesine etkili engeller üretmek ve bakır metalinin yükseltgenmesini sınırlamak için organik moleküllerin SAM'ları bulunmuştur. Bu avantajlarından dolayı kendiliğinden toplanan tekli tabakaların birden çok uygulama alanı mevcuttur (Appa Rao vd., 2009a; Appa Rao vd., 2009b).

Metal ve metal alaşımlarının korozyona karşı gösterdikleri direnci birbirleriyle kıyaslayabilmek için her birinin aynı ortamdaki korozyon hızları verilmelidir. Korozyon hızı bir metalin birim zamandaki çözünme miktarı olup çeşitli yöntemlerle ölçülebilmektedir. Bazı elektrokimyasal olmayan korozyon hızı ölçüm yöntemleri arasında kütle azalması, delinme hızının belirlenmesi, direnç ölçerek korozyon hızının belirlenmesi ve analitik yöntemler sayılabilir. Ayrıca korozyon hızı ölçümünde korozyona maruz kalan metal yüzeyindeki anot ve katot arasındaki akımın ölçülmesi esasına dayanan elektrokimyasal korozyon hızı ölçme yöntemleri Tafel ekstrapolasyonu, lineer polarizasyon direnci (LPR) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) kullanılabilir (Arslan, 2014).

Sunulan bu çalışmada, 2-metoksi feniltiyosemikarbazitin etanol+aseton içindeki çözeltisi ile bakır elektrot yüzeyine kendiliğinden kaplanarak NaCl çözeltisi içindeki korozif davranışları ve korozyon önleyici bir yöntem olarak kullanılabilirliği incelenmiştir. Böylece, inhibitörlere rakip olarak kullanılabilen kendiliğinden toplanan tabakaların metallerin korozyona karşı korunması için kullanılmasına yönelik bir değerlendirme yapılmış olacaktır.

## BÖLÜM II

### GENEL BİLGİLER

#### 2.1 Bakır

##### 2.1.1 Bakırın özellikleri ve kullanım alanları

Bakır kolayca gerilebilir, kalıplanabilir, şekil verilebilir bir metaldir. Korozyona karşı dirençli olmasının yanında ısı ve elektriği etkin bir şekilde iletir. Bakır geçmişten günümüze insanlar için yaşamsal önemini korumakla birlikte endüstriyel ve ileri teknoloji uygulamalarında da tercih edilen bir metal olmaya devam etmektedir.

Halen bakır; inşaat, enerji üretimi ve iletimi, elektronik ürün imalatı, endüstriyel makinelerin ve nakliye araçlarının üretiminde, kablo ve tesisatlar; tüm aletlerde, ısıtma ve soğutma sistemlerinde ve iletişim bağlantılarında kullanılmaktadır. Bakır; arabalarda ve kamyonlarda motorlar, kablolar, radyatörler, konektörler, frenler ve yataklar için gerekli bir bileşendir.

Antik çağlarda bakır, birçok ülkede madeni paranın bir bileşeni olarak kullanılmıştır, ancak sonraları birçok yeni kullanım alanı bulunmuştur.



**Fotoğraf 2.1.** Para üretimi

Bakırın yeni uygulamalarından biri; bakırın antimikrobiyal özelliği kullanılarak mikrop ve hastalıkların geçişini azaltmak amacıyla sık sık dokunulan yüzeylerde (örneğin pirinç kapı tokmağı gibi) kullanılmasıdır. Daha hızlı çalışan ve daha az enerji kullanan mikroişlemciler için silikon çiplerdeki yarı iletken devrelerin imalatında bakır

kullanılmaya başlanmıştır. Son zamanlarda bakır döner miller, elektrik kuvvetinin başlıca tüketicisi olan elektrik motorlarının verimini artırmak için kullanılmaktadır.

Çok kıymetli bir metal olan bakır, çinko (pirinç oluşturmak için), kalay (bronz oluşturmak için), ya da nikel gibi diğer metaller ile birleştirildiği zaman mükemmel alaşım yapma özelliği göstermektedir. Bu alaşımlar bileşimlerine bağlı olarak istenen özelliklerin ve çok özel uygulamalar geliştirilmesini sağlarlar. Örneğin; deniz suyunda korozyona uğramaması nedeniyle ve midye gibi deniz canlılarının yapışmasını önlemek için gemi gövdelerine bakır-nikel alaşımı uygulanır. Böylece direnç azalır ve yakıt verimi artar. Pirinç, saf bakır veya çinkoya göre daha yumuşak ve daha iyi akustik özelliklere sahiptir. Sonuç olarak; trampet, trombon, çan ve zil içeren müzik enstrümanlarında kullanılır (Koçak, 2006).



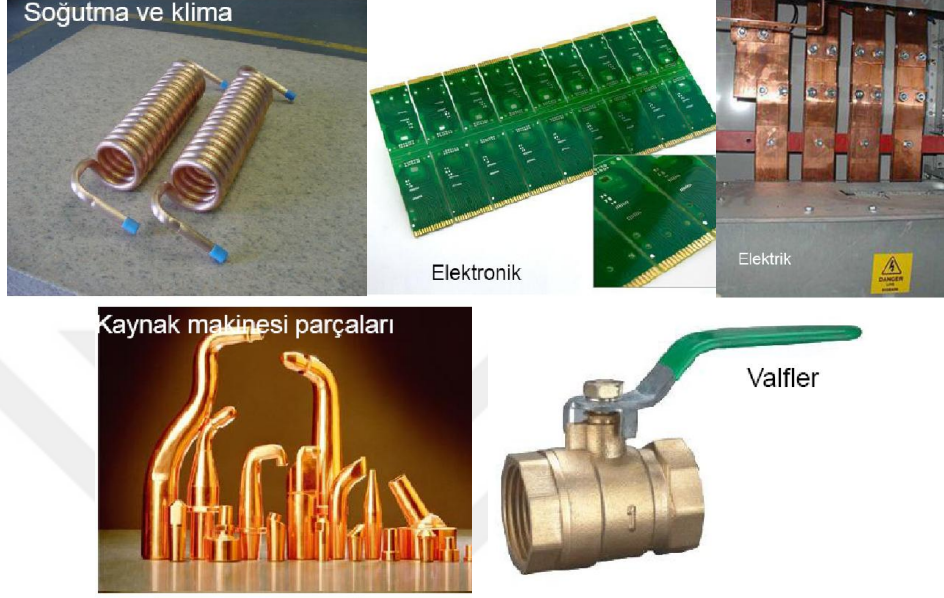
**Fotoğraf 2.2.** Müzik aleti ve süs eşyası yapımı

Bakır, kırmızı renkli, levha ve ince tel şekli verilebilen, elektrik ve ısı iletkenliği oldukça yüksek ve kullanım alanı çok fazla olan bir metal olarak tanınır.



**Fotoğraf 2.3.** Boru, sac, iletken tel üretimi

Çeşitli bakır cevherlerinden (sülfütlü ve oksitli) zenginleştirme ve metalleri eriterek sıvı hale getirme yöntemiyle metalik bakır elde edilmektedir. Yüksek elektrik ve ısı iletkenliği özellikleri bakır, elektrik santrallerinde ve iletken malzemelerde vazgeçilmez hale getirmektedir.



**Fotoğraf 2.4.** Bakırın muhtelif kullanım alanları

Soğuk hava teçhizat ve makinelerinde, paslanmaz özelliğinden ötürü taşıma vasıtalarında ve yüzeylerin dış kaplamalarında bakır büyük kullanım alanlarına sahiptir. Ayrıca bakırın kaynak işlerinde, metal sanayinde ve tunç üretimindeki yeri önemlidir.

Yaygın kullanım alanları; elektrik üretimi ve iletimi ile ilgili tesisler, inşaat sektörü, ulaşım makine ve teçhizatıdır. Bakır levha şeklinde uzun ömrü sebebiyle çatı kaplaması olarak ve pirinç alaşımı şeklinde mobilya malzemesi olarak kullanıldığı görülmektedir.



**Fotoğraf 2.5.** Çatı kaplama



Kaynak makineleri, torna, matkap, freze ve trafo gibi elektrikli makineler de bakırın kullanılmakta olduğu imalat araçlarıdır. Bunlara ek olarak bakır, tren, gemi, otomobil, gibi taşıma araçlarında boru, radyatör gibi kısımlarda, kimya ve mühimmat endüstrisinde, hediyelik eşya üretiminde, soğutucu sistemlerde sıkça kullanılmaktadır (Arslan, 2006).

### **2.1.2 Bakır alaşımları**

Bakır alaşımlı ya da alaşımsız çok yaygın kullanılan bir metaldir. Bilhassa iletkenliğinin yüksek olması nedeniyle bakır, elektrik ve elektronik sanayinde önemli bir yere sahiptir. Korozyon mukavemeti, kolay şekillendirme, yeterli çekme dayanımı, tavlama, lehimleme gibi özellikler sebebiyle bakır metal sanayisinin vazgeçilmez bir parçası haline gelmiştir (Koçak, 2006).

Alaşımsız olarak muhtelif yapıların ön yüz ve çatı kaplamalarında sıkça karşılaşılır. Atmosfer şartlarında ortalama 7-10 yılda yüzeyinde yeşil pat  $[CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2]$  oluşması nedeniyle görsel ve mimari amaçlı kullanımı ve bakım masrafı düşük olması sebebiyle çatı kaplamacılığı yaygındır.

Su iyileştirme sistemleri, yoğunlaştırıcı ve ısı değıştiricilerde çokça kullanılan bakır ve bakır alaşımları diğeryandan pompa, musluk parçaları, vana, boru ve boru birleştirme elemanlarının üretiminde de kullanılmaktadır (Cerit, 1994).

Bakır alaşımları, yüksek ısı ve elektrik iletkenliği, kırılmadan/kopmadan uzayabilme ve kolay şekillendirilebilme gibi özelliklerin yüksek korozyon direnci ile birleştiğınadir malzemelerdir. Pirinçler, kupronikeller, tunçlar ve nikelli gümüşler bu grubun kullanımı en yaygın türleridir. Bakır-çinko alaşımı olan pirinçler, % 44'e varan oranlarda çinko içerirler. Bronzlardaki alaşım elementleri (kalay, alüminyum, silisyum ve berilyum) oranı % 12 civarındadır. Kupronikeller, nikel oranı % 30 olan bakır-nikel alaşımlarıdır. Üçlü bir alaşım örneğiyolan nikelli gümüşlerde nikel oranı % 5-30, çinko oranı ise % 5-40 arasındadır. Bunlara bakırın bazı çeşitleri de ilave edilebilir. Elektrolitik tok bakırlarda % 0,04 oranında bakır oksit olarak bağlanmış oksijen mevcuttur. Hidrojenli ortamda ısıtılmaları halinde bakır içinde yayınan hidrojen atomları bakır oksit ile reaksiyona girerek su buharı oluştururlar. Bu durum bakırın boşluklaşması ve

uzayabilme özelliğini kaybederek gevrekleşmesine yol açar. Gevrekleşme problemi oksijensizleştirilmiş bakır türleri (oksijeni giderilmiş yüksek iletkenli bakır) ile giderilebilir (Doruk, 2014).

Alaşım elementlerinin bakıra etkileri şunlardır:

- Malzeme dayanımını artırır (Cr, Sn, Si, P, Zn, Fe, Be, Co, Ni, Mn, Al).
- Korozyon dayanımını artırır (Ni, Al, Mn, As, Sn, Fe, Si).
- Aşınma dayanımını artırır (Al, Ag, As, Sn, Cd, Co, Be).
- İşlenebilirliği artırır (Pb, Te, Zn, S).
- Metalin renginin değişmesine sebep olurlar (Sn, Zn, Ni) (Koçak, 2006).

### 2.1.3 Bakır mineralleri

Bakırın yaygın ve önemli bazı bakır mineralleri şunlardır:

- Kalkopirit :  $\text{CuFeS}_2$  (% 34,6 Cu)
- Kovellin :  $\text{CuS}$  (% 66,5 Cu)
- Kalkosin :  $\text{Cu}_2\text{S}$  (% 79,9 Cu)
- Bornit :  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  (ortalama % 63 Cu, değişkenlik gösterir)
- Tennantit :  $3 (\text{Cu}_2, \text{Fe}, \text{Zn})\text{S}.\text{As}_2\text{S}_3$  (Arsenopirit)
- Tetraedrit :  $3 (\text{Cu}_2, \text{Ag}_2, \text{Fe}, \text{Zn})\text{S}.\text{Sb}_2\text{S}_3$
- Burnonit :  $3 (\text{Cu}_2, \text{Pb})\text{S}.\text{Sb}_2\text{S}_3$
- Enarjit :  $3 \text{Cu}_2\text{S}.\text{As}_2\text{S}_5$
- Tenorit :  $\text{CuO}$  (% 79,9 Cu)
- Küpşit :  $\text{Cu}_2\text{O}$  (% 88,8 Cu)
- Azurit :  $2 \text{CuCO}_3.\text{Cu}(\text{OH})_2$  (% 55,3 Cu)
- Malakit :  $\text{CuCO}_3.\text{Cu}(\text{OH})_2$  (% 57,5 Cu)
- Atakamit :  $\text{CuCl}_2.3\text{Cu}(\text{OH})_2$  (% 59,5 Cu)
- Krizokol :  $\text{CuSiO}_3.2\text{H}_2\text{O}$  (% 36,2 Cu)
- Brokantit :  $\text{CuSO}_4.3\text{Cu}(\text{OH})_2$  (% 56,2 Cu)
- Kalkantit :  $\text{CuSO}_4.5\text{H}_2\text{O}$  (% 25,5 Cu) (Göztaş)ı)
- Antlerit :  $\text{CuSO}_4.2\text{Cu}(\text{OH})_2$  (% 53,8 Cu) (Ünal vd., 2016)

#### 2.1.4 Bakır reaksiyonları ve bakır-su diyagramı

Bakır demir ve çinkoya göre nispeten soy bir metal ve atmosferde daha kararlı olmasına rağmen su içinde iyon oluşturabilir. Bakır bir veya iki elektron kaybederek iki katyon (pozitif yüklü iyonlar) oluşturur. Elektron kaybeden proses yükseltgenme olarak adlandırılır.



Oksijen çoğu kez elektron alır ve elektron alan proses indirgenme olarak adlandırılır.



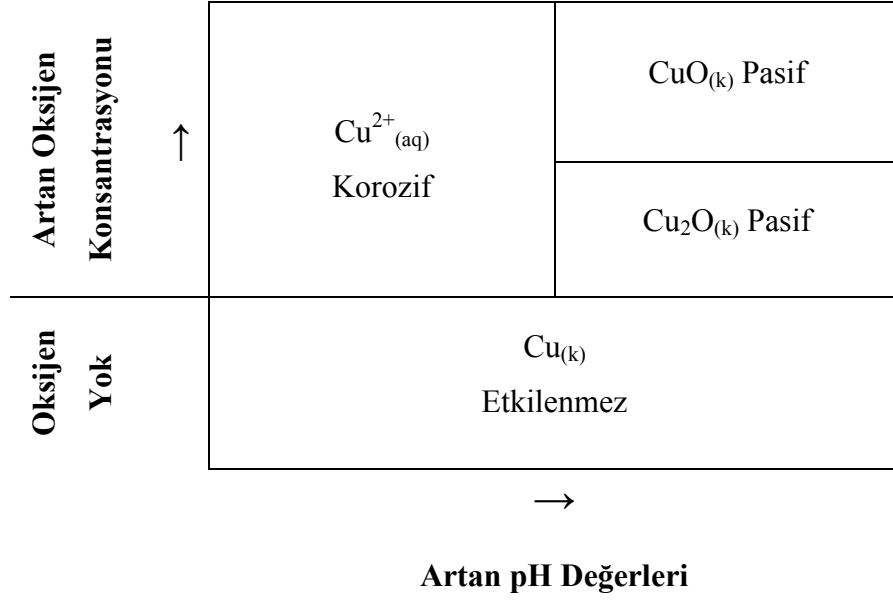
Bakır su içinde oksijenle reaksiyon verir.



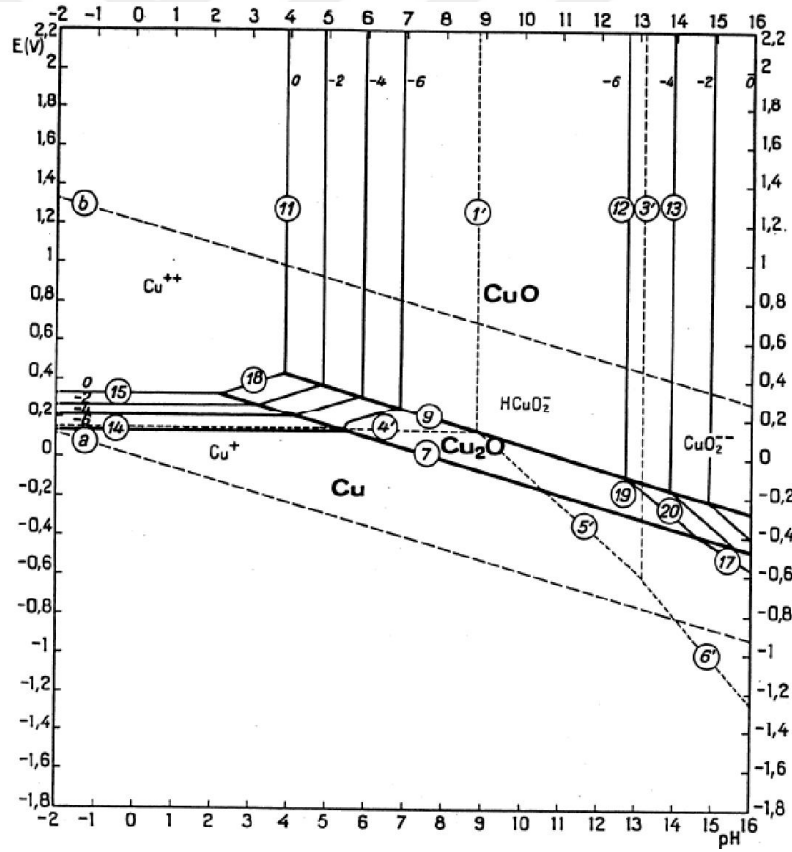
$\text{Cu}^+$  ve  $\text{Cu}^{2+}$  iyonları kendi kendilerine çözelti içerisinde yer alabilirler ancak çeşitli anyonlarla (negatif yüklü iyonlar) örneğin; hidroksit ( $\text{OH}^-$ ), klorür ( $\text{Cl}^-$ ), karbonat ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) ve sülfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) ile çözünür veya katı kompleksler de oluşturabilirler.

Düşük oksijen içeren su içinde bakır kararlıdır ve kolayca korozyona uğramaz. Oksijen varlığında ve asidik sularda ( $\text{pH} < 6$ ) en kararlı halindeki bakır  $\text{Cu}^{2+}$  formuna dönüşür. Oldukça yüksek oksijen konsantrasyonlu nötrden baza doğru olan sularda ( $\text{pH} 6-8$ ) bakır çözünmeyen tabaka şeklinde bakır (I) oksit yani kuprit ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) üretir. Yüksek oksijen konsantrasyonlu bazik sularda bakır (II) oksit yani tenorit ( $\text{CuO}$ ) tabakası oluşturur.

Elektrota elektrokatalitik özellik sağlayan oksit katmanlarının oluşumu pH ile ilişkilendirilebilir.



Şekil 2.1. pH ve oksijen konsantrasyonu varlığında bakır korozyon ürünleri



Şekil 2.2. 25 °C de bakır-su sistemi için potansiyel-pH denge diyagramı

Şekil 2.2’de 25 °C de bakır-su sistemi için Pourbaix tarafından oluşturulan potansiyel-pH denge diyagramı görülmektedir. Bu diyagramdan bakırın çeşitli pH ve

potansiyellerdeki oksit tabakası hakkında fikir sahibi olmak mümkündür (Pourbaix, 1974). Diyagramdan da anlaşılacağı gibi asidik ortamlarda bakır çözeltiliye geçerken, bazik ortamlarda bakır yüzeyi oksit tabakasıyla örtülmektedir. pH=4'te Cu elektrot 0,1 V'ta  $Cu^+$  ve pH=2 de 0,3 V'ta  $Cu^{+2}$  şeklinde çözeltiliye geçmektedir. pH=9'da 0,15 V'ta ise elektrot yüzeyi oksitlerle örtülmeye başlamaktadır. Potansiyelin artmasıyla  $Cu_2O$ , CuO oluşabilmektedir. Bazik bölgede oluşan  $Cu(OH)_2$ 'ler çözeltilide daha kararsız olup, CuO'ye dönüşme eğilimleri oldukça yüksektir (Altunbaş, 2008).

## 2.2 Korozyon

Korozyon; metallerin bulunduğu ortam ile kimyasal ya da elektrokimyasal tepkimesi sonucu materyal özelliklerinin olumsuz şekilde etkilenmesidir. Korozyon tepkimeleri iki çeşittir:

**a) Kimyasal Korozyon:** Metalin bulunduğu ortamda başka bir elementle doğrudan elektron alışverişinin olduğu bir tepkimedir. Metal genellikle ortamdaki oksijene elektron verir ve tepkime sonucu metal oksit oluşur. Oksidasyon özellikle yüksek sıcaklıklarda belirgindir.

**b) Elektrokimyasal Korozyon:** Bu korozyon çeşitinde pozisyon olarak genellikle farklı yerlerde oluşan iki kısmi tepkime mevcuttur. Her iki kimyasal tepkimede de elektrik yüklerinin karşılıklı değişimi zorunludur. Bu değişim metallerde elektron iletimi yoluyla sağlanırken, metalin dışındaki akım elektrolit üzerinden geçmektedir. Elektrolitler çoğunlukla sıvı çözeltilerdir ancak toprak ve tuz eriyiklerinde de iyon iletimi mümkündür.



**Fotoğraf 2.6.** Korozyona uğramış yüzey görüntüleri

Genel olarak korozyon çeşitleri aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- i. Genel veya tekdüze korozyon
- ii. Galvanik veya iki metal korozyonu
- iii. Çukurcuk korozyonu
- iv. Stres veya gerilme korozyonu
- v. Taneler arası veya tane içi korozyonu
- vi. Erozyon korozyonu
- vii. Çatlak veya aralık korozyonu
- viii. Seçici korozyon (Üneri, 2000)

Korozyon çeşitleri Şekil 2.3’de şematik olarak gösterilmiştir.

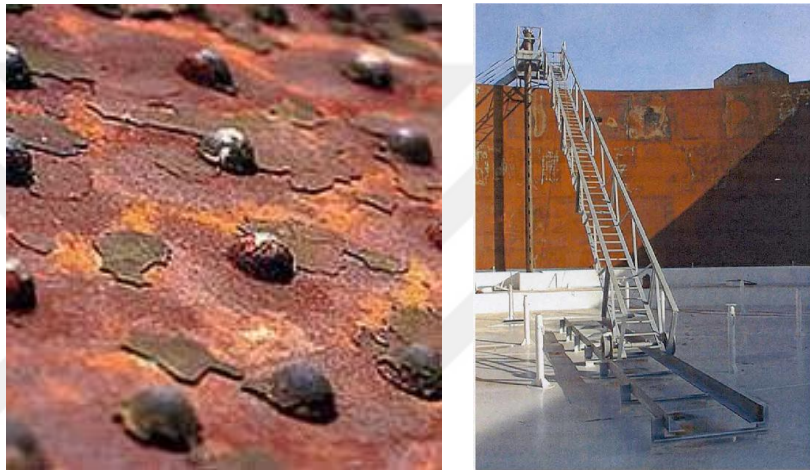


**Şekil 2.3.** Korozyon çeşitlerinin şematik gösterimi

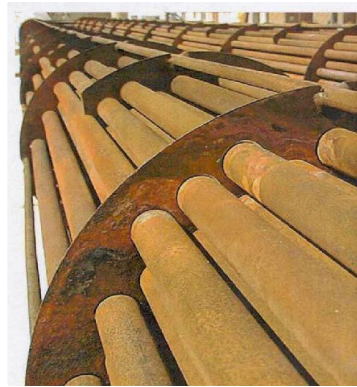
**i. Genel veya tekdüze korozyon:** Korozyonun en yaygın şeklidir. Genel korozyon eşit bir şekilde tüm yüzey üzerinde ortaya çıkar. Çok büyük miktarda metal kayıplarına neden olur. Bu korozyon, sanayide uğraşılan en ucuz korozyon türüdür. Bu korozyonu önlemek için gerekenden daha kalın malzeme kullanmak veya boya vb. maddeler ile yüzeyi kaplamak gibi standart yöntemler mevcuttur, bu yöntemlerle malzemenin ömrü uzatılabilir (Yalçın ve Koç, 1998).



**Fotoğraf 2.7.** Bağlantı elemanları üzerindeki genel korozyon görünümleri



**Fotoğraf 2.8.** Alaskada bir ham petrol depolama tankının içindeki ve dışındaki genel korozyon görünümü



**Fotoğraf 2.9.** Bir benzen çıkarma biriminde bir boru demeti ve mahfazalı ısı değiştirici için genel korozyon görünümü

**ii. Galvanik veya iki metal korozyonu:** İki farklı metal arasında mevcut potansiyel farkı nedeniyle oluşan korozyondur. Bu iki metal, ya doğrudan temas ya da elektrolit yoluyla elektriksel olarak bağlanabildiği zaman, potansiyel farkı elektronların ya da akımın iki metal arasında akmasına neden olur. Daha az korozyona dayanıklı metal anot olurken, korozyona dayanıklı veya soy metal katot olur. Anot olarak davranan malzeme korozyona uğrar. Bu korozyonu önlemek için; aynı ortamda çalışacak malzemeleri galvanik seriye göre seçmek veya birleşecek parçaların arasına iyi bir yalıtım yapmak gerekir (Yalçın ve Koç, 1998).



**Fotoğraf 2.10.** Bir civatanın galvanik korozyonu



**Fotoğraf 2.11.** Bir pompa gövdesi üzerindeki civatanın galvanik korozyonu



**Fotoğraf 2.12.** Bir su yumuşatıcı için çelik bir geri yıkama hattı ve pirinç bir bağlantı elemanı arasındaki dişli bir bağlantıda galvanik korozyon





**Fotoğraf 2.13.** Bakır boru ile oluşturulan galvanik çift nedeniyle pirinç bağlantı elemanının korozyonu

**iii. Çukurcuk korozyonu:** Yüzeyden metalin içine doğru ilerleyerek boşluklarda genişleyen deliklere neden olan bölgesel korozyondur. Çukurlaşma, korozyonun en sıkıntılı tipidir. Çukur oluşumu et kalınlığına oldukça hızlı nüfus eden bölgesel bir saldırı türüdür. Çukurlaşmaya neden olan delikler çok küçük ya da çapı oldukça büyük olabilir. Çok az metal kaybı olduğu ya da çok az bir alanın korozyondan etkilendiği algısı engellenmesi çok zor olan bu korozyonda sorunlara neden olabilir (Yalçın ve Koç, 1998).



**Fotoğraf 2.14.** Yağlı su hattında meydana gelen büyük bir çukur görüntüsü



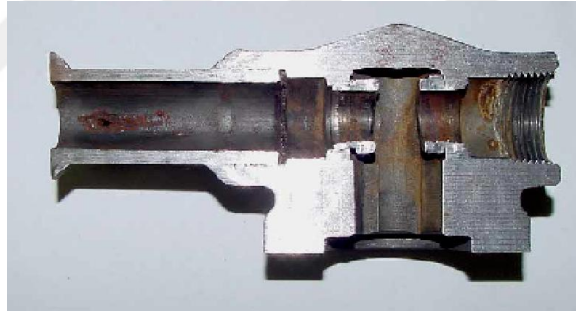
**Fotoğraf 2.15.** Yağlı bir su hattındaki çukurlaşma görüntüsü



**Fotoğraf 2.16.** Yağlı su hattında çukurlaşma nedeniyle oluşan delik görüntüsü



**Fotoğraf 2.17.** 1-in çaplı elik su borusunda oluşan solucan deliği çukur görünümü



**Fotoğraf 2.18.** Küçük bir çukur görüntüsü

**iv. Stres veya gerilme korozyonu:** ekme gerilimlerinin varlığından ve korozif ortamdan kaynaklanan çatlamaların olduğu korozyondur. Çekme gerilimleri uygulanan gerilimlerden veya artık gerilmelerden gelebilir. Kalıntı gerilmeler Şekillendirme, kaynak, işleme, ısıl işlem ve öğütme yoluyla bir malzemeye dahil edilir. İnce çatlaklar metal içinde ilerlerken, metal yüzeyinde korozyon gerçekleşmez (Yalçın ve Koç, 1998).



**Fotoğraf 2.19.** Klorür kaynaklı stres korozyon çatlama görüntüsü

**v. Taneler arası veya tane içi korozyon:** Bir metalin tane sınırlarına bitişik ya da tane içinde olan korozyondur. Genellikle kaynak gibi ısı işlemlere maruz kalma sonucu malzemenin zarar görmesi ile oluşur. Malzeme seçimi, ısı işlem, söndürme ve uygun kaynak teknikleri taneler arası korozyonu önlemek için etkili yöntemlerdir (Yalçın ve Koç, 1998).



**Fotoğraf 2.20.** Isıdan etkilenen bölgede çürüme görüntüsü



**Fotoğraf 2.21.** Bir çevresel ısı kaynağından etkilenen bölge görüntüsü

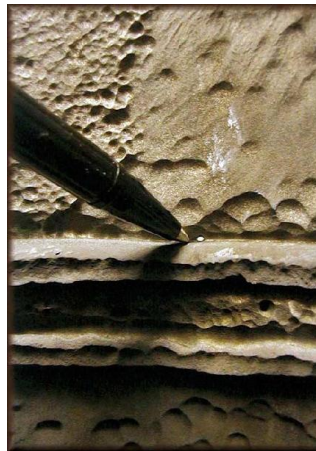


**Fotoğraf 2.22.** Taneler arası korozyona örnek özel bir durum, yüksek sıcaklıklarda karbonlamaya uğrayan çelik kanca görüntüsü

**vi. Erozyon korozyonu:** Akışkanın hızı nedeniyle bir metalin bozunmasının hızlanmış artışı nedeniyle oluşan korozyondur. Sıvı herhangi bir aşındırıcı partikül içermek zorunda değildir, fakat mevcut aşındırıcılar varsa metal daha hızlı yıpranacaktır (Yalçın ve Koç, 1998).



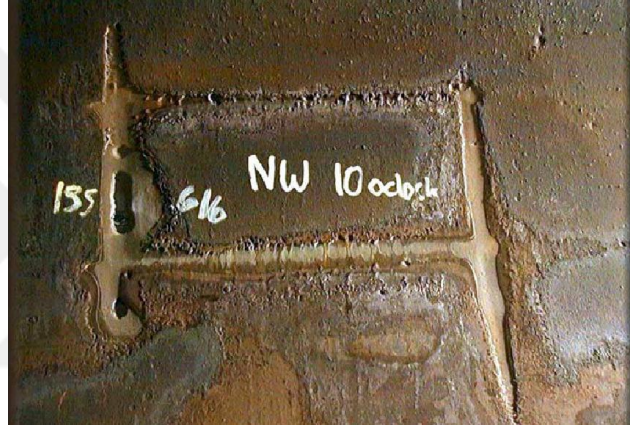
**Fotoğraf 2.23.** Tüp ve ısı değiştirici kabukta sıvı hızı etkisinin görünümü



**Fotoğraf 2.24.** Erozyon korozyonu durumlarında meydana gelen benzersiz desen görünümü



**Fotoğraf 2.25.** Bir tüp ve kabuk ısı değiştiricinin bir meme çevresinde şiddetli erozyon korozyonu



**Fotoğraf 2.26.** Bir tüp ve kabuk ısı değiştirici çarpma nedeniyle ciddi erozyon korozyonu

**vii. Çatlak veya aralık korozyonu:** Metal yüzeyi ve başka bir yüzey (metal veya metal olmayan) arasında gelişen, aralık alanına hemen bitişik olarak ortaya çıkan ya da bunlarla bağlantılı lokal korozyondur. Genellikle contalar, perçin ve cıvata başlarının altında çatlak, delik, kırıklar oluşur (Yalçın ve Koç, 1998).



**Fotoğraf 2.27.** Bir boru dişli alanında çatlak korozyonu



**Fotoğraf 2.28.** Çeşitli cephelerde çatlak korozyonuna mükemmel bir örnek, flanş yüzleri arasında kapsamlı korozyon ve civata korozyonu görünümü



**Fotoğraf 2.29.** Aralık korozyonunun tüp ve kabuk ısı değiştiricilerdeki yaygın görünümü

**viii. Seçici korozyon:** Korozyon sürecinde bir alaşımdan bir elemanın dışarı atılmasıdır. En yaygın biçimi pirinç alaşımlarından çinko çıkarılmasıdır. Yaygın olarak sarı pirinç % 30 çinko ve % 70 bakır alaşımıdır. Pirinç, orijinal sarı pirinç ile tezat bir kırmızı veya bakır rengi döner, ya da çinko oksit pirinç parçası dışında oluşur (Yalçın ve Koç, 1998).



**Fotoğraf 2.30.** Bir pirinç vana seçici korozyonu

### 2.2.1 Korozyona etki eden parametreler

Korozyondan kaçınılması her ne kadar olanaksız ise de onun zararlarını önemli derecede azaltmak mümkündür. Zararları azaltmak için öncelikle yapılması gereken, korozyona hangi ortamların, ne şekilde tesir ettiğini bilmektir. Korozyona etki eden faktörler aşağıda belirtilmektedir:

- Ortamın etkisi
- Sıcaklığın etkisi
- Seçilen malzemenin etkisi
- Tanelerarası özellik farkları
- Sistem tasarımı
- Sistemin bulunduğu ortamın oksijen konsantrasyonu
- Zemin elektriksel özgül direncinin etkisi (Erbil, 2012).

### 2.2.2 Korozyonun önlenmesi

Korozyon nedeniyle ülkelerin yaptığı parasal harcamalar ve dünyamızın doğal kaynaklarının hızlı harcamayla tüketilebileceği sorunuyla karşı karşıya olmamız, korozyonun önlenmesi ile ilgili yapılan çalışmaların son yıllarda önem kazanmasına neden olmuştur. Korozyonun önlenme yolları aşağıda belirtildiği gibidir:

**a) Uygun malzeme seçimi:** Metalin çalışılacak ortama uygun birbiriyle galvanik çift oluşturmayacak biçimde materyal tercihinin yapılması, korozyonu engellemenin en temel koşuludur.

**b) Doğru tasarım:** Sistemler tasarlanırken, korozyona neden olacak durumların dikkate alınarak gerekli önlemlerin alınması korozyonu önlemede oldukça etkilidir.

**c) Kaplamalar:** Polietilen, epoksi, galvaniz gibi kaplama materyalleriyle metalin dış ortamla ilişkisi kesilerek elektrokimyasal korozyonun engellenmesi sağlanır. Etkili bir yöntemdir ancak aynı zamanda bazı riskleri bulunmaktadır. Herhangi nedenle kaplamanın açılması durumunda, kaplamanın açıldığı bölge ile kaplamalı bölge

arasında potansiyel farkı oluşacak ve buna bağlı olarak kaplaması açılan bölgede galvanik korozyon görülecektir.

**d) Ana metale bir başka metal giydirme veya boyama:** Bir metalin üzerine levha halinde bir diğer metal, iki metal beraber silindirlenerek geçirilir. Genellikle üstteki katman daha incedir. Dayanıklılığı yüksek olan alaşımlar çoğu kez korozyona daha dayanıklı olması için giydirilir. Çünkü alaşımlar gerilim korozyonuna oldukça yatkındırlar.

**e) Ortamın değiştirilmesi:** Ortamın değiştirilmesi korozyonun azalmasını sağlayan önemli etkenlerden biridir. Ortamın değiştirilmesi çoğu kez şöyledir:

**i. Sıcaklığın değiştirilmesi:** Sıcaklığın düşürülmesi ile genel olarak korozyon hızında önemli bir azalma olur. Sıcaklığın düşürülmesi nedeniyle desorpsiyonun azalması bu durumun en güzel örneklerinden biridir. Fakat bazı durumlarda sıcaklığın değişmesi korozyon hızını fazla etkilemez.

**ii. Hızın azaltılması:** Genellikle korozyonu kontrol etmek için uygulanan elverişli bir metottur. Çoğunlukla hız korozyonu arttırırsa da istisna bazı durumlar da mevcuttur. Pasifleşen metal ve metal alaşımları genel olarak korozyona karşı hareketli ortamlarda, hareketsiz ortamlardan daha dayanıklıdırlar. Çok hızlı hareketli ortamlardan kaçınılmalıdır, çünkü erozyon korozyonuna sebep olabilir.

**iii. Oksijenin ya da yükseltgeyicilerin uzaklaştırılması:** Çok eski ve geleneksel bir korozyon kontrol metodudur. Sıcak su kazanlarına gönderilen su, çok miktarda parça çelik arasından geçirilerek havanın uzaklaşması sağlanabilir. Günümüzde bu uygulamaya ilave olarak inert gaz püskürtme, vakum işlemi veya oksijeni tüketen materyaller kullanılarak havanın oksijeni giderilebilmektedir.

**iv. Derişimin değiştirilmesi:** Çoğunlukla korozif materyalin derişiminin azaltılması korozyonu etkiler. Birçok işlemde korozif madde o ortamda tesadüfen bulunur ve korozyona sebep olan madde ortamdan uzaklaştırıldığında korozyon da azalır ama uzaklaştırma işlemi itina ile yapılmalıdır.



**f. Anodik koruma:** Bir metali anodik olarak korumak ancak potansiyostat kullanılarak mümkündür. Potansiyostatlar bir yandan elektroliz devresine akım veren bir elektrik kaynağı, diğer yandan elektroliz hücresinde bir metalin potansiyelini önceden belirlenen belirli değerlerde tutmak için gerekli akım şiddetini ayarlamak için akım kaynağını düzenleyen bir kısımdan oluşurlar.

**g. Katodik koruma:** Katodik koruma sistemlerinin uygulanması için bir elektrolit ortamına ihtiyaç vardır. Bu da katodik korumanın atmosfer ortamında uygulamasına olanak sağlamamaktadır. Özellikle bina çelik donatıları, boru hatları, gemiler, deniz içi yapılar ve depolama tankları katodik korumanın uygulama alanlarıdır. Katodik koruma korozyona uğrayan metallerin katot olarak polarizasyonunu zorunlu kılar. Bu korunmak istenen metali daha aktif bir metal ile esleyerek sağlanacağı gibi dıştan akım vererek de gerçekleştirilebilir.

**h. İnhibitör kullanımı:** İnhibitörler ortama çok az ilave edildiğinde bile, korozyon hızını azaltan, durduran veya denetleyen maddeler olarak tanımlanmaktadır (Leçe, 2008).

### 2.2.3 Korozyon hızı ölçme yöntemleri

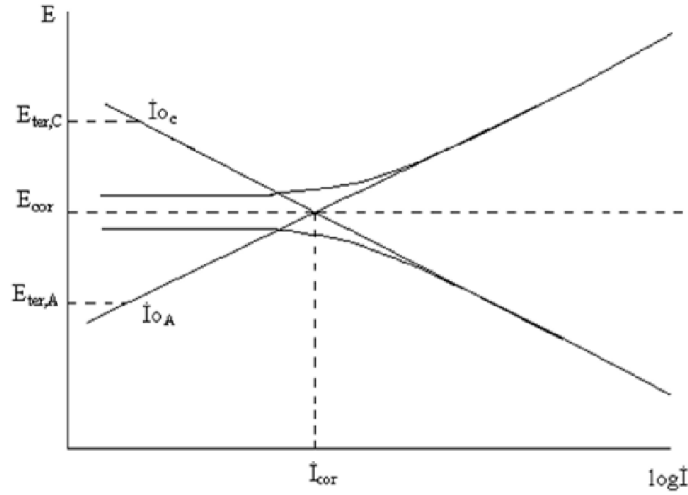
Metal ve metal alaşımlarının korozyona karşı mukavemetlerini kıyaslayabilmek için her birinin aynı ortamdaki korozyon hızları verilmelidir. Korozyon hızı bir metalin birim zamandaki çözünme miktarıdır. Bazı korozyon hızı belirleme yöntemleri şöyle sıralanabilir:

**a) Elektrokimyasal olmayan yöntemler:** Korozyon hızı belirlemelerinde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemler; kütle azalması, delinme hızının belirlenmesi, direnç ölçerek korozyon hızının belirlenmesi ve analitik yöntemler olarak sınıflandırılabilir. Analitik yöntemler; çözelti içindeki korozyon ürünlerinin miktarının tespitine dayanır. Bu ürünlerin miktarı zamanla arttığından, belli bir zaman aralığı göz önüne alınır. Analitik yöntemlerden uygun olan tercih edilerek korozyon ürünlerinin tahlili ayrı ayrı yapılabilir. Korozif ortama ilave edilen inhibitörün metal yüzeyinde adsorplanan miktarı dışında, çözeltide kalan kısmı da tahlil edilmelidir.

**b) Elektrokimyasal yöntemler:** Elektrokimyasal olarak korozyon hızının tespit edilmesi, korozyona uğramış metal yüzeyindeki anot ve katot arasındaki akımın ölçülmesi prensibine dayanır. Akım ya da potansiyelden biri kontrollü olarak uygulanarak, diğerinin değişimi izlenir. Akımın farklı hızlarla sürekli değiştirilmesi ve buna karşılık değişen potansiyel değerlerinin sürekli kaydedilmesi mümkündür. Bu yöntemin adı “İntensiyodinamik yöntem (Potansiyostatik yöntem)”dir ( $E = K$ ,  $i = f(t)$ ). Potansiyelin kontrol edilerek akım değişiminin ölçülmesi ise “Kronoamperometrik yöntem”dir. Bu yöntemde 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 tespit edileceği metota göre seçilir. Bu amaca yönelik başlıca iki elektrokimyasal yöntem bilinmektedir. Bunlar Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemi, diğeri lineer polarizasyon direnci yöntemidir. Ayrıca bir diğer elektrokimyasal yöntem alternatif akım impedans yöntemidir (Ateş ve Erbil, 2016).

#### **i. Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemi**

Tafel eğrileri, korozyon potansiyelinden başlanarak katodik ve/veya anodik yönde çizilmiş yarı-logaritmik akım-potansiyel eğrileridir ve çizgisel kısımlarından geriye doğru ekstrapolasyon yapıldığında korozyon potansiyelinde kesişirler. Teorik olarak, korozyon potansiyelinde kesiştikleri noktanın belirlendiği akım korozyon akımıdır. Tafel eğrilerinde ekstrapolasyon yapılacak doğrusal kısım 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 devam etmelidir (Şekil 2.4). Akımın 10 kat artmasını sağlayacak potansiyel aralığı eğrinin kesinliği içindir. Korozyon potansiyeli civarındaki potansiyel aralığı ise; anodik eğrideki katodik akımın ya da katodik eğrideki anodik akımın katkısını minimize etmek içindir.



**Şekil 2.4.** Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu

Tafel eğrilerinin ekstrapolasyonu yöntemi, aktivasyon kontrollü reaksiyonlar için geçerlidir. Difüzyon kontrollü reaksiyonlarda, korozyon akımı katodik sınır akımı büyüklüğündedir. Metalin pasif olduğu durumlarda ise korozyon akımı pasiflik akımına eşittir. Söz konusu son iki durumda korozyon hızının ölçülmesi için, sırasıyla katodik sınır akımının veya pasiflik akımının ölçülmesi yeterlidir (Bayol, 2005; Erbil, 1987; Erbil, 2002; Erbil, 2012).

## ii. Polarizasyon direnci yöntemi

Korozyon hızının tespit edilmesinde, laboratuvar ve endüstride kolayca tatbik edilebilen, elektrotun yüzeyini bozmayan elektrokimyasal bir teknik olan, polarizasyon direnci yöntemi kullanılır. Elektrokimyasal yöntemlerle korozyon hızının tespit edilmesi için Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemi, laboratuvar koşullarında kolayca uygulanabilmesine rağmen uygulamada bazı zorlukları vardır. Akım-potansiyel eğrilerinin çizimi için gerekli düzen kurulsa bile, eğrilerin çizimi sırasında büyük akım geçeceğinden işletme koşullarında doğrudan uygulanması doğru değildir. Oysa Stern ve Geary'e göre akım-potansiyel eğrilerinin korozyon potansiyeli dolayı çizgiseldir. Çizgisel olan  $\pm 7\text{mV}'$ luk aralığın eğimi ile korozyon akımı arasında aşağıdaki bağıntı vardır:

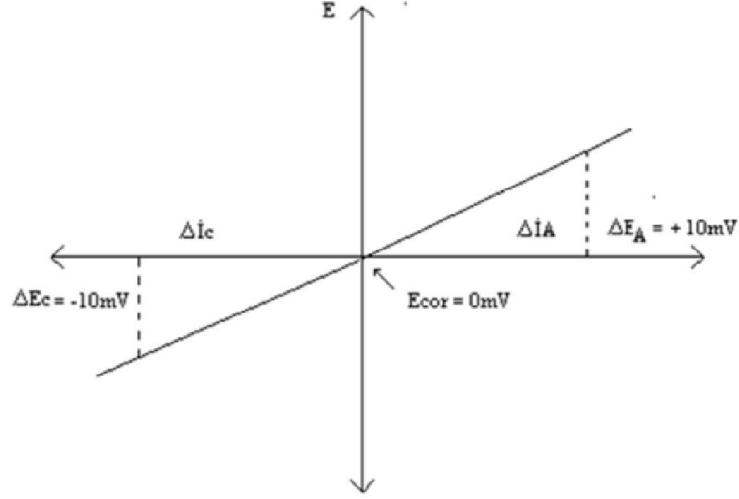
$$\Delta E / \Delta i = (1/i_{cor}) [(\beta_a \cdot \beta_c) / 2, 3(\beta_a + \beta_c)] \quad (2.6)$$

$$B = (\beta_a \cdot \beta_c) / 2, 3(\beta_a + \beta_c) \quad (2.7)$$

$$R_p = (1/i_{cor}) \cdot \beta \quad (2.8)$$

$$i_{cor} = \beta \cdot R_p^{-1} \quad (2.9)$$

Bu bağıntıda,  $R_p$ , Polarizasyon direnci,  $\beta$  ise anodik ( $\beta_a$ ) ve katodik ( $\beta_c$ ) Tafel eğimlerine bağlı bir sabittir.  $\Delta E / \Delta i =$  akım-potansiyel eğrisinin eğimidir ve “polarizasyon direnci:  $R_p$ ” olarak adlandırılır (x eksenini =  $i$ , y eksenini =  $E$ ).  $\Delta i$  ya da  $\Delta E$  farkı, sırasıyla korozyon potansiyelinden itibaren uygulanan akım ve potansiyeldir. Polarizasyon direncini tespit etmek için çizilen bir eğri örnek olarak Şekil 2.5'de gösterilmiştir. Polarizasyon direnci yöntemiyle korozyon hızının tespit edilmesi çok pratik bir yöntemdir. Deney elektrotu ile karşılaştırma elektrotu arasında ilk ölçülen potansiyel korozyon potansiyelidir. Bir üreteçten değişken bir direnç yardımıyla, deney elektrotu ile karşı elektrot arasında belirli akımlar uygulanır ve her akım uygulamasından sonra potansiyelin korozyon potansiyelinden sapan miktarı kaydedilir. Korozyon potansiyeli sıfır noktası kabul edilerek 2 veya 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. Çizilen eğrinin eğimi polarizasyon direncidir. Bu nedenle iki yönde de aynı potansiyel aralığında çalışma zorunluluğu yoktur (Bayol, 2005; Erbil, 1987; Erbil, 2002; Erbil, 2012).



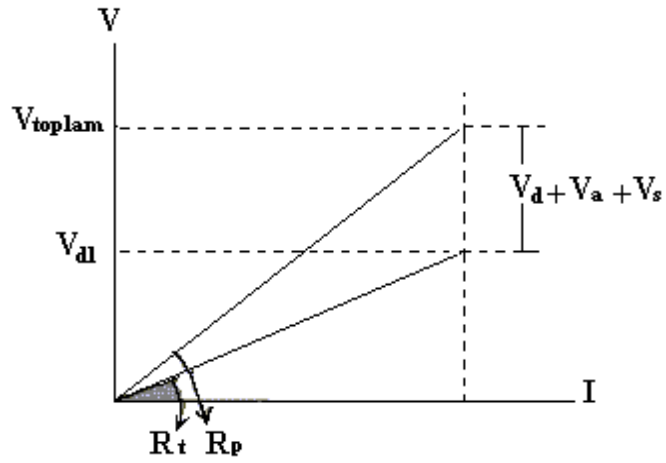
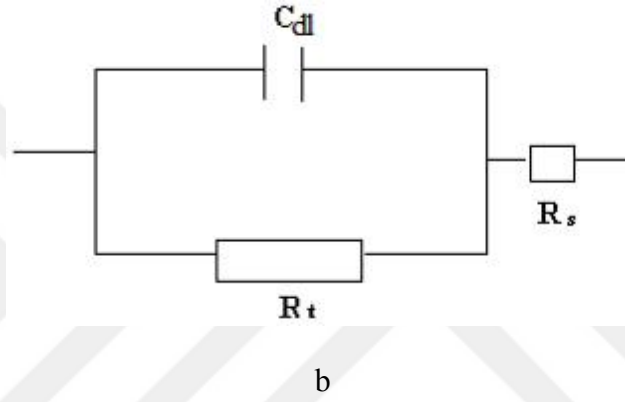
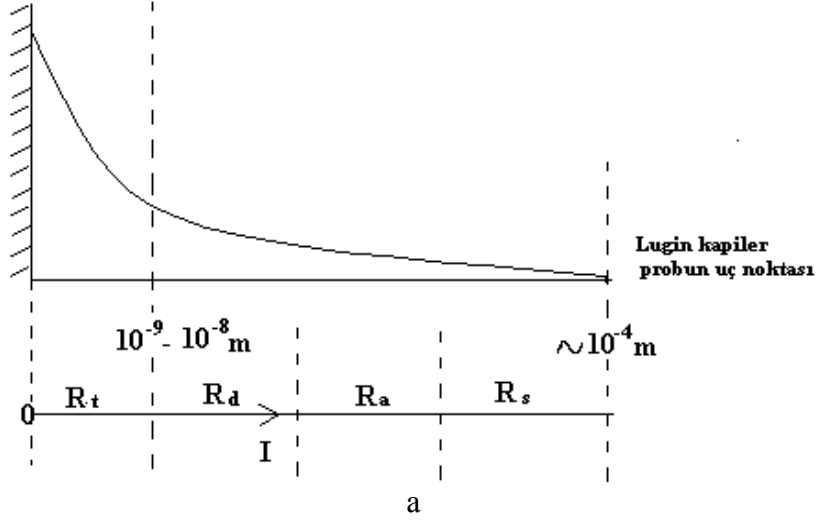
**Şekil 2.5.** Polarizasyon direncini belirlemek için çizilen bir akım-potansiyel eğrisi

### iii. Alternatif akım (AC) impedansı yöntemi

Korozyon hızı tespit etme yöntemlerinden birisi de elektrokimyasal bir teknik olan ve elektrotun yüzeyini bozmayan alternatif akım (AC) impedans tekniğidir. Yüksek dirençli ortamlarda da ölçüm yapılabilmesi, diğer yöntemlere göre bir üstünlük sağlamaktadır. Yöntem, metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan çift tabakanın uygulanan alternatif akım impedansının ölçülmesine dayanmaktadır. Elektrot yüzeyine farklı frekans aralığında küçük genlikli, düşük frekanslı alternatif akım belirli sürelerde uygulanmaktadır. AC impedans tekniği ile ölçülen polarizasyon direnci ( $R_p$ ) toplam dirence eşittir. Polarizasyon direnci; yük transfer direncine ( $R_t = R_f$  faradaik direnç) ek olarak çift tabakanın kapasitif direnç ( $R_c$ ), difüz tabaka boyunca oluşabilecek indüktif direnç ( $R_d$ ) ve dışa doğru birikintilerin oluşturduğu direnç ( $R_a$ ) gibi dirençleri içermektedir. AC yöntemiyle farklı ortamlarda elde edilen karmaşık diyagramlar incelendiğinde genel olarak yarım daireden sapan koniklerin elde edildiği görülür. Sapma daha çok düşey eksen boyunca gösterilen impedans üzerinde yoğunlaşmaktadır. Yapay elektronik bir eşdeğer devre yardımıyla elde edilen karmaşık 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

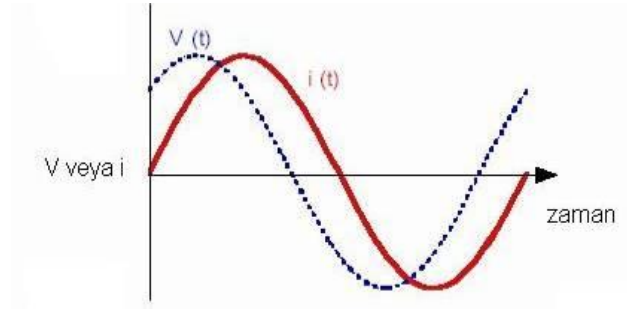
tabakanın etkisi önemli olmakta ve metal/çözelti ara yüzeyinin temsil ettiği kondansatör gerçek bir kondansatörden farklı davranmaktadır. Gerçek bir kondansatörün plakalarında yükler elektron hareketleri ile denetlenirken metal/çözelti ara yüzeyinde; metal tarafını elektronlar çözelti tarafını ise iyonlar kontrol edilmektedir. 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.

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 çözelteye 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 2.6 a). Bu görüşe göre, direnç, metal/OHP arasında  $R_t$ 'ye eşit olmak zorundadır. Diğer bütün dirençler akım üzerinde basit (küçük) dirençler olarak düşünülmelidir. Öyle ise ölçülen  $R_p$ - $R_t$  ilişkisi Şekil 2.6 c'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.



**Şekil 2.6.** Metal/Lugin kapiler arasındaki dirençler (a), metal/çözelti ara yüzeyi için eşdeğer devre (b) ve  $R_p$  ile  $R_t$ 'nin (c) karşılaştırılması  
 $R_p = R_t (R_f) + R_d + R_a + R_s$  ( $R_s$ :çözelti direnci)

Şekil 2.7’de, AC impedans spektroskopisi ölçümlerinde, alternatif akımın bir sinüzoidal dalgası görülmektedir.



Şekil 2.7. Sinüzoidal dalga (sinüs dalgası)

Voltajın  $V(f)$ , akıma  $I(t)$  oranı frekansa bağlı impedans,  $Z(f)$  olarak tanımlanır.  $Z(f)$  bir kompleks sayıdır. İki bileşenden oluşmaktadır: Reel impedans ( $Z_r$ ) ve sanal impedans ( $Z_i$ ).

$$Z(f) = Z_r(f) + iZ_i(f) \quad (2.10)$$

$$|Z|^2 = (Z_r)^2 + (Z_i)^2 \quad (2.11)$$

İmpedans modülü  $|Z|$ , aşağıdaki gibi tanımlanır :

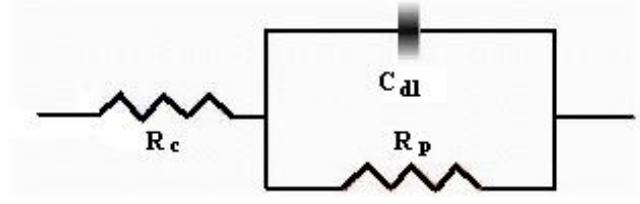
$Z_r(f)$  ve  $Z_i(f)$ , akımın faz açısıyla  $\varphi(f)$  ifade edilirse;

$$Z_r(f) = |Z| \cos(\varphi(f)) \quad (2.12)$$

$$Z_i(f) = |Z| \sin \varphi(f) \quad (2.13)$$

AC impedans yönteminde, çift tabaka kapasitesi ve metal yüzeyi ile çözeltinin iç kısmı arasındaki dirençlerden oluşan bir “Elektronik eşdeğer devre” tasarlanarak polarizasyon direnci belirlenir (Şekil 2.8). Bu şekil, bir korozyon sisteminde metal/elektrolit ara yüzeyinde oluşan çift tabakayı temsil etmektedir. Çift tabaka kapasitesi  $C_{dl}$  olan bir kondansatöre eşdeğer kabul edilmektedir.





**Şekil 2.8.** Eşdeğer devre modeli ( $R_c$ : elektrolit direnci,  $R_p$ : polarizasyon direnci,  $C_{dl}$ : çift tabakanın kapasite eşdeğeri (kapasitans))

Bu devrenin impedansı :

Eşitlik 2.14'ün son teriminin pay ve paydası  $1-i\omega R_p C_{dl}$  ile çarpımı;

$$Z = R_c + \frac{R_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C_{dl}^2} - \frac{i\omega R_p^2 C_{dl}}{1 + \omega^2 R_p^2 C_{dl}^2} \quad (\omega = 2\pi f, i = \sqrt{-1}) \quad (2.15)$$

Eşitlik 2.14 ve 2.15 karşılaştırılırsa,  $Z_r$  ve  $Z_i$ 'nin aşağıdaki eşitliklere eşit olduğu kolayca görülür:

$$Z_r = R_c + \frac{R_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C_{dl}^2} \quad (2.16)$$

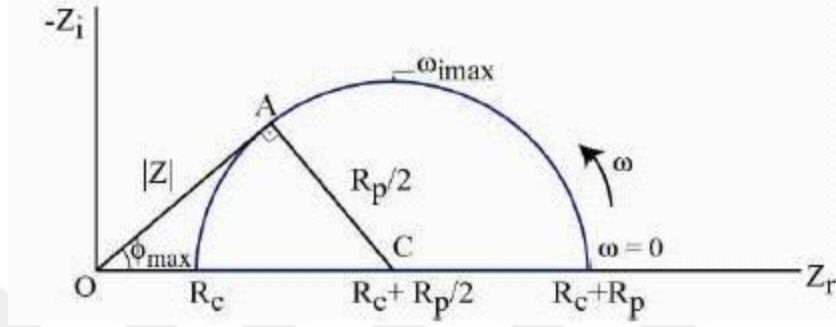
$$Z_i = -\frac{\omega R_p^2 C_{dl}}{1 + \omega^2 R_p^2 C_{dl}^2} \quad (2.17)$$

$$\left[ Z_r - \left[ R_c + \frac{R_p}{2} \right] \right]^2 + Z_i^2 = \left( \frac{R_p}{2} \right)^2 \quad (2.18)$$

Eşitlik 2.18 merkezi  $(R_c + R_p/2, 0)$  ve yarıçapı  $R_p/2$  olan bir çember denklemdir. Bu denklemin grafiği  $Z_r$  yatay eksen ve  $Z_i$  dikey eksen üzerinde gösterilerek bir grafik çizilirse Şekil 2.9'da verilen Nyquist diyagramı elde edilir (Not: Araştırma sırasında kullanılan cihazın özelliğinden dolayı Bölüm 4'de verilen diyagramlarda  $Z_r$  yerine  $Z'$ ,  $Z_i$  yerine  $Z''$  kullanılmıştır). Şekil 2.9'da görüldüğü gibi Nyquist diyagramları, iki bölümden oluşmaktadır. Yüksek frekans bölgesinde diyagram yarım daireseldir.  $1/2R_p$ ,  $Z_{imax}$ 'a eşittir.

Eşitlik 2.16 ve 2.17'den, frekans sifıra 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 Eşitlik 2.9 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. Teorik olarak elde edilen Eşitlik 2.16 ve 2.17'e göre deneysel bulgular bir yarı dairesel eğriyi vermelidir. Ancak, gerçek deneysel sonuçlarda bazı düzeltme faktörleri gerekmektedir.



**Şekil 2.9.** Şekil 2.8’de verilen eşdeğer elektrik devresinin impedansının Nyquist diyagramı

$$\omega_{imax} = \sqrt{\frac{I}{R_p C_{dl}}}, \phi = \arctan\left(\frac{Z_i}{Z_r}\right), \sin\phi_{max} = \frac{R_p/2}{R_c + R_p/2} \quad (2.19)$$

Genellikle, diğer tekniklerle ölçülen korozyon hızları AC impedans tekniği ile ölçülen hızlardan daha düşüktür. AC impedans tekniği uygulanması kolay olduğundan son yıllarda kullanımı artmaktadır. AC impedans spektroskopisi, laboratuvar koşullarında yaygın bir şekilde, korozyon hızının belirlenmesi yanında, çukur korozyonu, kaplama ve korozyon inhibitörlerinin etkilerinin incelenmesinde sıkça kullanılan bir tekniktir (Bayol, 2005; Erbil, 1987; Erbil, 2002; Erbil, 2012).

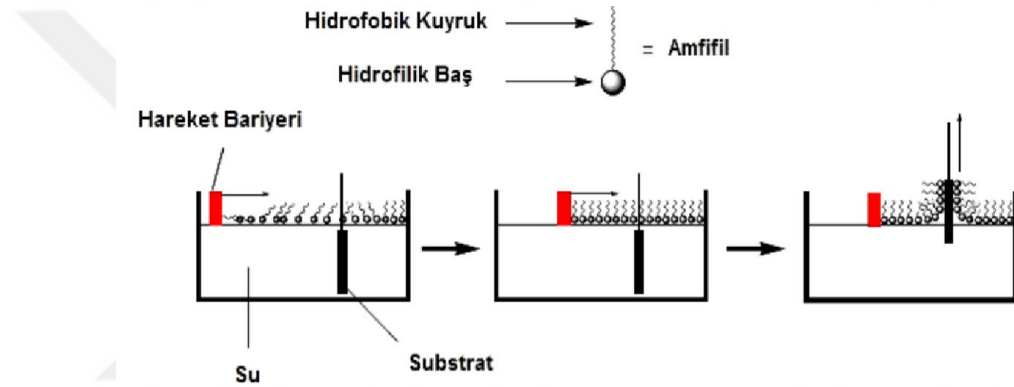
## 2.3 Kendiliğinden Toplanma

### 2.3.1 Kendinden toplanmanın temel prensibi

Kendiliğinden toplanma; bir dış etki olmadan atomların, moleküllerin, molekül topluluklarının ve belli unsurların kendiliğinden düzenli ve fonksiyonel bir şekilde

düzenlenmeleridir. Kendiliğinden toplanma 1935 yılında Langmuir-Blodgett tekniği ile su yüzeyi üzerinde, Bigelow tarafından ise katı yüzeyler üzerinde amfifilik moleküllerin sıkı istiflenmesi ile gelişmeye başlamıştır. Bu süreci 1946 yılında uzun alkilamin bileşiklerinin platin yüzeyler üzerine sıkı istiflenmesi izlemiştir.

En eski kendiliğinden toplanma yöntemi olan Langmuir-Blodgett tekniği günümüzde biyosensörlerde, optik kaplamalarda, enzimlerde ve antikordlarda kullanılmaktadır. Hava-su ara yüzeyinde oluşan bu tek tabakaya denir. Langmuir-Blodgett filminin hazırlanışı oldukça zahmetli olmasına rağmen çeşitli amaçlar için tercih edilmekte ve kullanılmaktadır (Demirel, 2009).



Şekil 2.10. Langmuir-Blodgett filmin hazırlanışının şematik gösterimi

Kendiliğinden toplanma işlemi, katı yüzey ile yüzey üzerine adsorbe olan molekül arasındaki kimyasal etkileşimlerle oluşmaktadır. Adsorbe olan moleküller ile yüzey arasındaki etkileşimin kuvveti ve tipi düzenlenmeyi etkiler. Fiziksel etkileşim entalpisini ( $\Delta H < 41,8$  kJ, özellikle Van der Waals kuvvetleri) kimyasal bağlanma entalpisinden düşüktür ( $\Delta H > 41,8$  kJ). Moleküllerin kendi aralarındaki ve moleküller ile yüzey arasındaki etkileşim kuvveti; hidrojen bağlarına, donör/akseptör veya iyon çiftlerine ve kovalent bağların düzenlenmesine bağlıdır. Kimyasal bağlanmada; yüzeye bağlanacak moleküller ile metal yüzeyler arasındaki etkileşim fiziksel etkileşimden daha kuvvetli ve karardır. Kendiliğinden toplanma yönteminde yüzeyin, son fonksiyonel grubu, yüzeyin genel hidrofobik yapısını, tutma karakterini ve reaktivlik özelliğini değiştirirken bu yüzey üzerine moleküllerin tutunması ve düzenlenmesinde de oldukça önemlidir (Özmen, 2011).

Kimyasal sistemlerde kendiliğinden toplanmaya verilebilecek örnekler şunlardır;

- Sıvı kristallerin oluşumu
- Kristallerin büyümesi
- Metal koordinasyon komplekslerinin sentezlenmesi
- İki tabakalı sentetik lipitlerin kendiliğinden oluşması
- Yüzeylerde moleküllerin düzgün bir şekilde hizalanmaları

Kendiliğinden toplanmanın kullanım alanları genel olarak aşağıdaki gibidir;

- Yoğun ve kararlı yapıya sahip olmaları nedeniyle korozyonu engellemede
- Kimyasal, biyokimyasal, inorganik ve pH sensörü olarak
- Yüksek moleküler düzene sahip olmaları nedeniyle elektro optik cihazlarda
- Kimyasal buhar depozisyonunda
- Mikro elektronikte (bilgisayar çipi)
- İyon pillerinde
- Yakıt hücrelerinde
- İlaç sanayisinde kapsül materyali ve tanısal ajan olarak kullanılır (Kaymak, 2010).

### 2.3.2 Kendiliğinden toplanan tekli tabakalar

1983 yılında Nuzzo ve Allara altın yüzeyler üzerine alkil disülfidlerin düzenlenmesini keşfetmişler ve alkentiyollerin bu tek tabaka halinde sıkı istiflenmiş kimyasal adsorpsiyonunu “Kendiliğinden Düzenlenmiş Tek Tabakalar” olarak adlandırmışlardır. Tek tabaka düzenli bir şekilde dizilmiş, sıkıca paketlenmiş alkan zincirlerin düz ve pürüzsüz yüzeye tutunması olarak tarif edilir. SAM yapılar, metal elektrot yüzeyinde gaz fazında veya çözelti fazındaki moleküler bileşenlerin adsorplanması yoluyla kendiliğinden oluşan organik oluşumlardır. Adsorpsiyon olayı kendiliğindedir ve kristal yapı veya yarı kristal yapı oluşur. SAM yapısını oluşturan moleküller veya ligandlar kimyasal işlevsellik taşırlar veya “baş gruplar” substratlara spesifik bir afinite gösterirler. Pek çok durumda, baş gruplar yüzeye karşı yüksek afinite gösterirler ve

yüzeiden gelen organik materyaller ile yer değiştirirler. Metal yüzeiler üzerinde kendiliğinden toplanan tek tabakalar kolay hazırlanabilen, geniş kullanım alanlarına sahip ve oldukça kararlı malzemelerdir. Farklı substratlar (metalik ve inorganik) olarak, Au, Ag, Cu, Pt, Ge, Si, SiO<sub>2</sub>, GaAs gibi malzemeler kullanılabilir. Bu kendiliğinden oluşan tek tabakalar, alkantiyoller (R-SH), disülfidler (R-SS-R'), sülfidler (R-S-R'), siloksanlar (R-SiOR<sub>3</sub>) ve asitler (R-COOH) gibi ligandlar ya da moleküllerin yüzeiler üzerine tutunmaları ile oluşmaktadır.

Sülfür vericileri altın substratta kuvvetlice bağlanarak düzenlenir. Metilen grupları arasındaki Van der Waals kuvvetleri tek tabakayı yönlendirir ve stabilize eder. Disülfürler, sülfürler veya tiyol grupları altın, gümüş, platin veya bakır gibi çeşitli metal yüzeiler üzerinde düzenlenir. Elektrot seçiminde metal yüzeilerin kullanılmasının nedeni geniş potansiyel pencereleri, düşük zemin akımları, zengin yüzeiy kimyaları, düşük maliyetleri ve çeşitli duyarlı ölçüm yöntemleri için uygun olmalarındandır. Yüzeiy özellikleri ile genellikle yakından ilgilenilir çünkü metal elektrot ile çevresi arasındaki etkileşim elektrot cevabı üzerinde etkilere sahiptir. Metal elektrotun yüzeiy modifikasyonu istenen yüzeiy özellikleri ve uygulanacak potansiyel dikkate alınarak belirlenir ve gerçekleştirilir. Tek tabakanın yapısı metal yüzeiyin morfolojisine bağlıdır. Tiyoller, sülfürler veya disülfürler uygun saflıktaki çözücüden direk olarak adsorplanır. Seyreltik çözeltideki alkan tiyoller en az bir saat içinde sıkı ve iyi paketlenmiş tek tabakayı oluşturur. Adsorpsiyon zamanı zincir uzunluğundan bağımsızdır, fakat yüksek konsantrasyon adsorpsiyon zamanını kısaltır. Her ne kadar yoğun tek tabaka kendiliğinden hızlıca oluşsa bile iyi bir düzenlenmenin gerçekleşmesi uzun zaman alır. Kendiliğinden oluşan tek tabaka için genel bir prosedür verilmesi oldukça zordur çünkü hazırlanma prosedürü tamamen istenilen özelliklere bağlıdır.

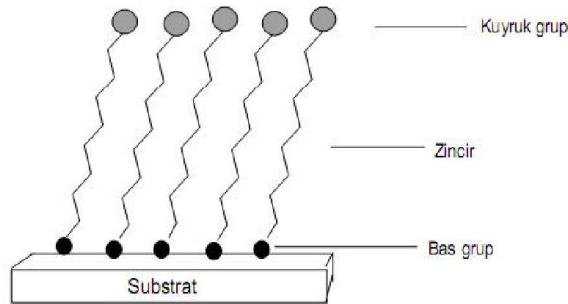
Alkil zincirler arasındaki hidrofobik ve Van der Waals etkileşimleri sonucunda çok iyi organize olmuş ve elektrot yüzeiyine çok sıkı paketlenmiş bir tek tabaka elde edilir. Elektrot yüzeiyindeki SAM, çözelti içindeki elektro aktif türler ve elektrot yüzeiyi arasındaki elektron transferi için kinetik bir bariyer olarak tanımlanır. Bu bariyerin boyutu yoğunluk, kalınlık, yük ve tek tabakanın doğasına bağlıdır. Kalınlığın sabit olduğu durumda, bariyer boyutu tabakadaki defekt bölgelerin artması ile azalır. Uzun zincirli alkan tiyoller elektrot yüzeiyinde az sayıda veya hiç defekt bölgesi olmadan sıkı paketlenmiş kalın bir tek tabaka oluşturur ve bu nedenle elektrot yüzeiyine doğru olan

redoks probun difüzyonunu bloke eder. Diğer yandan, kısa zincirli tiyoller ince bir tek tabaka oluşturur ve bu durumda çok sayıda defekt bölge gözlenir. Eğer tek tabaka ile çözelti ara yüzeyinde herhangi bir spesifik etkileşim varsa, tek tabakanın içerdiği hidrofilik fonksiyonel gruplar çözelti içindeki iyonların elektrot yüzeyine nüfuz etmesini sağlar.

Kendiliğinden oluşan tek tabaka ile elektrot yüzeyinin kaplandığı sistemler ile ilgili iki önemli analitik avantaj bildirilmiştir. Tek tabaka çözücü ve iyonların elektrot yüzeyine yaklaşmalarını engeller böylece çift tabaka kapasitansı azalır ve faradaik olmayan zemin akımı çarpıcı bir biçimde azalır. Faradaik zemin akımı azalır çünkü ara yüzey elektron transfer reaksiyonu ya tek tabakayı geçen uzun-menzilli elektron transferinden veya tek tabakada mikroskopik defekt bölgelerinden dolayı zorlaşır.

Özellikle kendiliğinden toplanmış tek tabaka (SAM) çalışmalarında iletken metal yüzeylere (Ag, Au gibi) yüzey aktif maddeler ve elektronca zengin baş gruplara sahip (O, S, N gibi) moleküller ile n-alkil zincirler kolaylıkla bağlanabilirler. Kimyasal bağlanmada; yüzeye bağlanacak moleküller ile metal yüzeyler arasındaki etkileşim oldukça kuvvetli ve kararlıdır. Bir kendiliğinden toplanan tek tabaka sistemi için son fonksiyonel grup, yüzeyin genel hidrofobik yapısını, tutma karakterini ve reaktiflik özelliğini etkilediğinden oldukça önemlidir.

Kendiliğinden toplanan tekli tabaka filmlerinin yapısal olarak üç farklı kimyasal bölgesi vardır. Bunlar baş, zincir ve kuyruk gruptur (Şekil 2.11). Baş grup, molekülün fonksiyonel grubudur ve film-substrat ara yüzeyini oluşturur. Kuyruk grup, film ucu ve çevreyle ara yüzeyi oluşturur. Zincir ise filmin diğer moleküller ile olan etkileşimlerini sağlar ve baş-kuyruk yapısının arasında yer alır.



**Şekil 2.11.** SAM filminin yapısı

Kendiliğinden toplanan tekli tabakalar için çeşitli uygulama alanları mevcuttur. Bazı örnekler şunlardır:

- Enzimlerin yüzeylere seçici bağlanması,
- Moleküler tanıma,
- Korozyon engelleme,
- Organik materyallerin metalleşmesi,
- Sıvı kristallerin hizalanması,
- Moleküler kristal büyümesi,
- Mikrometre veya nanometre boyutunda desenli yüzeyler,
- pH'a duyarlı aygıtlar,
- Yüzeydeki biyomolekül immobilizasyonu
- İletken moleküler teller ve foto dirençler,
- Model substratlar olarak kullanımı
- Biyomembran uygulaması (Kaymak, 2010).

### **2.3.3 Kendiliğinden toplanan tekli tabakaların sınıflandırılması**

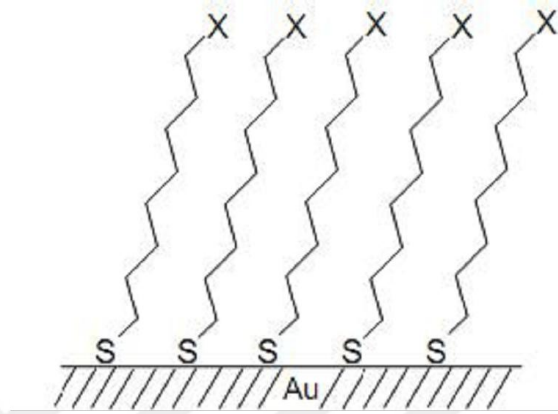
Kendiliğinden toplanan tekli tabaka sistemleri substrat ve bağlanan maddenin genel kimyasal grubuna göre sınıflandırılmaktadır. Kendiliğinden toplanan tekli tabaka sistemlerinin üç genel tipi vardır. Bunlar:

- a) Metal üzerine organosülfür
- b) Oksidler üzerine organosilikon
- c) Oksidler üzerine organooksiasitler (Schwartz, 2001; Ulman, 1996).

#### **a) Metal üzerine organosülfür**

Sülfür bileşenleri geçiş metalleri ile güçlü bir etkileşim gösterdiği için organosülfür bileşenlerinin kendiliğinden toplanan tekli tabakaları en çok Au, Ag, Hg, Pt, ve Fe metalleri üzerinde gerçekleştirilmiştir. Bunlardan Au üzerine alkantiyol tekli tabakaları en yaygın olanıdır. Bu sistemlere büyük ilgi olmasının nedenleri vakumda buharlaştırmayla Au film hazırlamanın kolaylığı, Au üzerine alkan tiyolların iyi tanımlanan sırada olması ve film hazırlamadan önce inert Au yüzeyi hazırlama

kolaylıdır. Alkantiyol tekli tabakaları  $\mu\text{M}$ 'dan  $\text{mM}$ 'a değişen tiyol konsantrasyonları ile etanol çözeltilisinden depolanmıştır. Au yüzeyine tiyol baş grubunun bağlanması Au-S arasında çok güçlü bir bağ oluşması ile gerçekleşmektedir. Yüksek bağlanma gücü, desorpsiyonun çok düşük hızda olduğunu ve çok kararlı kendiliğinden toplanan tekli tabaka filmleri oluştuğunu göstermektedir.

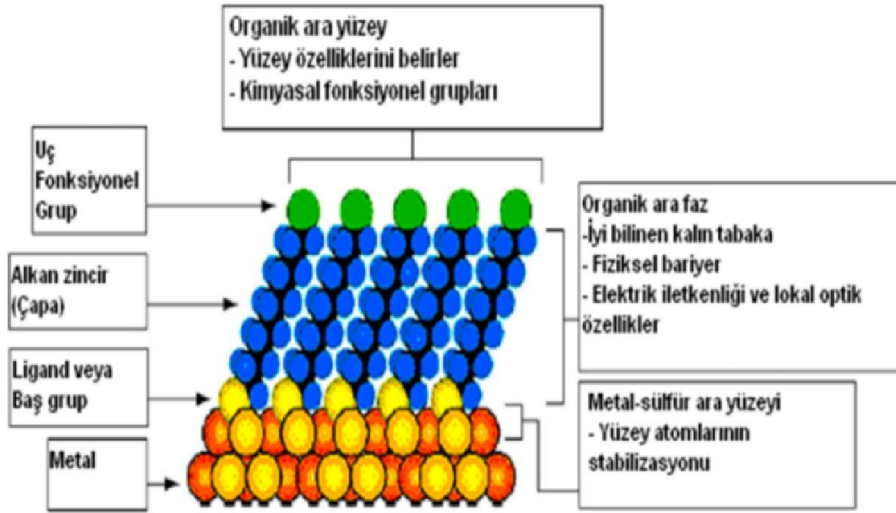


**Şekil 2.12.** Alkantiyolün altın üzerine tekli tabaka oluşumu

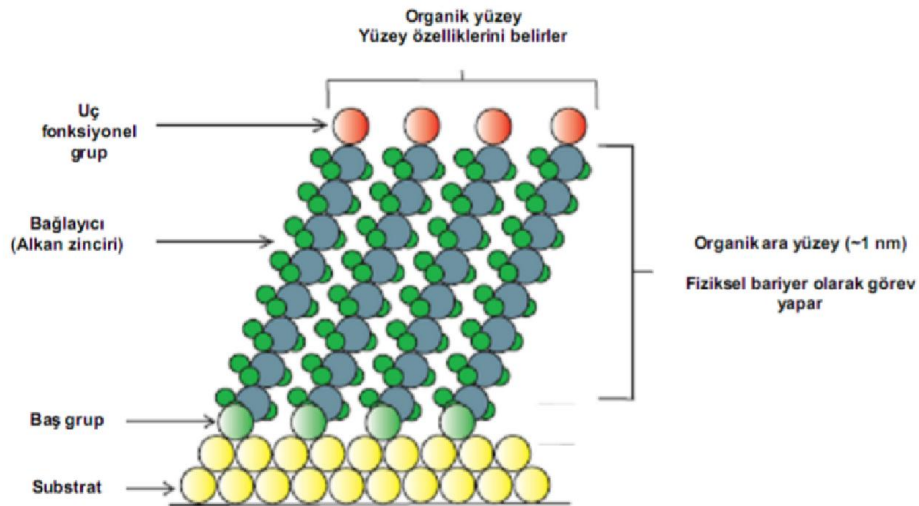
Tiyol molekülleri yoğun bir tekli tabaka oluşturarak, kolaylıkla çözeltiliden, altın üzerine adsorbe olurlar. Bu tekli tabaka yüzeyden dışarıya uzanan bir kuyruk grubuna sahiptir. Farklı kuyruk gruplarına sahip tiyol molekülleri kullanılarak sınırlı sayıda kimyasal yüzey fonksiyonelliği elde edilebilir. Bu yüzden genellikle monolayer oluşumundan sonra belli kimyasal reaksiyonlar ile kuyruk grupları fonksiyonelleştirilir. Belli fonksiyonelleştirici gruplar:  $-\text{CH}_3$ ;  $-\text{OH}$ ;  $-\text{COOH}$ ;  $-(\text{C}=\text{O})\text{OCH}_3$ ;  $-\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_3$ ;  $-\text{OSO}_3\text{H}$  şeklinde verilebilir.

SAM, tiyolat veya sülfür moleküllerinin tiyol kimyasını kullanarak geniş aralıktaki bir metal yüzeyinde ( örneğin altın, gümüş, bakır, platin ve nikel) kendiliğinden bir oluşum gerçekleştirmesini kapsar. Silan moleküllerinin hidroksil terminalli yüzeylerde ( örneğin  $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ITO}$ ,  $\text{PtO}$ ,  $\text{TiO}_2$  ve  $\text{ZrO}_2$ ) veya siloksi bağlarının, organik asit veya bifonksiyonel amfifillerinin çok sayıda metal ve metal oksit yüzey üzerinde ve diğer moleküllerin veya bileşiklerin metal yüzeyler üzerinde tabakalar oluşturmasını içerir. Çeşitli moleküller ve bileşikler adsorbat ile metal arasındaki fiziksel veya kimyasal ilişkiler yoluyla SAM oluşturmak amacıyla metal elektrot yüzeyine tutunur (Schwartz, 2001; Ulman, 1996).



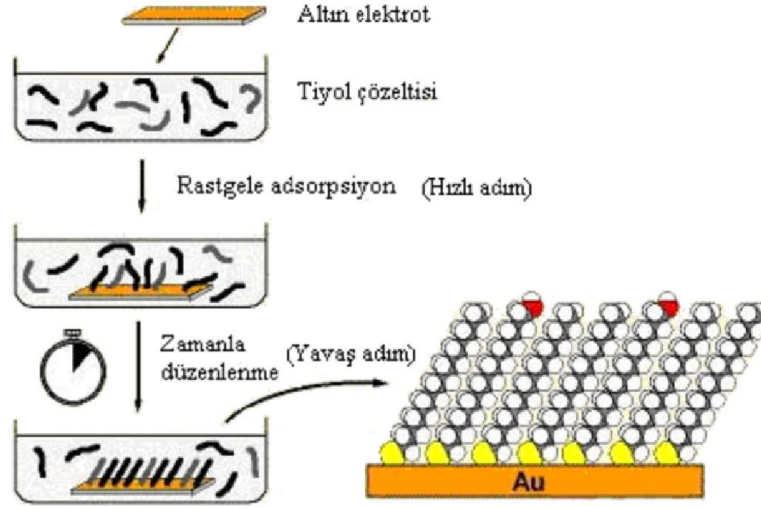


**Şekil 2.13.** Altın yüzeyde ideal ve tek kristal yapıda alkan tiyollerle oluşturulan SAM tabakasının şematik gösterimi



**Şekil 2.14.** İdeal tek kristal SAM'ın şematik diyagramı

Metal yüzeyler üzerinde organosülfür adsorpsiyon kinetik çalışmaları bir kaç dakikada gerçekleşen çok hızlı adım ve en az bir kaç saat süren yavaş adım olmak üzere iki farklı adsorpsiyon kinetiği göstermiştir (Şekil 2.15). Başlangıç adımı tiyol konsantrasyonuna bağlı olarak difüzyon kontrollü Langmuir adsorpsiyonu ile gerçekleşir. Metal yüzey ile tiyol baş grubunun kovalent fakat birazda polar etkileşmesi ile meydana gelen bu ilk adımın aktivasyon enerjisi, adsorplanan sülfürün elektron yoğunluğuna bağlıdır. Başlangıç tek tabakası oluştuğundan sonra tabaka hala kusurlar içerir ve tamamen düzenli değildir.



Şekil 2.15. Kendi kendine biriken tek tabakaların (SAM) oluşumu

"Yüzey kristalizasyonu" olarak isimlendirilen ikinci adımda, zamanla (saatler veya günler) tabaka zincirler arası etkileşimi içeren bir enerji minimizasyonuna doğru ilerleyecek ve hem kararlı hem de düzenli hale ulaşacaktır. Böylece tek tabaka yapısı tek tabaka/substrat ara yüzeyindeki bağlanma ve tek tabaka içerisindeki etkileşmelerin bir sonucu olarak meydana gelir (Schwartz, 2001; Ulman, 1996).

#### b) Oksit yüzeyleri üzerine organosilikon

Kendiliğinden toplanan tekli tabaka sisteminin bir diğer türü, oksit yüzeyleri üzerine organosilikon moleküllerinin bağlanmasıdır. Organosilikon bileşenli kemisorpsiyon için hidroksillenmiş bir yüzey gerekir. Hidroksillenen oksit yüzeyleri, üzerine kendiliğinden toplanan tekli tabaka filmleri oluşturmak için kullanılabilir.

Alkilaminosilanlar, alkiltriklorosilanlar, alkilalkoksi silanların kendiliğinden toplanan tekli tabakaları cam, kuartz,  $Al_2O_3$ , mika, silika jel oksitleri içeren çoğu oksit yüzeyleri üzerine oluşturulmuştur. Film oluşumu bir hidroksil yerinde yüzeye organosilan türlerinin kemisorpsiyonu ile başlar. Hidroksil yerleri bittikten sonra film oluşumu yüzey difüzyonu ve fiziksel sorpsiyon boyunca ilerler. Film oluşumu tamamlandıktan sonra, kimyasal olarak bağlanmayan fiziksel olarak sorplanan türler yüzey üzerine Si-O-Si oluşturmak için çapraz bağlanır. Oksit yüzeyleri üzerine oluşturulan organosilan tekli tabaka sistemleri sulu ortamlarda kararsızdır (Schwartz, 2001; Ulman, 1996).

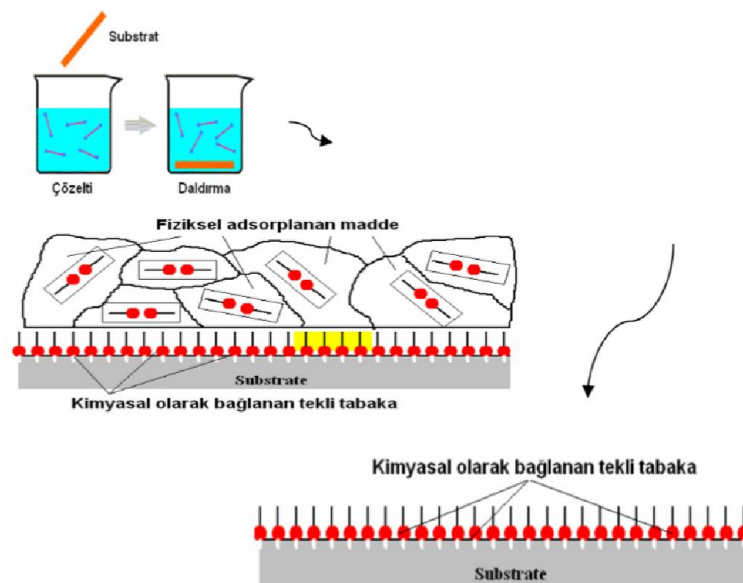


### 2.3.4 Kendiliğinden toplanan tekli tabakanın hazırlanması

Çok sayıda farklı çözücüler düşük tiyol konsantrasyonunda SAM hazırlanması için kullanılabilir. Fakat tek tabakanın son kompozisyonu farklı tiyollerin göreceli çözünürlüklerine bağlı olduğundan, karışım halinde tiyol çözeltileri kullanıldığı zaman daha dikkatli olmak zorunluluğu vardır.

Ortak olarak kullanılan en önemli çözücü etanoludur. Eğer SAM tabakası UHV (ultra yüksek vakum) içinde kullanılacaksa çözücü içindeki su içeriğinin minimize edilmesi akıllıca olur; bu durum SAM yapısında suyun birleştirilmesini sınırlar, UHV deneylerinde gaz gidermeyi azaltır ve tekrarlanabilirliği artırır.

Alkan tiyoller ile SAM hazırlanması basit bir süreçtir. Altın kaplı substrat etanolde hazırlanmış alkan tiyol seyreltik çözeltisine daldırılır ve tek tabaka 1 ile 24 saat arasındaki periyotta substrat yüzeyinde moleküllerin kendiliğinden adsorplanması ile oluşur. Karışık tek tabaka birkaç dakika içinde oluşur ve bu süre zarfında sonuçta oluşacak tabaka kalınlığının %80-90'ı tamamlanır. Bundan sonraki uzun saatlerde ise Van der Waals kuvvetleri karbon zincir üzerinde alkan tiyollerin uzun zincirlerinin iyi düzenlenmiş kristalin tabaka için paketlenmesini sağlar. Bu süreç içinde kirleticiler yer değiştirir, çözücü tek tabakadan uzaklaştırılır ve alkan tiyollerin yanal difüzyonları ile paketlenme artırılarak bozulmalar azalır (Yorgancı, 2009).



Şekil 2.18. Kendiliğinden toplanan tekli tabakaların (SAM) hazırlanması

### **2.3.5 SAM yapısını ve oluşum kinetiğini etkileyen parametreler**

Metal elektrot yüzeyinde SAM tabakasının yapısı ve özellikleri, metal elektrotun ön hazırlık aşamasından ve SAM'ın oluşturulması süresince deney koşullarından örneğin; immobilizasyon tekniğinden, konsantrasyondan, molekül bileşiminden veya elektrolit çözeltiliden, kendiliğinden oluşum sıcaklığından vb. faktörlerden etkilenir.

#### **a) Elektrotun Ön Hazırlığı**

Metal elektrot substratının özellikleri, özellikle yüzey topografisi veya pürüzlüğü, kendiliğinden oluşum yönteminde ve oluşan tek tabakanın özellikleri üzerinde etkilidir. Metal elektrotun modifikasyondan önce gerçekleşen yüzey ön hazırlığı ile temiz ve aktif bir yüzey elde edilir. Bu ön hazırlık, metal yüzeyin fiziksel, kimyasal ve elektrokimyasal olarak temizlenmesidir (Chen ve Li, 2006).

Substratın temizliği ve kristalize yapısı genellikle iğne deliği şeklindeki boşlukların dağılımının nicel olarak hesaplanmasıyla belirlenen tabaka yoğunluğu üzerinde kritik bir rol üstlenir (Chaki ve Vijayamohanan, 2002).

#### **b) İmmobilizasyon Tekniği**

Elektrot yüzeyine SAM yapıların immobilizasyonu genelde elektrotun adsorblanacak maddenin çözeltisine 24 saat ve üzerinde daldırılmasıyla gerçekleştirilir. Bu daldırılma süreci boyunca, elektrot yüzeyine SAM yapılarının adsorpsiyon kinetiği genellikle iki adımla tarif edilir. Başlangıçta film tabaka oluşumunun %80–90 lık kısmı genellikle birkaç dakika içinde hızlı bir şekilde gerçekleşir, bunun devamında ise daha yavaş bir süreç başlar ve 10 ile 20 saat arasında hem kalınlık hem de yüzeyin kuruması denge değerine ulaşır. Bu nedenle, genellikle elektrotların SAM çözeltiler içindeki daldırılma süresi 24 saatten daha fazla olarak ayarlanır, daha uzun zaman dilimi daha yüksek kalitede SAM yapıların oluşmasını ve yüzeyin mümkün olduğunca SAM ile kaplanmasını sağlar ve bu daldırılma süresinin uzunluğu daha çok kullanılan SAM çözeltilisine bağlıdır. Daldırma yöntemi, hızlı ve kolay bir kendiliğinden oluşan immobilizasyon sağlar. Ayrıca bu yöntem yapıda boşluk ve bozunmalara izin vermez, sıkı bir paketlenme oluşmasını sağlar (Chen ve Li, 2006).

### c) Yüzey aktif maddeler (sümfaktanlar)

Metal elektrot üzerinde SAM yapıların elektrokimyası onların kendiliğinden oluşum çevreleri ile ilişkilidir. Alkan tiyollerin metal elektrot yüzeyinde kendiliğinden oluşumları sırasında ortamda suyun bulunması akımın düşmesine ve indirgenme potansiyelinin kaymasına neden olur. Ne zamanki farklı yüzey aktif maddeler elektrolit çözeltisi içinde bulunursa, bu durum farklı yollardan metal elektrot üzerindeki tiyol-SAM yapısındaki elektron transfer verimini ve bariyer özelliklerini düzenlemeyi sağlar (Chen ve Li, 2006).

### d) Çözücü

Pratik olarak çözücünün seçiminde çözünürlük özelliği en önemli faktördür. Bir diğer nokta ise tercih edilen çözücünün iki boyutlu tek tabaka yapısına katılma eğilimi göstermemesidir.

Bu hususlar dikkate alındığında, pahalı olmaması, yüksek saflıkta bulunabilmesi ve düşük toksititeye sahip olması etanolü SAM'lerin hazırlanması için çok genel kullanılan bir çözücü yapmıştır. Bunun yanısıra toluen, DMF (dimetilformamid), THF (tetrahidrofüran) ve hekzan da tiyollerin birikmesi için kullanılabilir.

Çözücü-substrat ve çözücü-adsorbat etkileşmelerinin bir kombinasyonu olarak ortaya çıkan çözücü seçiminin, birikme mekanizması ve oluşum kinetiği üzerine etkisi kompleks ve tam olarak anlaşılmasına rağmen; alkantiyol SAM'lerinin oluşum hızının polar olmayan çözücülerde etanolden daha hızlı olduğu bulunmuştur. Ancak oluşan SAM'lerin kontak açısı ölçümleri ve elektrokimyasal analiz sonuçları artan hıza karşın polar olmayan çözücülerde oluşan SAM'lerin etanolde hazırlanan SAM'lere kıyasla daha düzensiz olduğunu da göstermektedir.

Çözücü seçiminin kinetik oluşum ve kendiliğinden oluşum mekanizması üzerindeki etkileri karışık ve çok iyi anlaşılabilmiş bir konu değildir. Yapılan bir takım araştırmalara göre adsorplanan çözücünün, tek tabakanın oluşumundaki etkisi mantıklıdır ki bu da SAM yapısının doğasındaki davranışı, geçirgenliğine etkisi, hidrofobik karakteri ve diğer ara yüzeyle ilgili özelliklerini belirler. Çözücü-substrat

ilişkisi çözültiden tiyol grupların adsorplanma hızını etkiler, çünkü çözücü moleküllerin yüzey de önceden bulunan yapılar ile yer değiştirmesi ve tiyol gruplarının adsorplanması gerekmektedir. Eğer tek tabaka çözülti ara yüzeyinde herhangi bir spesifik etkileşim varsa, tek tabakanın içerdiği hidrofilik fonksiyonel gruplar çözülti içindeki iyonların elektrot yüzeyine nüfuz etmesini sağlar. SAM yapılar –COOH ve –NH<sub>2</sub> fonksiyonel grupları içerir ki bu gruplar da biyosensör üretimi için hizmet vermekte ve elektrokimyasal duyar uygulamalarda geniş bir kullanım alanına sahip olmaktadır. Bu yüzden bu grupların çözülti içindeki türler tarafından bloke edilmemesi gerekir (Behera ve Raj, 2007).

#### **e) Sıcaklık**

Metal elektrot yüzeyindeki SAM yapısının elektrokimyasal ve yapısal özelliklerini etkileyen bir diğer faktör ise sıcaklıktır. SAM yapıların içerdiği kimyasal fonksiyonel gruplar karmaşık etkileşimler sergilemektedir. Bu karmaşık etkileşimler; elektrostatik itme, sıkı paketlenmiş bir yapıda sterik etkileşimler, hidrojen bağlarının stabilizasyonudur ve bu etkileşimler büyük oranda sıcaklıktan etkilenir. Böylece SAM tabakasının elektrokimyasal özellikleri sıcaklığın etkisi ile değişir.

Örneğin redoks elektrolit ve SAM arasındaki direnç ve elektron transfer hızı, sıcaklığın azalması ile azalır. Bazı araştırmacılar çok düşük sıcaklıklarda altın, gümüş veya süper iletken elektrot yüzeylerinde kendiliğinden oluşan elektro aktif alkan tiyollerin elektrokimyasal kinetiklerini incelemiştir.

Bu çalışmalardan anlaşılan şudur ki; sıcaklığın uzun süre yeterli düzeyde düşük tutulduğu durumlarda alkan tiyol tek tabakası elektrot yüzeyinde çok stabildir ve yapının heterojen elektron transfer kinetiği sıcaklığa güçlü bir şekilde bağlıdır (Chen ve Li, 2006; Subramanian ve Sampath, 2007).

#### **f) Adsorbanın yapısı, saflığı ve zincir uzunluğu**

Tek tabakanın birikme hızı baş grupların yapısına bağlıdır. Yapılan çalışmalarla, disulfitlerin tiyollerden daha yavaş bir birikme kinetiğine sahip olduğu belirlenmiştir.

Zincir uzunluğu da diğer bir önemli parametredir. Altın üzerinde alkantiyol tek tabakalarının oluşum kinetiği üzerine zincir uzunluğunun etkisi araştırıldığında ise daha uzun alkil zincirleri için kinetiğin daha hızlı olduğu bulunmuştur. Ayrıca bu sistemlerde düzenlenme derecesi çoğunlukla alkil zincir uzunluğuna bağlıdır. Kısa alkil zincirlerine (10 karbondan daha az) sahip moleküller kullanılarak hazırlanan SAM'lerin bir dereceye kadar düzensiz olma eğiliminde olduğu belirlenmiştir. Bunun nedeni ise iyi düzenlenmiş tek tabakalar oluşturmak için gerekli olan zincirler arası Van der Waals etkileşmelerinin daha az etkin olmasıyla açıklanmıştır. Bu sınırlamalar uzun alkil zincirler kullanıldığında da ortaya çıkmasına rağmen, fonksiyonel uzun zincir hidrokarbon SAM'larının oldukça düzenli yapılar oluşturduğu bilinmektedir.

Aynı kinetik davranış fenil gibi aromatik fonksiyonel uç gruplar içeren alkantiyoller için araştırıldığında kinetiğin moleküldeki alkil karbonlarının toplam sayısının bir fonksiyonu olmasının yanı sıra zincirdeki fenil halkasının pozisyonuna bağlı olduğu belirtilmiştir. Ayrıca fenil grubu tiyol grubuna ne kadar yakınsa kinetiğin daha hızlı gerçekteştiği ifade edilmektedir.

Kristal elde etmek için zincir uzunluğunun kontrolü ile yoğun tek tabaka elde edilir. Fenil ve bifenil sistemler  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri yoluyla iyi paketlenme gösterirler, fakat uzun alkantiyol zincirlerden daha az stabildirler. Altın üzerinde bu tip bir SAM asidik çözelti içinde -400 ile +1400 mV arasındaki potansiyel pencerede doymuş kalomel referans elektrota (SCE) karşı oldukça stabildir ve bu durum elektrokimyasal ölçümlerde oldukça önemlidir (Chaki ve Vijayamohan, 2002).

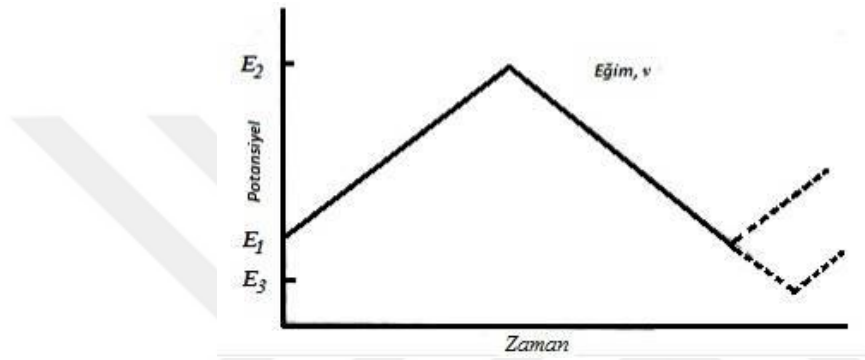
## **2.4 Yüzey Analiz Yöntemleri**

### **2.4.1 Dönüşümlü voltametri (CV)**

Elektrokimyasal teknikler içinde en yaygın kullanılan dönüşümlü voltametri yöntemidir. Bu teknikte potansiyel, zamanla doğrusal olarak değiştirilir. Potansiyelin zaman ile değişmesi tarama hızı olarak adlandırılır. Uygulanan potansiyelin zamanla değişim grafiği Şekil 2.19'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 ulaşıktan 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 tercih edilir.



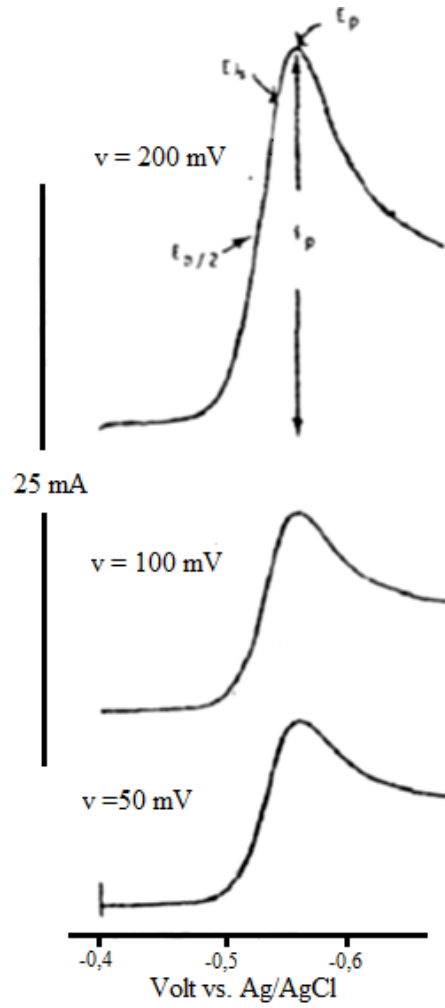
**Şekil 2.19.** Doğrusal taramalı ve dönüşümlü voltametri tekniklerinde potansiyel taramasının zamanla değişimi

Elektrota hızlı bir potansiyel taraması uygulandığında potansiyel, standart indirgenme potansiyeli değerine yaklaştığında madde indirgenmeye başlar. Elektrot negatif potansiyelle doğru taranırsa, 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 2.20). CV'de elde edilen pik akımının büyüklüğü elektroaktif maddenin derişimi, aktarılan elektron sayısı, elektrot yüzey alanı ve difüzyon katsayısı ile değişir.

Dönüşümlü voltamogramların ayrıntılı incelenmesiyle; elektrokimyasal açıdan tersinir olup olmadığını, bir sistemin hangi potansiyellerde ve kaç adımda indirgenip yükseltgendiğini, oluşan ürünlerin kararlılığını, elektrot tepkimesine giren maddelerin

veya ürünlerin elektrot yüzeyine tutunup tutunmadıklarını, elektrot tepkimesini izleyen bir çözelti tepkimesinin olup olmadığını anlamak mümkün olmaktadır (Arslan, 2014).

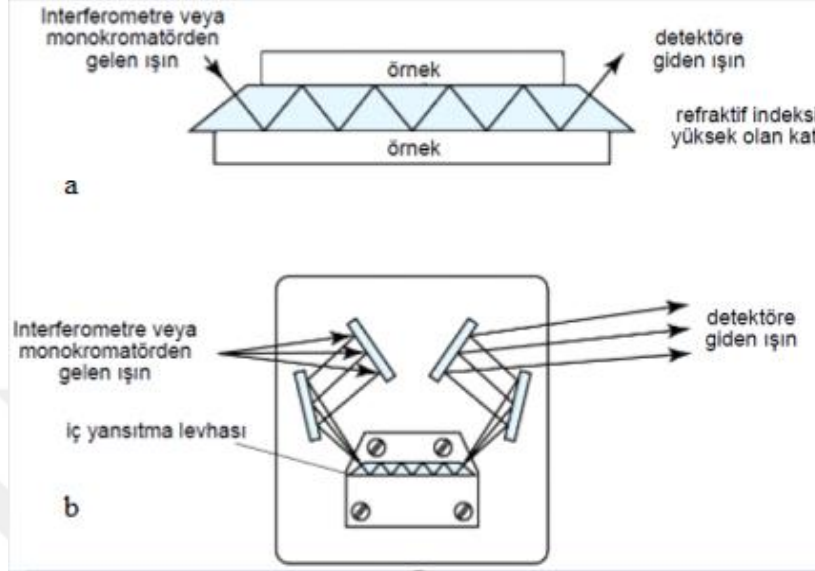


**Şekil 2.20.** Doğrusal taramalı voltametri de akım-potansiyel eğrileri ve akımın tarama hızıyla değişimi

#### 2.4.2 Azaltılmış toplam yansımaya spektrometresi (ATR)

Bir ışın demeti çok yoğun bir ortamdan az yoğun bir ortama geçtiği zaman yansımaya olur; kritik bir açıyla yansımaya sonlanır. Işının yansımadan evvel az yoğun ortama bir miktar girdiği ve daha sonra yansıdığı kuramsal ve deneysel olarak tespit edilmiştir. Işının girdiği derinlik bir dalga boyunun kesirlerinden bir kaç dalga boyu kadar olabilir ve iki maddenin kırılma indekslerine, ışının dalga boyuna ve gelen ışının yüzeye yaptığı açıya göre değişir. Az yoğun ortam ışın absorblama özelliği gösteriyorsa gelen ışını zayıflatarak gönderir. Bu olay azaltılmış toplam yansımaya (ATR) olarak bilinir. Şekil 2.21 (a)'da, numune, 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 ulaşınca kadar çok defa yansımaları sağlanır. Her yansımada ışın absorblanır ve zayıflar.



**Şekil 2.21.** Zayıflatılmış toplam yansıtma cihazı, yansıtma plakasına monte edilmiş bir örnek (a) ve iç yansıtma adaptörü (b)

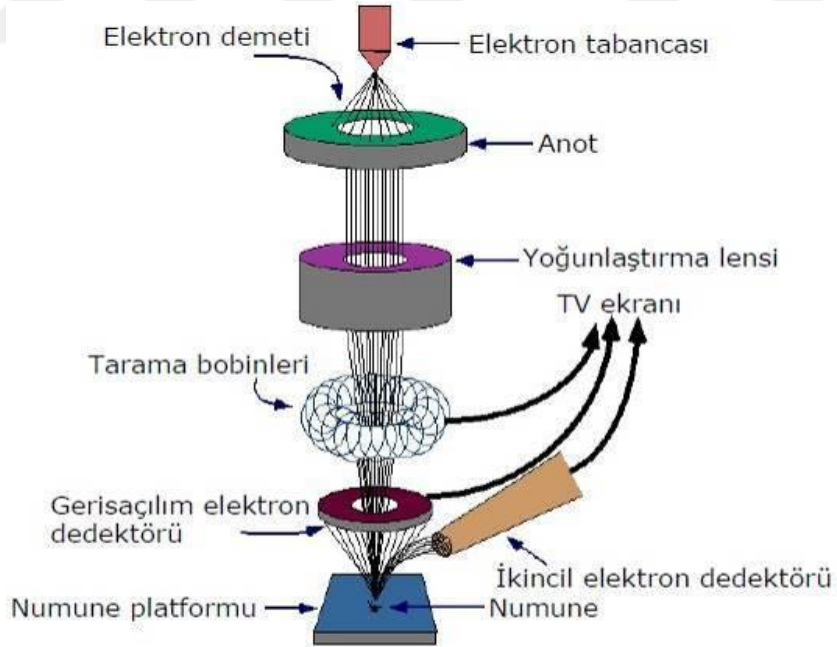
Şekil 2.21 (b), iç yansıtma ölçmelerinin yapılmasını sağlayan bir adaptörün optik diyagramıdır; sistem kızıl ötesi spektrometrelerin çoğunda hücre bölmesine yerleştirilebilecek şekilde dizayn edilmiştir. Gelen ışının açısı  $30^\circ$ ,  $45^\circ$  veya  $60^\circ$  olabilir. Bu maksatla kullanılabilen sıvı hücreleri de bulunur. İç yansıtma spektrumları, normal absorpsiyon spektrumlarına kısmen benzerler, ancak tamamen aynı değildirler. Benzer pikler elde edildiğinde, piklerin bağıl şiddetleri farklı olur. Absorbanslar gelen ışının açısına bağlıdır, ama numunenin kalınlığına bağlı değildir; çünkü ışın numunenin ancak bir kaç mikrometrelik bir kısmına girişim yapabilir. İç yansıtmalı spektroskopi kauçuklar, polimerler ve diğer katı maddelere uygulanabilir. Bu metotla alınan spektrumlar yabancı pikleri içermezler (Arslan, 2014).

### 2.4.3 Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)

Taramalı elektron mikroskopisinde, katı örnek yüzeyi raster düzeninde yüksek enerjili bir elektron demetiyle taranır. Bu metotta yüzeyden farklı çeşit sinyaller oluşturulur. Bunlar geri saçılmış elektronlar, Auger elektronları, ikincil elektronlar, değişik enerjili

diğer fotonlar ve X-ışını floresans fotonlarıdır. Tüm bu sinyaller yüzey çalışmalarında kullanılmıştır ancak 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 amacıyla vakum ortamında oluşturulan ve aynı ortamda elektromanyetik lenslerle inceltilecek elektron demeti ile irdelenecek malzemeyi tahlil etme olanağı sunar. SEM numune hücresi, optik kolon ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç kısımdan oluşmaktadır (Şekil 2.22).

Optik kolonda; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, ince elektron demeti elde etmek için yoğunlaştırma lensi, elektronları örneğe doğru hızlandırmak amacıyla yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, elektron demetinin örnek yüzeyini taraması amacıyla tarama bobinleri, demeti örnek üzerinde odaklamak amacıyla objektif merceği ve merceğe bağlı çeşitli çapta donanımlar bulunmaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya örnek üzerine odaklamaktadır.



Şekil 2.22. SEM cihazının şematik diyagramı

Tüm optik kolon ve örnek  $10^{-4}$  Pa gibi düşük bir basınçta tutulmaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile örnek girişimi neticesinde oluşan farklı elektron ve ışınları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve örnek yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla eş anlı tarayan manyetik bobinler yer almaktadır (Ünak, 2015).

#### 2.4.4 Enerji dağılım X-ışını spektroskopisi (EDX)

Yığının elementel kompozisyonunu anlamak için madde elektron ışınıyla bombardıman edilirken yüzeyden yayılan x-ışınlarının ölçülmesi prensibine dayanır.  $1\mu\text{m}$ 'den daha küçük film tabakaları bile analiz edilebilir. Kimyasal yapı karakterizasyonu için kullanılır (Ultav, 2014).

Enerji dağılım x-ışını spektroskopisi (EDX) yöntemi ile numune yüzeyinde nitel ve nicel analiz yapılmaktadır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile birleştirilmiş bir sistemdir.

SEM'de yollanan elektronlar, örnek ile etkileşime girer ve bir takım saçılmalara uğrar. Bu saçılmalar şematik olarak Şekil 2.23'da gösterilmiştir. EDX yönteminde saçılmalar sonucu oluşan X-ışını emisyonu ölçülür. Malzeme yüzeyindeki atom çeşidine göre X-ışını emisyonunun enerjisi veya dalga boyu değişiklik gösterir.

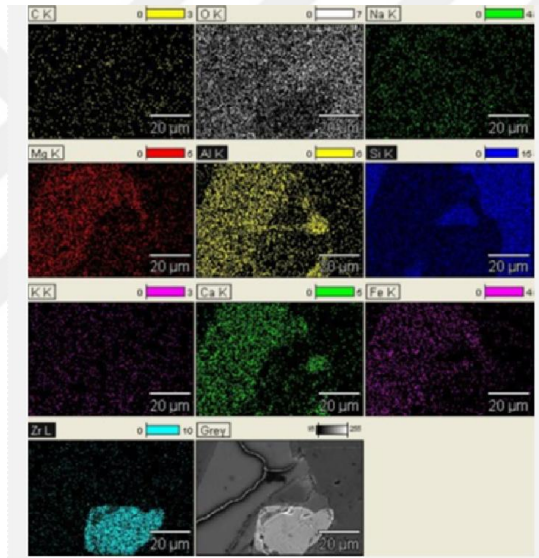


Şekil 2.23. SEM'de gelen elektron demeti ile numunenin etkileşimi

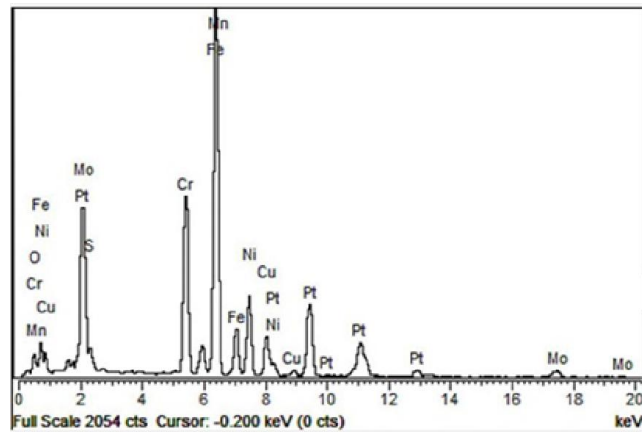
Bir örnek üzerinde elementel bileşimi tespit etmek için kullanılan bir metottur. Taramalı elektron mikroskobu ile beraber kullanılan bir tekniktir. Örnek üzerine

taramalı elektron demeti gönderilerek analiz yapılır.

Örnek yüzeyine çarptırılan yüksek enerjili elektronlar örnekten elektron koparır. Kopan elektronlar iç yörüngelerden kopmuşsa atomik kararlılığı sağlamak için dış yörünge elektronları bu boşluklara sıçrama yaparlar. Daha yüksek enerjiye sahip dış yörünge elektronu fazla enerjisini ışıma yaparak kaybeder. Bu kaybedilen enerji de X-ışını olarak tanımlanır. Yayımlanan X-ışınının spesifik özelliği, yapının element atomunu içerdiğini ve hangi enerji kabuğundan yayımlandığıyla alakalı veriler sağlar. Ortaya çıkan X-ışınları elektronik alıcılar tarafından tespit edilirler. Elde edilen veriler bilgisayar monitöründe pikler oluşturur ve böylece elementel analiz yapılmış olur. Elementlerin yaptıkları pikler altlarındaki alanlarla orantılıdır (Ünak, 2015).



Şekil 2.24. Elementler için X-ışını dağılım haritası



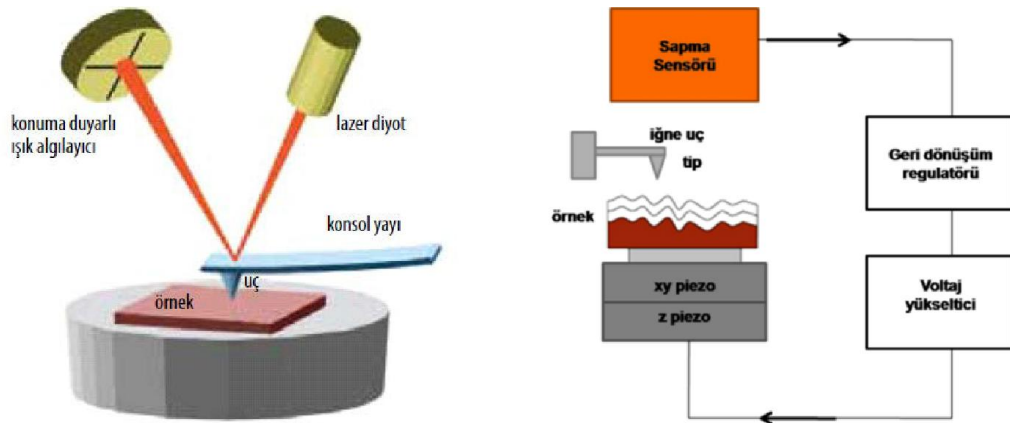
Şekil 2.25. EDX analizinden bir spektrum görüntüsü

## 2.4.5 Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

Atomik kuvvet mikroskobu, 1985’de Bining, Calvin Quate ve Cristopher Gerber tarafından icat edilmiştir. Optik ve elektron mikroskoplarına kıyasla AFM’de örnek yüzeyin topografik görüntüsü çok hassas çözünürlükte elde edilebilir. AFM, numune yüzeyini angström mertebesinde 100 mikrona kadar ölçebilen bir metottur. Çok hassas bir iğnenin yüzeyi taraması ile atomik seviyedeki kuvvetler de nanonewton hassasiyetinde ölçülebilir.

AFM’den elektronik, biyoloji, telekomünikasyon, kimya, uzay-havacılık, otomotiv ve enerji endüstrisi dallarında yüzey işleme ve malzeme sorunlarının çözülmesinde yararlanılmaktadır. Gelişen teknoloji için çok tercih edilen bir araçtır.

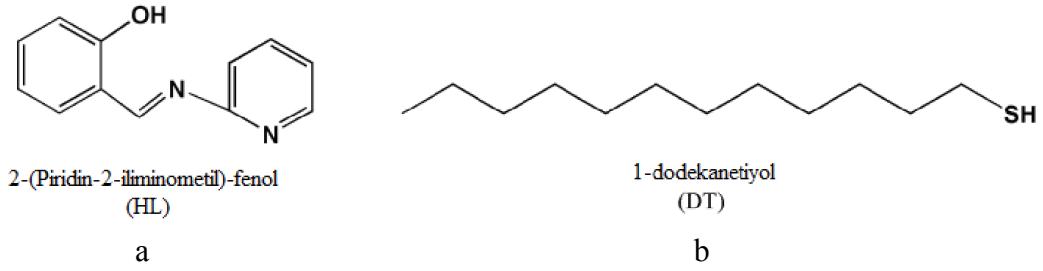
AFM’nin çalışma prensibi Şekil 2.26’da gösterilmiştir. Birkaç mikrometre uzunluğundaki keskin bir uç iğne (cantilever) denilen bir yayın ucuna tutturulmuştur. Burada uç ve numune arasındaki etkileşim iğnenin sapsmasına sebep olmaktadır. Tarama sırasında uçta oluşan bu kuvvet, ucun aşağı ve yukarı hareketi ile sabit tutularak iğnedeki sapsmalar ölçülür ve topografik görüntü ortaya çıkar (Demirel, 2009).



Şekil 2.26. AFM cihazının şematik diyagramı

## 2.5 Literatür Özeti

Li vd. yapmış oldukları çalışmada; kendiliğinden toplanan tek katman karışımını ( $SAM_{mix}$ ) bakır yüzeyinde 2-(Piridin-2-iliminometil)-fenol (HL) ve 1-dodekantiyol (DT) moleküllerinden oluşturmuşlardır.

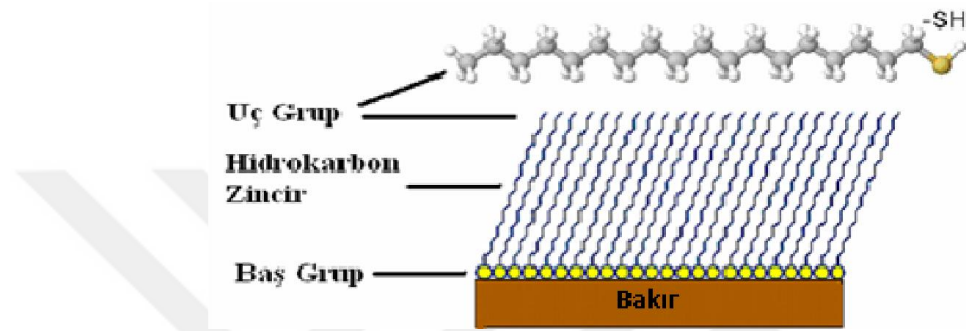


Şekil 2.27. HL (a) ve DT (b) moleküllerinin yapısı

0,1 M NaCl çözeltisi içinde  $SAM_{mix}$ 'in inhibisyon etkisini taramalı elektrokimyasal mikroskop (SECM), AC impedans spektroskopisi, polarizasyon eğrileri ve SEM ile belirlemişlerdir.  $R_p$  değerlerini sırasıyla çıplak bakır elektrota  $3318 \text{ ohm.cm}^2$  iken 60 dakika HL'de  $7835 \text{ ohm.cm}^2$ , 30 dakika DT + 30 dakika HL'de  $24700 \text{ ohm.cm}^2$ , 60 dakika DT'de  $25283 \text{ ohm.cm}^2$ , 30 dakika HL + 30 dakika DT'de  $62367 \text{ ohm.cm}^2$  bulmuşlardır. Sonuçlar, uygun sıra içinde iki organik maddeden oluşan yoğun ve kararlı  $SAM_{mix}$ 'in geliştiğini ve inhibisyon veriminin (%  $\eta$ ) önemli derecede arttığını göstermiştir. DT ve HL moleküllerinin saf etanol çözeltisi içindeki yeniden düzenlenmesi ve yarışmalı adsorpsiyonu toplanma prosesi boyunca  $SAM_{DT/HL}$ 'nin  $SAM_{DT}$ 'den daha düşük inhibisyon verimine neden olmuştur.  $SAM_{HL/DT}$ 'nin için inhibisyon etkinliği % 95 olmuştur.  $SAM_{mix}$ 'in kalitesi üzerinde büyük bir öneme sahip olan sıralı toplanma gösteren  $SAM_{HL/DT}$ ,  $SAM_{DT/HL}$ 'den daha yüksek yoğunluk ve kararlılık göstermiştir. DT molekülleri ile doldurma hatasız bir film oluşumunda rol oynamış böylece bakır yüzeyine klorür iyonlarının saldırısını engellemiş ve inhibisyon etkinliğini önemli derecede geliştirmiştir. SECM, geleneksel tekniklerin tersine  $SAM_{mix}$  üzerindeki oluşum ve çukurların yayılımına ilişkin anlık ve geçici ayrıntıları (yerel yoğunluk ve kararlılık gibi) belirlemede kullanılmıştır. Deneysel sonuçlara dayanan  $SAM_{mix}$ 'in olası yapıları önerilmiştir (Li vd., 2014).



Hosseinpour yapmış olduğu çalışmada; alkantiyol ve alkanselenol (ayrıca sırasıyla alkiltiyol ve alkilselenol olarak ifade edilmiş) kaplı bakırın ultra-yavaş oksidasyonu kızılötesi yansıma absorpsiyon spektroskopisi (IRAS), titreşim frekansı toplamı spektroskopisi (VSFS) metotlarının yanı sıra yayılım ile kuvars kristal mikroterazi (QCM-D) ve gürültü güç spektrumu (NPS) içeren multi-analitiksel yaklaşım yoluyla nitel ve nicel olarak incelenmiştir. Bir alkantiyol molekülü ve bir bakır substratı üzerindeki düzenli bir SAM'ın şematik olarak gösterimi Şekil 2.28'de verilmiştir.



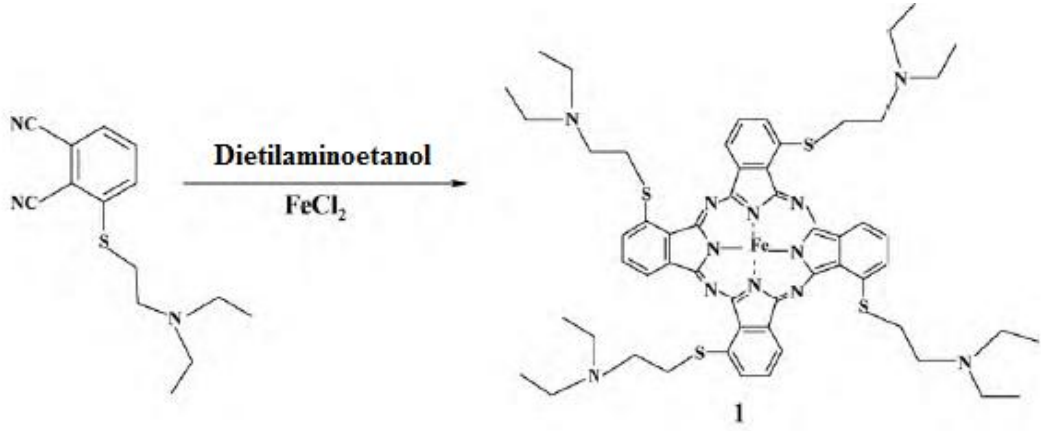
Şekil 2.28. Kendiliğinden toplanmış bir tek tabakanın şematik gösterimi

Alkantiyoller, iyi kararlılıkları ve kükürt baş grupları yoluyla bakır yüzeylerinde kolay adsorbe olduğu için bakır üzerinde korozyon inhibitörü olarak en fazla çalışılan SAM'ler arasında yer almasına rağmen diğer taraftan alkanselenoller tiyollere olan benzerliklerine rağmen daha az çalışılmıştır (Hosseinpour, 2013).

Sung ve Kim yapmış oldukları çalışmada; temiz bakır yüzeyi üzerinde  $n = 4, 8$  ve  $16$  için alkantiyol ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-1}\text{SH}$ ) tabanlı kendiliğinden toplanmış tek tabakaları incelemiştir. Temiz bakır yüzeyler üzerindeki alkantiyolat tek tabakalarının termal kararlılığı incelenmiştir. Temiz bakır yüzeyleri üzerinde alkantiyolat tek tabakaları X-ray fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve değme açısı analizleri kullanılarak çalışılmıştır. Temiz bakır yüzeyleri üzerinde oluşan alkantiyolat tek tabakalarının altın üzerinde oluşana benzediği, tek tabakaların hava içinde  $140\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar kararlı olduğu ve  $160\text{ }^\circ\text{C}$  üzerinde tiyolatın yükseltgenme reaksiyonu yoluyla sülfonata ayrılmaya başladığı görülmüştür (Sung ve Kim, 2001).

Akinbulu vd. yapmış oldukları çalışmada; dietilaminoetantiyol dört süstitue demir (SAM-1), kobalt (SAM-2) ve mangan (SAM-3) ftalosiyanın komplekslerinin

kendiliğinden toplanmış tek tabaka (SAM) filmleri dimetilformamit içinde altın elektrot üzerinde oluşturulmuştur.



**Kompleks 2: Fe(II) yerine Co(II) ile**

**Kompleks 3: Fe(II) yerine Mn(III) ile (asetat)**

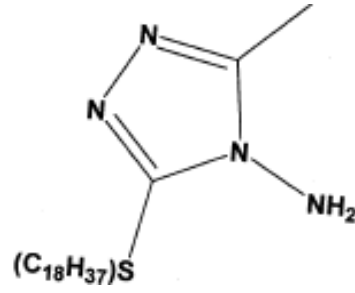
**Şekil 2.29.** Kompleks-1 için sentez yol (SAM-1 için)

SAM filmlerin elektrokimyasal, yük (metal SAM ara yüzeyinin elektriksel yük) ve yüzey özellikleri incelenmiştir. Filmin elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri tekniği ile araştırılmıştır. Çıplak altın yüzeyi üzerinde yaygın faradaik prosesleri (altının yükseltgenmesi,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} / [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  nın çözelti redoks kimyası ve bakırın potansiyel altında birikmesi (UPD)) engellemek için filmlerin özelliği araştırılmıştır. Prop olarak  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  redoks prosesi kullanılan elektrokimyasal empedans spektroskopisi, film/elektrot arayüzeylerinin elektriksel özelliklerini anlamada kullanılmıştır. Filmlerin yüzey özellikleri atomik güç mikroskobu (AFM) ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) kullanılarak araştırılmıştır. Filmler, karbofuran pestisitinin elektrokatalitik yükseltgenmesi için kullanılmıştır. Pestisitinin elektrokatalitik yükseltgenme mekanizması, dönen disk elektrot voltametri kullanılarak çalışılmıştır. Metalofталosiyanın (MPc) komplekslerinin ince filmleri elektrokatalizör olarak ve elektrokimyasal sensörlerin tasarımında sıklıkla kullanılmaktadır. Birçok analitle ilgili MPc komplekslerinin elektrokatalitik aktiviteleri kapsamlı olarak rapor edilmiştir. MPc komplekslerinin ince filmlerinin oluşumu, uygun bir alt tabaka üzerine elektrokimyasal, polimerizasyon, elektrobiriktirme, Langmuir-Blodgett filmleri ve kendiliğinden toplanan tabakalar vb. yöntemlerle adsorpsiyon monomerinin doğrudan birikmesiyle

gerçekleştirilmiştir. Dikkat çeken metot ftalosiyanın ligandı üzerindeki substituentin moleküler kimliği ve katı alt tabakanın doğası yoluyla bildirilmiştir. Bu çalışmada, SAM-1, SAM-2 ve SAM-3'ün ince filmlerinin oluşumu kendiliğinden toplanma tekniği ile rapor edilmiştir. Bu teknikte bir katı alt tabaka üzerinde moleküllerin kendiliğinden kimyasal tutunması yoluyla moleküler ince filmler oluşur, sonuç olarak moleküllerin dizilişi kendiliğinden düzenlenir ve kararlı çözünmez filmler çoğaltılmıştır. Kükürt özellikle altın ve gümüş için yüksek yatkınlığa sahiptir, bu yüzden, bu çalışmada kükürt grubu içeren substituentler ile MPc kompleksleri SAM oluşturma amacı için sentezlenmiştir. Bu çalışmada demir (SAM-1) sentezi rapor edilmiştir. Filmlerin elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak saptanmıştır, yük özelliği impedans spektroskopisi (EIS) ile araştırılmıştır. EIS, elektronik olarak iletken elektrotlu arayüzeylerin ve maddelerin elektriksel özelliklerini karakterize eden güçlü bir tekniktir. SAM filmlerin elektrokatalitik uygulaması pestisitlerin elektro yükseltgenmesi içinde araştırılmıştır. Karbofuran, patates, mısır ve soya fasulyesi gibi tarla ekinlerinin geniş bir çeşidinde böcekleri kontrol etmek için kullanılan sistemik bir böcek ilacıdır. Karbofuran, zehirlilik nedeniyle paratyon ve aldikarbdan sonra gelen en zehirli karbamat pestisitlerden biri olarak görülmektedir, bu yüzden bu pestisitlerin elektrokatalitik oksidasyonu, çevresel örneklerde bu pestisiti tespit etmek için önemlidir. Karbofuran elektrokimyasal olarak aktif değildir, ancak bazik hidroliz yoluyla elektroaktif fenolik türevlerine dönüştürülmüştür. Bu pestisitlerin elektrokatalitik oksidasyon mekanizması döner disk elektrot voltametrisi kullanılarak araştırılmıştır. SAM filmlerinin oluşumu, yaygın faradaik prosesleri çoğunlukla çıplak altın ile ilgili, önce altın kaplı cam yüzeyinin ve sonra SAM oluşumunun fiziksel biçimi içindeki farkları doğrulanmıştır. Filmlerin EIS destekli elektriksel nitelikleri, filmleri meydana getiren çok çevrimli ftalosiyanın içinde merkezi metal ile yakından ilgilidir. Filmler, karbofuran pestisitinin elektro-oksidasyonu boyunca ilginç elektrokatalitik özellikler sergilemişlerdir. Karbofuranın akım tepkileri, SAM filmlerini meydana getiren ftalosiyanın makro çevrimleri içinde merkezi metalin niteliğinin bir işlevidir. Mekaniksel araştırma, SAM-2 ve SAM-3 modifiyeli altın elektrotlar üzerinde karbofuranın elektro-oksidasyonu içinde substrat-katalizör etkileşimini önermiştir (Akinbulu vd., 2010).

Appa Rao vd. yapmış oldukları çalışmada; bakır yüzeyinde 3-metil-5-oktadesilsülfanil-[1,2,4]-triazol-4-ilamin (MOSTY)'in kendiliğinden toplanmış tek tabakası oluşturulmuş

ve SAM'in oluşumunun en uygun koşulları saptanmıştır.



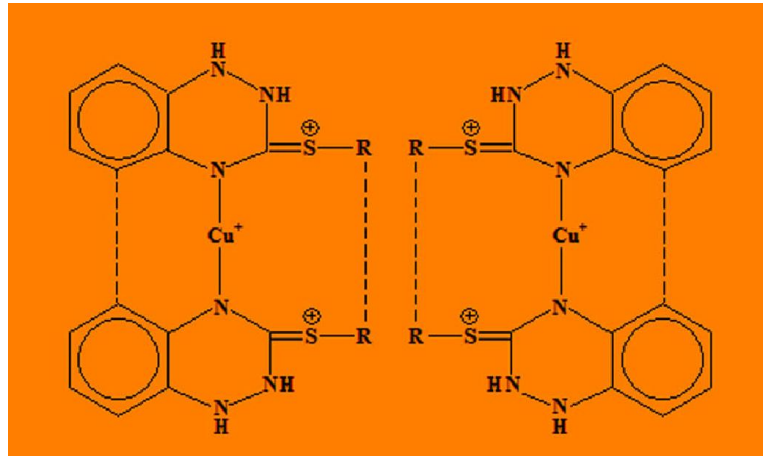
**Şekil 2.30.** 3-metil-5-oktadesilsülfanil-[1,2,4]-triazol-4-ilamin (MOSTY)

SAM'li bakırın korozyon davranışı 0,02 M HCl ve 0,02 M NaCl çözeltilerinde araştırılmıştır. Bakırın korozyondan korumasında MOSTY SAM'in etkisi kütle kaybı ölçümleri, potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal impedans çalışmaları ile yapılmıştır. Seçilen agresif ortamlarda çıplak bakır ve SAM kaplı bakırın impedans ölçümleri için uygun eşdeğer devre modelleri kullanılmıştır. Bu çalışmalardan korozyon inhibisyon etkinliği 0,02 M NaCl ortamında % 98, 0,02 M HCl ortamında % 86 bulunmuştur. Potansiyodinamik polarizasyon çalışmaları SAM'in hem anodik hem de katodik reaksiyonu kontrol ettiğini ve bunun bakır korozyondan koruduğunu göstermiştir. SAM'i karakterize etmek için XPS kullanılmıştır. XPS, SAM içinde karbon, azot ve kükürt gibi çeşitli elementlerin varlığını göstermiştir. Bakır çözülmesinin yavaşlamasının, bakır yüzeyindeki SAM'in bir kompleksi şeklinde oluşan kimyasal olarak tutunmuş ligand molekülü ile Cu(I) iyonlarının şelatlayıcı etkisi nedeniyle olduğu yorumlanmıştır (Appa Rao vd., 2009a).

Appa Rao vd. yapmış oldukları çalışmada; ortam sıcaklığında temiz bakır yüzeyi üzerinde 4-amino-3-(oktadesiltiy)-6-metil-1,2,4-triazinon (AOTMT)'un kendiliğinden toplanmış nanofilmi geliştirmişlerdir. AOTMT nanofilminin oluşumu için en uygun koşullar elektrokimyasal impedans ve kuartz kristal nanodenge çalışmaları yoluyla saptanmıştır. Bakır yüzeyi üzerinde AOTMT'un koruyucu nanofilm oluşumu için en uygun koşullar, (i) 30 sn. süreyle 7 M nitrik asit içinde bakır yüzeyinin aşınması, (ii) çözücü olarak metanol, (iii) metanol içinde AOTMT'nin 2,5 mM konsantrasyonu, (iv) 24 saat daldırma süresi, (v) 30 °C ortam sıcaklığıdır. Bakır yüzeyi üzerinde AOTMT filmi temas açısı ölçümü, XPS, FTIR spektroskopisi ve AFM ile karakterize edilmiştir. AOTMT nanofilmlerin korozyon koruma kabiliyeti, seyreltik sulu HCl ortamında

empedans, potansiyodinamik polarizasyon, döngüsel voltametri (CV), kütle kaybı yöntemleri ile incelenmiştir. Bakır yüzeyi üzerinde AOTMT'nin kimyasal tutunma yoluyla azot ve AOTMT ve  $\text{Cu}^+$  iyonları arasında oluşan sonraki kompleks yapı nedeniyle AOTMT filminin oluştuğu sonucuna varılmıştır. AOTMT molekülü, bir koruyucu nanofilm oluşturmak için bakır yüzeyinde kimyasal olarak tutunmayı ve bakır iyonları ile şelatlaşmayı kolaylaştıran aktif bölge olarak adlandırılan dört azot, bir kükürt ve bir oksijen ile hidrofobik film elde etmek için uzun hidrokarbon zincir içerir. Sonuçlar, HCl ortamında bakır için AOTMT nanofilmin mükemmel korozyon koruması sağladığını göstermiştir. CV çalışmaları, AOTMT nanofilmlerin iyi kararlılığını göstermiştir. Potansiyodinamik polarizasyon çalışmaları, katodik bir inhibitör olarak AOTMT nanofilminin fonksiyonlarını ortaya çıkarmıştır. AOTMT molekülleri bakır yüzeyine kimyasal olarak tutunmuş ve azot atomları yoluyla  $\text{Cu}^+$  iyonlu bir polimerik koordinasyon kompleksi oluşmuştur (Appa Rao vd., 2014a).

Appa Rao vd. yapmış oldukları çalışmada; 1,2-dihidro-3-oktadesiltiyolbenzotriazin (DOTBT)'nin kendiliğinden toplanmış nanofilmini, 30 °C oda sıcaklığında 7 N nitrik asit ile aşındırılarak elde edilmiş temiz bakır yüzeyi üzerinde oluşturmuşlardır.

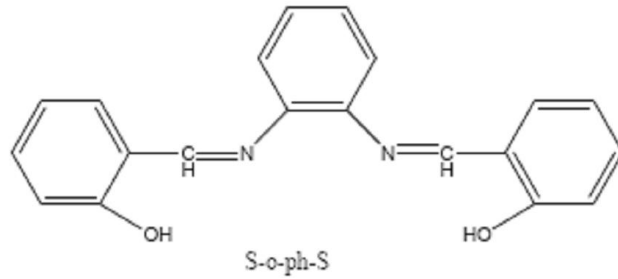


**Şekil 2.31.** Bakır yüzeyi üzerinde DOTBT ile oluşturulan koruyucu filmin şematik gösterimi (bakır yüzeyine paralel konumlanmış  $\text{Cu}^+$  iyonları ve DOTBT molekülleri arasındaki kompleks oluşumu)

DOTBT nanofilm oluşumu için koşullar elektrokimyasal impedans ve elektrokimyasal kuartz kristal nanodenge çalışmaları ile sağlanmıştır. Bakır yüzeyindeki DOTBT nanofilmi, temas açısı ölçümü, XPS, FTIR spektrumu ve AFM ile karakterize edilmiştir.

Azot yoluyla bakır yüzeyinde DOTBT'nin kimyasal tutunması ve sonrasında DOTBT ve  $\text{Cu}^+$  iyonlarının arasındaki kompleks oluşumu nedeniyle DOTBT filminin oluşumu sonucuna varmışlardır (Appa Rao vd, 2014b).

Quan vd. yapmış oldukları çalışmada; bakır yüzeyi üzerinde N-2-hidroksifenil-(3-metoksi-salisilidenimin) (V-bso), N-2-hidroksifenil-(salisilidenimin) (S-bso) ve N,N'-o-fenilen-bis(salisilidenimin) (S-o-ph-S) içeren Schiff bazlarından elde edilmiş kendiliğinden toplanmış filmlerin korozyon koruması sulu bir elektrolit içinde elektrokimyasal tekniklerle araştırmışlardır.



**Şekil 2.32.** N,N'-o-fenilen-bis(salisilidenimin) (S-o-ph-S)'in şematik gösterimi

Bu çalışmalar bazı dolmamış hata bölgelerini etkisi altına alan Schiff bazlarının saf filmlerini önermiştir. Bununla birlikte, filmler 1-dodekantiyol ( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$ , kısaltılmış olarak DT) ile değiştirildiği zaman, karıştırılmış filmlerin niteliği ve korozyon direnci önemli derecede geliştirilmiştir. Mevcut çalışmada, Schiff baz filmleri bakır yüzeyinde kendiliğinden toplanmalı teknik ile hazırlanmış ve alkantiyol ile değişikliğe uğrayarak korozyon direncini geliştirme olasılığı araştırılmıştır. İnhibisyon verimi Schiff bazlarının yapısına bağlı olarak  $20\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 M NaCl çözeltisi içinde N,N'-o-fenilen-bis(3-metoksi-salisilidenimin) (V-o-ph-V)'nin en yüksek inhibisyon verimi % 87 verdiği bulunmuştur, ancak hala % 90'dan daha az olduğu görülmüştür. V-bso ve S-o-ph-S yalnızca sırası ile % 66,2 ve % 66,4 orta inhibisyon verimi vermiştir.

Schiff bazlarının kendiliğinden toplanmış filmleri, NaCl çözeltisi içinde bakır korozyonu için orta dereceli inhibisyon verimi göstermiştir. DT'nin sonraki adsorpsiyonu, kapsamı ve bakır yüzeyi üzerindeki Schiff bazının kendiliğinden toplanmış filmlerinin inhibisyon etkisini önemli ölçüde geliştirebileceği değerlendirilmiştir. Schiff bazlarının yapılarında ortaklanmamış elektron içeren O ve N

atomları gibi bazı atomlara ve benzen halkasının elektronlarına sahip olduğu görülmüştür. Kimyasal adsorbsiyon olayının bir merkezden daha fazla üretildiği ve bu yüzden bakır ile kararlı bir şelat oluşturabilen, kendiliğinden oluşmuş filmlerin bağlanarak bakır yüzeyinde kimyasal olarak tutunmuş Schiff bazlarını oluşturduğu belirtilmiştir (Quan vd., 2001).

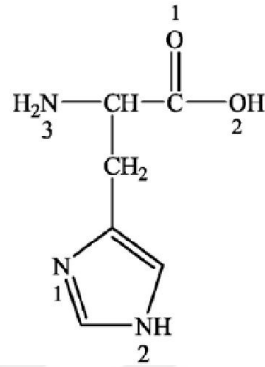
Telegdi vd. yapmış oldukları çalışmada; daha az çevresel kirliliğe neden olduğundan, nanotabakaların kimyasallar içinde önemi azalan geleneksel katı inhibitörlerin yerini aldığını bildirmektedirler. Bakır yüzeyi üzerinde, özel hidroksamik asit amfifilleri ( $C_nH_{2n+1}CONHOH$ ,  $n=9-17$ ) kendiliğinden toplanmış moleküler tabakalar (SAM)'da kullanmışlardır. Amfifil (hem hidrofilik ve hidrofobik özellikler taşıyan bir kimyasal bileşik) moleküllerdeki karbon zincir uzunluğu kadar SAM'in oluşumunda zamanın da etkisi deneylerin odağındadır. Zamana bağlı tabaka yapısı, toplam frekans titreşimsel spektroskopi ile karakterize edilmiştir. Nanotabakaların korozyona karşı verimi farklı elektrokimyasal tekniklerle (elektrot impedans spektroskopisi, polarizasyon) ve mikrokaloremetre ile ölçülmüştür. Verilerin karşılaştırmalı analizleri, tabakaların verimi kadar dizilmiş SAM oluşumunun da 1 saat kadar zaman içindeki artışının kararlılığı artırdığını kanıtlamıştır. SAM tabaka içindeki karbon zincirinin uzunluğu, korozif bir ortam içinde korozyona karşı verimi Langmuir Blodgett filmlerdeki tabaka kalınlığından daha az önemli ölçüde artırmıştır.

Bu çalışmada, mikroorganizmalı ve mikroorganizmasız korozif ortam altında sistematik olarak değiştirilmiş yapıları amfifil hidroksamik asitlerden hazırlanmış kendiliğinden dizilmiş nanotabakanın etkinliği araştırılmıştır. Korozyon prosesleri uygulanan iki farklı teknikte izlenmiştir. Birinci metot nanotabakalar ile yavaşlatılan korozyon proseslerini izlemek için ilk kez uygulanan mikrokaloremetredir. Mikrokaloremetre ile bakır korozyonunun neden olduğu sıcaklık değişimi ölçülmüştür. Bakır yüzeyindeki nanokaplamaların verimi ve korozyon mekanizmaları elektrokimyasal tekniklerle ispat edilmiştir. Sonuçlar karşılaştırılacak farklı metotlarla elde edilmiştir. Mikroorganizmaların varlığında nanotabakaların itici aktiviteleri ispat edilmiştir.

Hidroksamik asit amfifillerinin kendiliğinden toplanmış nanotabakaları, korozif ve mikrobiyal ortamlarda farklı tekniklerle araştırılmıştır. Korozyon proseslerinde nanotabakanın etkinliğini değerlendirmek için ilk defa kullanılan mikrokaloremetrik

ölçümler ve SFG (Toplam Frekans Üretimi) spektrumu, elektrokimyasal sonuçları desteklemiştir. 1 saat içinde bakır üzerinde alkil hidroksiamik asitin yoğun, homojen ve düzenli bir SAM tabakası oluşmuştur. Nanotabakaların etkinliği ve mekanizmaları, nanofilmlerin engelleme etkisi ile açıklanmıştır. Hidrofobik yüzey karakterinin artması ile yalnızca korozyon karşıtı etki değil, aynı zamanda mikrobiyal koloni oluşumunun inhibisyonu ve yapışma da artmıştır (Telegdi vd., 2007).

Zhang vd. yapmış oldukları çalışmada; bakır yüzeyinde çeşitli pH değerlerinde (2 ile 13 arasında) histidin (His)'in kendiliğinden toplanmış tekli tabakasını hazırlamışlardır.

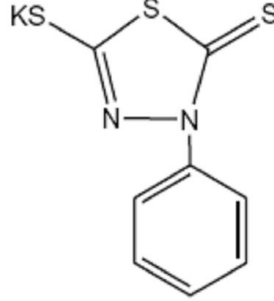


**Şekil 2.33.** Histidin molekül yapısı

Ayrıca His SAM'ın korozyon koruması etkinliği üzerinde KI katkılarının etkisini çalışmışlardır. 0,5 M HCl çözeltisi içinde bakır korozyonuna karşı bu filmlerin koruma kabiliyetlerini elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve polarizasyon teknikleri kullanarak araştırmışlardır. His çözeltisinde 2'den 10'a kadar artan pH değerleri ile elektrot üzerinde daha yoğun ve kararlı His filmi oluşmuş  $\theta$  ve PE (koruma etkinliği) artmıştır. pH değeri 13'e ulaştığında  $\theta$  ve inhibisyon PE düşmüştür. His ve KI arasında sinerjistik (diğerinin etkisini artıran) etki gözlenmiştir. KI'nın ilavesi His moleküllerinin adsorpsiyonunu desteklemiş ve SAM'ın koruma etkinliğini önemli ölçüde geliştirmiştir. Sonuçlar, elektrot yüzeyinde oluşan filmin pH=10'da diğer pH değerlerinden daha kararlı olduğunu göstermiştir. Bazik pH'da His bakır yüzeyinde oldukça kolay bir şekilde adsorplanmıştır. İyodür iyonları His kendiliğinden toplanma çözeltisine (pH=10) ilave edildiği zaman, koruma etkinliği daha fazla gelişmiştir. İnhibisyon mekanizması kuantum kimyasal hesaplamaları ile ele alınmıştır (Zhang vd., 2010).



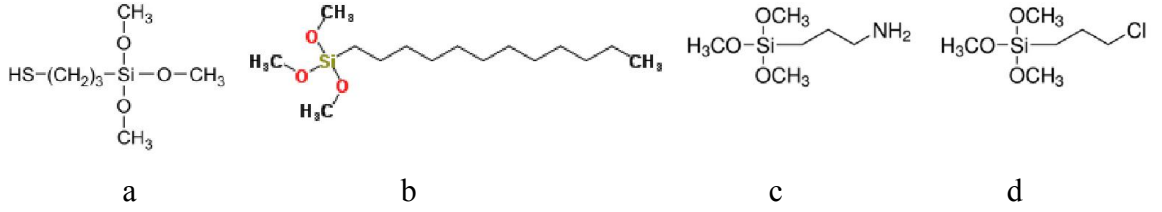
Chen vd. yapmış oldukları çalışmada; bakır yüzeyi üzerinde 5-merkapto-3-fenil-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyon potasyum (MPTT) kendiğinden toplanmış tekli tabakasını (SAM) FT-IR ve temas açısı (CA) ile araştırmışlardır.



**Şekil 2.34.** MPTT'nin molekül yapısı

Sonuçlar MPTT'nin bakır yüzeyi üzerinde adsorplandığını ve hidrofobik (su itici) bir film verdiğini göstermiştir. 0,5 M NaCl çözeltisi içinde bakır korozyonu üzerine MPTT SAM'ın inhibisyon etkisi elektrokimyasal metotlar kullanılarak incelenmiştir. SAM'ın koruma kabiliyetinin MPTT konsantrasyonuna, toplanma süresine ve toplanma sıcaklığına bağlı olduğu bulunmuştur. Kuantum kimyasal hesaplamaları MPTT molekülünün yapısı ile adsorpsiyon mekanizmasını bağdaştırmak için yürütülmüştür. Yüzey analizleri ve kuantum kimyasal hesaplamalarına ilaveten elektrokimyasal ölçümler değerlendirildiğinde; MPTT'nin bakır yüzeyi üzerinde SAM oluşturmak için bakır ile etkileşime girmeye yatkın, hidrofobik bir film oluşturduğu, MPTT SAM'ın 0,5 M NaCl çözeltisi içinde bakırın korozyonu için inhibisyon özellikleri gösterdiği ve polarizasyon eğrilerinden MPTT SAM'ın anodik bir hakimiyet ile hem anodik hem katodik reaksiyonları engellediğini göstermiştir. Yüksek MPTT konsantrasyonu, uygun toplanma süresi ve yükseltilmiş toplanma sıcaklığı deneysel koşullar altında bakır korozyonu üzerine SAM'ın engelleyici etkisini iyileştirmiştir. Bakır yüzeyi üzerindeki MPTT'nin adsorpsiyon davranışı Langmuir adsorpsiyon izotermi ile uyumlu olduğu ve adsorpsiyonun standart enerji değerleri hem fiziksel hem de kimyasal tutunmayı içeren karma bir adsorpsiyonu işaret ettiği bildirilmiştir. Kuantum kimyasal hesaplamalar, ekzosiklik S ve endosiklik N atomlarının metal bakır yüzeyi ile bağlanma için en muhtemel nükleofilik merkezler olarak rol oynadığı ortaya konmuştur (Chen vd., 2012).

Fan vd. yapmış oldukları çalışmada; 3-merkaptopropiltrimetoksisilan (PropS-SH), dodesiltrimetoksisilan (DTMS), 3-aminopropil (trimetoksi)silan (APS) ve kloropropil (trimetoksi)silan (CPTMS)'ın kendiliğinden toplanmış tekli tabakaları (SAMları)'nı pirinç korozyon korumasına yönelik silan molekül yapısının etkisini değerlendirmek için araştırmışlardır.



**Şekil 2.35.** PropS-Sh'nin molekül yapısı (a), DTMS'nin molekül yapısı (b), APS'nin molekül yapısı (c) ve CPTMS'nin molekül yapısı (d)

Sonuçlar, PropS-SH, CPTMS ve DTMS'nin SM'lerinin 0,2 M NaCl içinde karma bir tip davranış göstererek pirincin korozyonunu engellediğini (inhibisyon etkinliği PropS-SH>CPTMS>DTMS sırasını izlemiştir), APS'nin iyi bir inhibitör olmadığını göstermiştir. Hidrofobik silan filmleri pirinç yüzeyinde adsorplanmıştır ve amid (-NH<sub>2</sub>) hariç uygun bağlama grupları tiyol (-SH), klorin (-Cl) ve nonil (-(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH<sub>3</sub>)'dir. PropS-SH ve DTMS'nin inhibisyon etkinlikleri inhibitör konsantrasyonunun artması ile artmıştır ve silan filmlerinin iç bariyer tabakası alaşım kaplamasının korozyon korumasında oldukça önemli rol oynamıştır. PropS-SH ve DTMS'nin engelleyici davranışı Langmuir adsorpsiyon izotermine uyan kimyasal tutunma ile açıklanmıştır. PropS-SH'nin denge adsorpsiyon sabitinin DTMS'den daha yüksek ve adsorpsiyonunun serbest enerjisinin DTMS'den daha negatif olduğu tespit edilmiştir. Tiyolat bağının pirinç yüzeyine silan tabakasının oksan bağından daha iyi bağlanmasına müsaade ettiği ve bu nedenle daha büyük koruyucu etkisi olduğu görülmüştür (Fan vd., 2011).

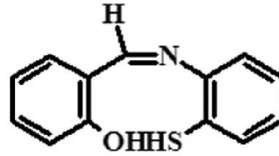
Yu vd. yapmış oldukları çalışmada; 6-aminoheksanolün 304 paslanmaz çelik (304 SS) bir substrat üzerinde aşılmasını kendiliğinden toplanan polidopamin desteği ile yerine getirmişlerdir. 6-aminoheksanol membranları, ağırlıkça %3,5 NaCl çözeltisinde polidopaminin yapışma potansiyelini kullanan ön muamele ile desteklenmiş 304 paslanmaz çelik bir substrat üzerinde üretilmiştir.



**Şekil 2.36.** 6-aminohekzanolün molekül yapısı

Filmlerin yüzey yapısı optik ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve X-ray enerji dağıtıcı spektroskopisi (EDX) kullanılarak karakterize edilmiş ve organik filmlerin yapısı doğrulanmıştır. Korozyon direnç özellikleri elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve potansiyodinamik polarizasyon eğrisi ölçümleri kullanılarak incelenmiştir. EIS ve polarizasyon eğrilerinin sonuçları, 304 SS substratın korozyon direncinde önemli bir artışı göstermiştir. İyileştirilmiş korozyon direnci performansının, esas olarak yoğun film yapısına ve modifiye edilmiş 304 SS substratın elektron transferine karşı engelleme özelliklerine bağlı olduğu şeklinde değerlendirilmiştir. Bu nedenle, bu çalışma iyileştirilmiş korozyon koruması için bir paslanmaz çelik yüzeyinin fonksiyonelleşmesi amacıyla etkili ve çevre dostu bir metodu kanıtlamıştır (Yu vd., 2012).

Behpour ve Mohammadi yapmış oldukları çalışmada; 2-{{(2-sulfanelfenil)imino}metil}fenol'ün bakır yüzeyi üzerinde kendiliğinden toplanmış tekli tabakasını (SAM) hazırlamışlar ve %3,5 NaCl ortamında Tafel polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi kullanarak karakterize etmişlerdir.

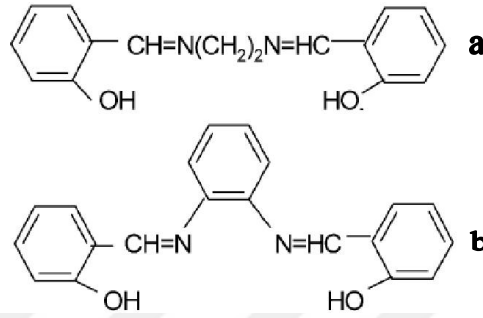


**Şekil 2.37.** 2-{{(2-sulfanelfenil)imino}metil}fenol'ün kimyasal yapısı

Elektrokimyasal testler SAM ile modifiye edilmiş bakırın bariyer özelliklerini değerlendirmek için kullanılmıştır. Elektrokimyasal ölçümlerin sonuçları; kendiliğinden toplanma süresi, SAM çözeltisinin konsantrasyonu ve sıcaklık arttığı zaman inhibisyon etkinliğinin arttığını göstermiştir. Tafel polarizasyon ve impedans metotlarının sonuçları birbiriyle uyumlu bulunmuştur. ( $1 \times 10^{-2}$ ) M SAM çözeltisi içinde 6 saatlik kendiliğinden toplanma işleminden sonra, SAM bakırı korozyona karşı %99 oranında koruyabilmiştir. Bu bileşen Langmuir adsorpsiyon izotermine uymuştur. Sıcaklık kendiliğinden

toplanmış molekülün bakır yüzeyi üzerinde kimyasal tutunmasında etkisini göstermiştir (Behpour ve Mohammadi, 2012).

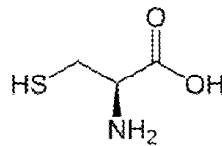
Ehteshamzade vd. yapmış oldukları çalışmada; bakır yüzeyi üzerinde N,N'-etilen-bis(salisilidenimin) ve N,N'-orto-fenilen-bis(salisilidenimin) içeren iki ligandlı Schiff bazlarından türemiş kendiliğinden toplanmış filmlerin engelleyici davranışının 0,88 M NaCl ve 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltileri içinde elektrokimyasal tekniklerle incelemişlerdir.



**Şekil 2.38.** S-E-S'in molekül yapısı (a) ve S-o-ph-S'in molekül yapısı (b)

İnhibitör derişimi arttığı zaman, inhibisyon etkinliğinin de arttığı bulunmuştur. Elektrokimyasal çalışmaların sonuçları S-o-ph-S'nin inhibisyon etkinliğinin her iki korozif ortamda da S-E-S'den daha yüksek olduğunu göstermiştir. Her iki Schiff bazı da Langmuir izotermine uymuştur ve termodinamik hesaplamalar S-o-ph-S'nin S-E-S'ye nazaran daha büyük adsorpsiyon sabiti ve daha negatif adsorpsiyon serbest enerjisine sahip olduğunu açıklığa kavuşturmuştur. Filmler propantiyol ve 1-dodekantiyol ile modifiye edildiği zaman, karma filmlerin korozyon direnci önemli ölçüde artmıştır (Ehteshamzade vd., 2006).

Zhang vd. yapmış oldukları çalışmada; kendiliğinden toplanmış tabakayı bakır yüzeyinde sisteinin adsorpsiyonunu floresan ayraç sodyum 1-naftilamin diasetat (NADA) ile modifiye ederek hazırlamışlardır.



**Şekil 2.39.** Sisteinin molekül yapısı

SAM, 430 nm'de floresans emisyonuna sahip olmuştur. Bakır korozyonuna karşı koruyucu etkileri 0,5 M NaCl çözeltisi içinde potansiyodinamik polarizasyon eğrileri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile araştırılmıştır. SAM katodik akım yoğunluğunu önlemiş ve korozyon potansiyelini daha pozitif değerlere doğru çekmiştir. Floresans şiddetindeki değişiklik SAM'ın impedans direnci ile ilişkilendirilmiştir. Floresansın tespiti, bakır yüzeyindeki SAM'ın korunması için potansiyel bir izleme metodu sağlamıştır. SAM'ın floresans emisyonu periyodik olarak bakır yüzeyindeki koruyucu filmin kırılımı ve onarımı boyunca değişmiştir (Zhang vd., 2011).

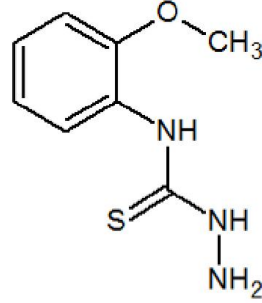


## BÖLÜM III

### MATERYAL VE METOD

#### 3.1 Kullanılan Kimyasallar ve Çözeltiler

**2-Metoksi feniltiyosemikarbazit:** Bakır elektrot üzerinde kendi kendine biriken filmi oluşturmak amacıyla kullanılmıştır. 2-metoksi feniltiyosemikarbazite ait molekül yapısı Şekil 3.1'de verilmiştir ( $M_A=197 \text{ g.mol}^{-1}$ ). Kullanılan kimyasal madde Kastamonu Üniversitesi Biyokimya Mühendisliğinden temin edilmiştir.



Şekil 3.1. 2-Metoksi feniltiyosemikarbazit yapısı

**Etanol:** Kendi kendine biriken filmin oluşturulması için çözücü olarak (hacimce %75 oranında) kullanılmıştır.

**Aseton:** Kendi kendine biriken filmin oluşturulması için çözücü olarak (hacimce %25 oranında) kullanılmıştır.

**Azot Gazı:** Kendi kendine biriken filmin kaplanması sırasında ortamdaki oksijenin uzaklaştırılması amacıyla inert ortam sağlamak amacıyla kullanılmıştır.

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

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

**Distile Su:** Çözeltileri hazırlamak, kaplama öncesi, elektrokimyasal ölçümler öncesi ve kurutma öncesi yüzeyleri temizlemek için kullanılmıştır.

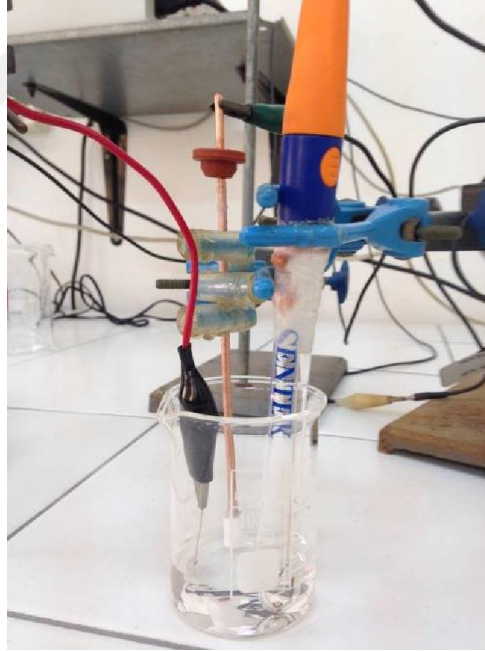
**Alümina:** Bakır elektrot yüzeyini temizlemek için kullanılmıştır.

### 3.2 Kullanılan Cihazlar ve Ekipmanlar

**Çalışma Elektrotu:** Bileşimi EDX ile belirlenen bakır elektrot çalışma elektrotu olarak kullanılmıştır. Bakır elektrotun kütlece yüzde bileşimi Cu: % 99,42, Al: % 0,58' dir.

**Karşı Elektrot:** Karşı elektrot olarak 1x1 cm ebadında saf platin elektrot (saflığı % 99,999 ) kullanılmıştır.

**Referans Elektrot:** Referans elektrot olarak Ag/AgCl (3,0 M KCl) kullanılmıştır.



**Fotoğraf 3.1.** Üç elektrotlu deney hücresi

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

**Elektrokimyasal Analizör (CHI):** Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümündeki Elektrokimya Araştırma Laboratuvarında yer alan bilgisayar entegreli CHI 660B model elektrokimyasal analizör ile üç elektrot tekniği kullanılarak elektrokimyasal ölçümler yapılmıştır.

**Analitik terazi:** Çözelti hazırlamak için kimyasal maddelerin tartılması amacıyla Scaltec SBA 31 marka 0,1 mg'a duyarlı analitik terazi kullanılmıştır.

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



**Fotoğraf 3.2.** ALEX marka ultrasonik banyo

**Etüv:** Film kaplı elektrotları kurutmak amacıyla NÜVE marka FN 400 model kullanılmıştır.



**Fotoğraf 3.3.** NÜVE marka etüv



**Numune Parlatma cihazı:** Elektrotun çözelti ile temas eden yüzeyini temizlemek için 150, 600, 1000 Grid'lik zımpara kâğıtları ile birlikte kullanılmıştır.



**Fotoğraf 3.4.** Zımparalama ve parlatma cihazı

**Oyuncak Balon:** Çözeltilerin ortamındaki oksijeni uzaklaştırmak için içerisinde azot gazı bulunan balon sisteme bağlanarak kullanılmıştır.

**Üç Boyunlu Cam Balon:** Bakır elektrotun kendiliğinden toplanan film ile kaplanması sırasında kaplama çözeltisi konularak içine bakır elektrot daldırılmıştır.

**Zayıflatılmış toplam yansıma absorpsiyon (ATR-FTIR) cihazı:** Kullanılan MPTSC molekülünün yapısının aydınlatılmasında Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarında bulunan Bruker Vertex 70 marka ve modeli FTIR cihazı kullanılmıştır.

**Taramalı elektron mikroskobu (SEM):** Elektrotların yüzey fotoğraflarının çekilmesinde Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarında bulunan Zeiss Evo 40 marka ve modeli taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır.

**Alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM):** Erciyes Üniversitesi Teknoloji ve Araştırma Merkezinde bulunan Zeiss GeminiSEM 500 marka ve modeli taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır.

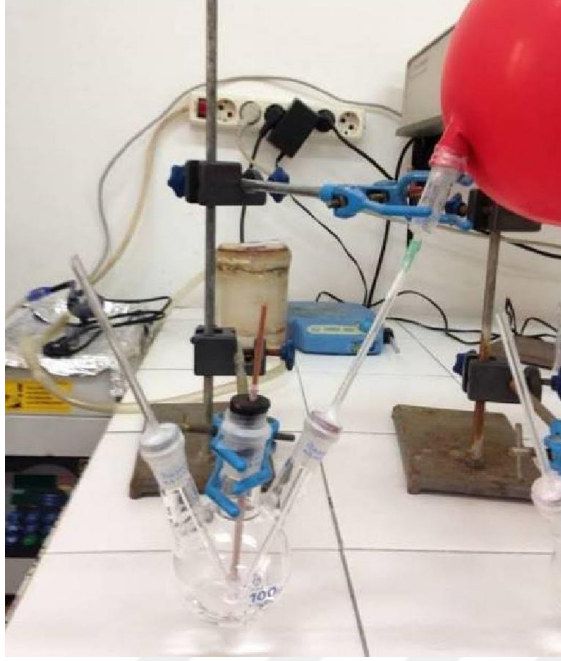
**Atomik kuvvet mikroskobu (AFM):** Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve

Uygulama Merkezinde bulunan Veeco Multimode 8 Nanoscope 3D model AFM cihazı ile elektrotların ayrıntılı yüzey fotoğrafları çekilmiştir.

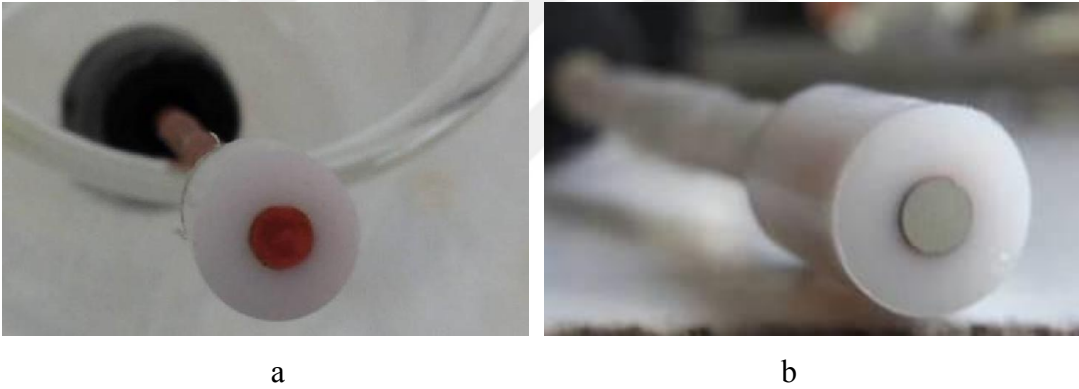
**Enerji Dağılım X-ışını spektroskopisi (EDX):** Bakır elektrot yüzeyindeki filmin yapısının kimyasal etkileşimini aydınlatmak için, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarında bulunan Ametek marka EDX cihazı kullanılmıştır.

### **3.3 Bakır Yüzeyi Üzerine Kendi Kendine Film Birikmesi**

Çalışma elektrotu olarak kimyasal bileşimi bilinen 0,2 cm çapta bakır elektrot kullanılmıştır. Elektrolit etkisine bırakılan alan dışındaki yüzey yüksekliği 20 mm teflona merkezden çakılarak sadece bir yüzü çözelti ile temasta olması için açık bırakılmıştır. Açık bırakılan yüzeyin alanı 0,0314 cm<sup>2</sup>'dir. Hazırlanan elektrotlar, elektrolit çözelti içine daldırılmadan önce sırasıyla 150, 600 ve 1000 grid'lik zımpara kâğıdı ve alümina ile yüzeyi temizlenmiştir. Temizlenen bakır elektrot yüzeyi aseton ile yıkanıp kurutulduktan sonra yüzeye 2-metoksi feniltiyosemikarbazit filmi kaplamak için 7 M'lık HNO<sub>3</sub> çözeltisi ile 20 saniye süreyle aşındırılmıştır. Böylelikle oksit içermeyen bir bakır yüzeyi elde edilmiştir. Takiben mümkün olduğu kadar hızlı bir şekilde distile su ve ardından etanol ile yıkanmış ve hemen öncesinde ortalama 10 dakika azot gazı ile oksijenden arındırılmış 2-metoksi feniltiyosemikarbazit çözeltisi olan Fotoğraf 3.5'deki üç boyunlu cam balon içerisine daldırılmıştır. Hacimce %75 etanol ve %25 asetonlu oluşan çözücü içerisinde çözünmüş 2-metoksi feniltiyosemikarbazit çözeltisinde (çeşitli derişimlerde ve bekleme sürelerinde) kendiliğinden toplanma yoluyla film oluşumu azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Kaplanmamış bakır elektrot ile kaplanmış bakır elektrot ait görüntüler Fotoğraf 3.6'da verilmiştir. Film oluştuktan sonra, elektrotlar distile su ile yıkanmıştır. Etüvde yaklaşık 40°C'de 30 dk. süre ile kurutulmuştur. Çalışma elektrotları kullanılmadan önce, hem yüzey analizleri hem de elektrokimyasal testler için etüvde kuru ortamda bekletilmiştir.



**Fotoğraf 3.5.** Kendiliğinden toplanma deney düzeneği



**Fotoğraf 3.6.** Kaplanmamış bakır elektrot (a) ve MPTSC filmi ile kaplanmış bakır elektrot (b) görüntüleri

### 3.4 Elektrokimyasal Ölçümler

#### 3.4.1 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 filmi oluşturulmuş elektrotlarda AC impedans yöntemiyle belirlenmiştir. Test çözeltisine; çalışma elektrotu olarak bakır ve farklı derişimlerde kendiliğinden biriken filmi oluşturulmuş elektrotlar, karşı elektrot olarak platin (Pt) ve referans elektrot olarak da Ag/AgCl daldırılıp 1 saat bekleme süresi

sonunda çalışma elektrotlarının referans elektrota karşı açık devre potansiyeli belirlenmiştir. 5 mV genlikte ve 10 kHz ile 0,1 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.

### **3.4.2 Yarı logaritmik akım-potansiyel eğrilerinin belirlenmesi**

% 3,5'luk NaCl çözeltisinde bakır elektrot ve çeşitli derişimlerde kendiliğinden biriken filminin korozyona karşı koruma etkisini araştırmak amacıyla yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri incelenmiştir. Elektrotların, referans elektrota karşı açık devre potansiyeli ölçüldükten sonra, 2 mV/s tarama hızıyla önce katodik yöne doğru (200 mV), daha sonra anodik yöne doğru (200 mV) tarama yapılmıştır. Açık devre potansiyelleri ( $E_{ocp}$ ) doğrudan cihazdan okunmuştur. Bu eğrilerden, akım yoğunluğu ( $i_{kor}$ ) ve katodik Tafel sabiti ( $-\beta_c$ ) değerleri belirlenerek akım yoğunluğu değerlerinden film etkinliği (%  $\phi$ ) değerleri hesaplanmıştır.

## **3.5 Karakterizasyon**

Bakır yüzeyinde MPTSC'nin kendiliğinden toplanma sonunda elde edilen materyal hakkında fikir edinmek ve işleminin verimliliğini değerlendirmek amacıyla aşağıdaki yöntem ve tekniklerle yüzey karakterizasyonu yapılmıştır.

### **3.5.1 Dönüşümlü voltametri (CV) ölçümleri**

Çalışmada dönüşümlü voltametri, kimyasal olarak adsorplanmış moleküllerin etkinliğini değerlendirmek ve optimum koşulları saptamak için kullanılmıştır. -0,6 V ile 0,8 V potansiyel arasında %3,5'luk NaCl çözeltisinde, çıplak bakır elektrot ile farklı derişimlerdeki MPTSC çözeltisinde farklı birikme süreleri sonrasında elde edilen MPTSC film kaplı bakır elektrotların voltamogramları elde edilmiştir.

### **3.5.2 EDX testleri**

Çalışmada EDX, kullanılan kimyasal madde ve bakır yüzeyi arasında meydana gelen

yüzeyin kimyasal etkileşimlerini açığa çıkarmak için kullanılmıştır. Spektrumlar, Ametek marka enerji dağılım X-ışını spektroskopisi cihazı kullanılarak elde edilmiştir.

### **3.5.3 SEM ve AFM testleri**

Bakır ve bakır üzerine 24 saat süre ile 20 mM MPTSC çözeltisinde bekletilen MPTSC'nin kendiğinden biriken 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 MPTSC'nin etkisinin incelendiği çalışmada elde edilen yüzey mikrografları Bölüm 4'de verilmiştir.

### **3.5.4 ATR-FTIR analizi**

Bakır ve bakır yüzeyine kaplanan organik özellikteki maddenin yapısındaki fonksiyonel grupları, yapıdaki bağların durumunu, bağlanma yerlerini ve yapının aromatik özellikte olup olmadığını aydınlatmak amacıyla ATR-FTIR kullanılmıştır. Elde edilen spektrumlar Bölüm 4'de verilmiştir.

## BÖLÜM IV

### BULGULAR VE TARTIŞMA

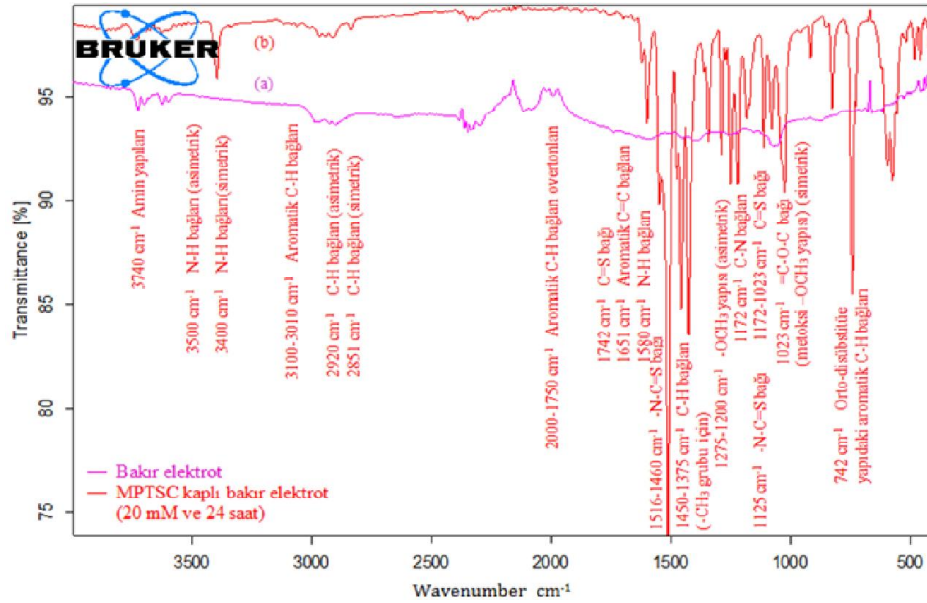
2-metoksi feniltiyosemikarbazit (MPTSC) molekülünün bakır elektrot yüzeyinde farklı derişimlerde (0,1 mM, 1 mM, 5 mM ve 20 mM) ve farklı bekleme sürelerinde (3, 6, 12 ve 24 saat) kendi kendine biriken filminin oluşumu ile bu filmin %3,5'luk NaCl çözeltisinde inhibitör etkisi incelenmiş ve elde edilen bulgular bu bölümde değerlendirilmiştir.

#### 4.1 Kendi Kendine Biriken Filmin Yüzey Analizleri

Kendi kendine biriken filmin yüzey analizleri ATR-FTIR, EDX, SEM, FE-SEM, AFM ve CV teknikleriyle incelenmiştir.

##### 4.1.1 ATR-FTIR ölçümleri

Bakır elektrot ve bakır yüzeyine kaplanmış MPTSC filminin karakterizasyonu, ATR-FTIR spektrumları alınarak yapılmış, sırasıyla Şekil 4.1(a) ve Şekil 4.1(b)'de verilmiştir.

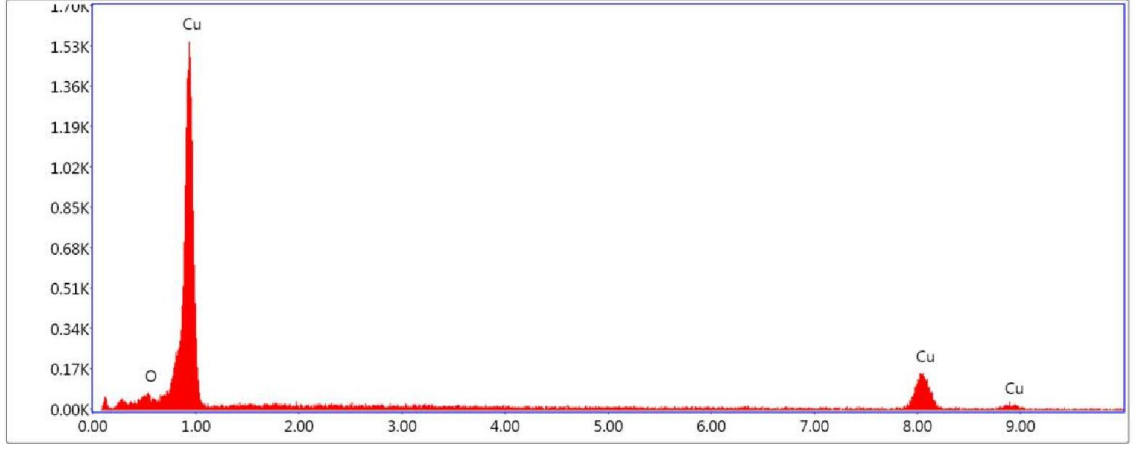


Şekil 4.1. Bakır elektrotun (a) ve MPTSC kaplı bakır elektrotun (b) kaydedilen ATR-FTIR spektrumları

Çıplak bakır elektrota ait Şekil 4.1(a)'daki spektrumda gürültü kaynaklı titreşimler dışında önemli herhangi bir pike rastlanmamıştır. Şekil 4.1(b)'de  $742\text{ cm}^{-1}$ 'de açığa çıkan belirgin bandın orto-disüstitüe yapılarındaki aromatik C–H eğilme titreşimleri ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Buradan, aromatik halka üzerinde metoksi grubunun orto pozisyonunda olduğu doğrulanabilir. Kaydedilen spektrum incelendiğinde, yapının orto-disüstitüe yapı ile uyumlu olduğu kolaylıkla anlaşılabilir. Parmak-izi bölgesinde gözlemlenen bantlar yapı ile ilgili önemli bir bilgi sunmaktadır.  $1023\text{ cm}^{-1}$ 'deki bant  $=\text{C}-\text{O}-\text{C}$  ile ilişkili simetrik gerilme titreşimi olup metoksi ( $-\text{OCH}_3$ ) yapısını desteklemektedir (Appa Rao vd., 2010).  $1200-1275\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenen iki bant bu yapıyla ilgili asimetrik titreşimlerden kaynaklanmaktadır.  $1172\text{ cm}^{-1}$ 'deki bandın C–N gerilme titreşimlerinden kaynaklandığı söylenebilir.  $1375-1450\text{ cm}^{-1}$  aralığındaki bantlar  $-\text{CH}_3$  grubu için C–H eğilme titreşimleri, azot içeren C=S bileşiklerinde güçlü titreşimsel birleşmenin bir sonucu olarak analiz edilen bileşikte  $1125\text{ cm}^{-1}$ ,  $1460\text{ cm}^{-1}$  ve  $1516\text{ cm}^{-1}$  dolaylarında gözlenen üç bant  $-\text{N}-\text{C}=\text{S}$  yapısını desteklemektedir (Rao ve Venkataraghavan, 1962). Ayrıca, spektrumda  $1023-1172\text{ cm}^{-1}$  ve  $1742\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen belirgin bantların da C=S ile ilişkili olduğu düşünülmektedir.  $1580\text{ cm}^{-1}$ 'de görünen bant N–H eğilme titreşimi ile ilişkilidir.  $1651\text{ cm}^{-1}$  aromatik C=C gerilme titreşimleri, ile ilişkili olduğu düşünülmektedir.  $1750-2000\text{ cm}^{-1}$  arasında görünen bantların aromatik C–H eğilme titreşimleri için overtonlar olduğu düşünülmüştür.  $2851\text{ cm}^{-1}$  ve  $2920\text{ cm}^{-1}$  simetrik ve asimetrik C–H gerilme titreşimleri ( $-\text{CH}_3$  için),  $3010-3100\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenen bantlar aromatik C–H gerilme titreşimlerinden ileri gelmektedir (Appa Rao vd., 2010). Bu bantlar  $1651\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen C=C gerilme titreşimleri ile birlikte aromatik halkanın varlığını doğrulamaktadır.  $3400\text{ cm}^{-1}$  ve  $3500\text{ cm}^{-1}$ 'de açığa çıkan iki bant simetrik ve asimetrik N–H gerilme titreşimleri ile ilgilidir.  $3740\text{ cm}^{-1}$ 'deki bandın ise amin yapıları ile ilişkili olduğu düşünülmektedir.  $1580\text{ cm}^{-1}$  dolaylarında gözlenen N–H eğilme titreşimleri de bu yapıyı desteklemiştir (Wiles ve Suprunchuk, 1969).

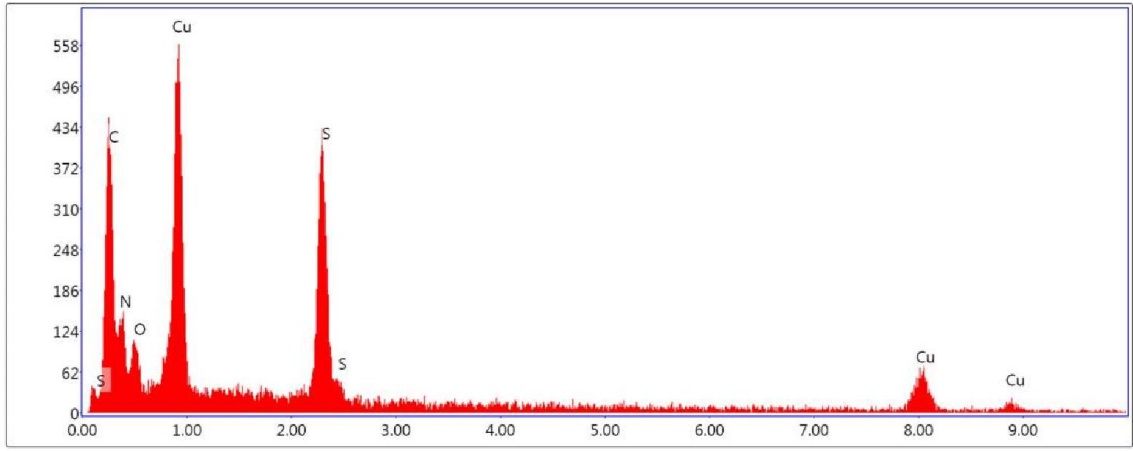
#### 4.1.2 Enerji dağılım X-ışını spektroskopisi (EDX) ölçümleri

Çıplak bakır elektrot ve MPTSC ile kaplanmış bakır elektrotun EDX yöntemi ile elde edilen spektrumları Şekil 4.2'de verilmiştir.



Lsec: 10.0 0 Cnts 0.000 keV Det: Element-C2 Det

a



Lsec: 10.0 0 Cnts 0.000 keV Det: Element-C2 Det

b

**Şekil 4.2.** Çıplak bakır (a) ve MPTSC ile kaplanan bakır (b) yüzeye ait EDX spektrumu

EDX yöntemi ile elde edilen elementel analiz sonuçları Çizelge 4.1’de verilmiştir.

**Çizelge 4.1.** Çıplak bakır ve MPTSC kaplı elektrotların elementel analiz sonuçları

	<b>Cu %</b>	<b>O %</b>	<b>C %</b>	<b>N %</b>	<b>S %</b>
<b>Bakır</b>	91,02	8,98	--	--	--
<b>MPTSC Film Kaplı Bakır</b>	8,66	7,79	55,69	21,16	6,69

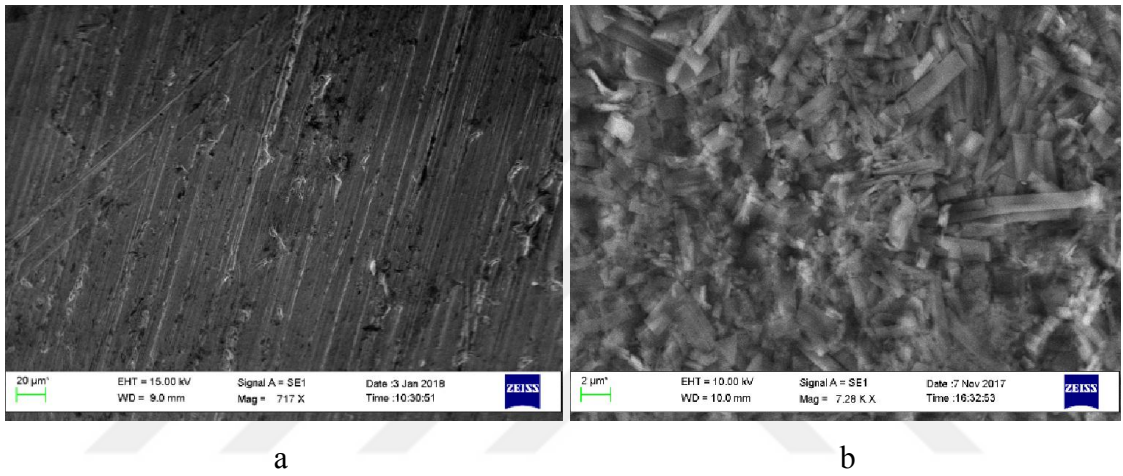
Bakır elektrot yüzeyinden alınan EDX spektrumundaki elementel sinyaller % 91,02 Cu ve % 8,98 O iken MPTSC kaplı bakır yüzeyinde beş elemente ait % 8,66 Cu, % 7,79 O,



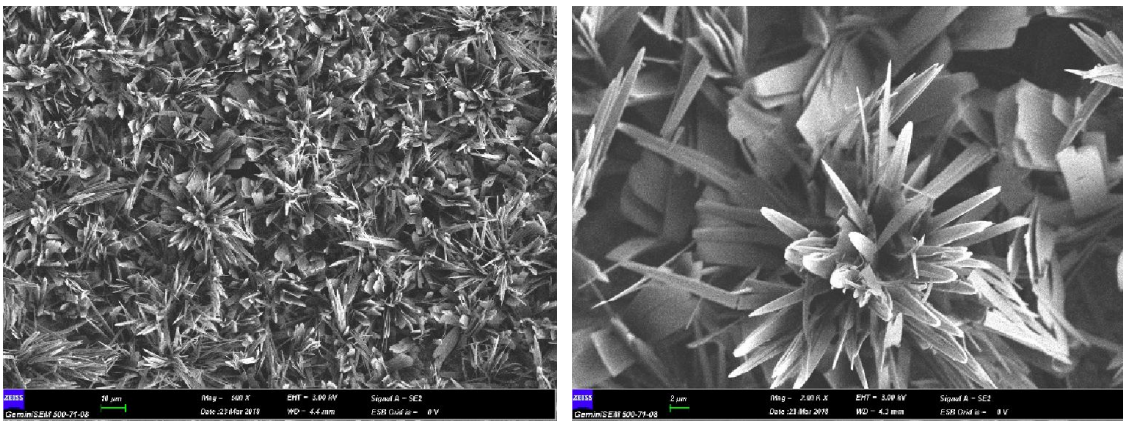
% 55,69 C, %21,16 N ve % 6,69 S belirlenmiştir. Karbon, azot ve kükürt sinyalleri bakır yüzeyi üzerinde MPTSC'nin biriktiğini doğrulamaktadır.

#### 4.1.3 Elektrotların yüzey görüntülerinin değerlendirilmesi

Çıplak bakır ile 24 saat bekleme süresi sonunda 20 mM MPTSC derişiminde film kaplı bakır elektrotların ayrıntılı yüzey analizleri SEM, FE-SEM ve AFM teknikleri ile incelenmiştir. SEM ve FE-SEM yüzey görüntüleri Fotoğraf 4.1 ve Fotoğraf 4.2'de verilmiştir.



**Fotoğraf 4.1.** Çıplak bakır elektrot (a) ve MPTSC kaplı bakır elektrot (b) SEM görüntüleri

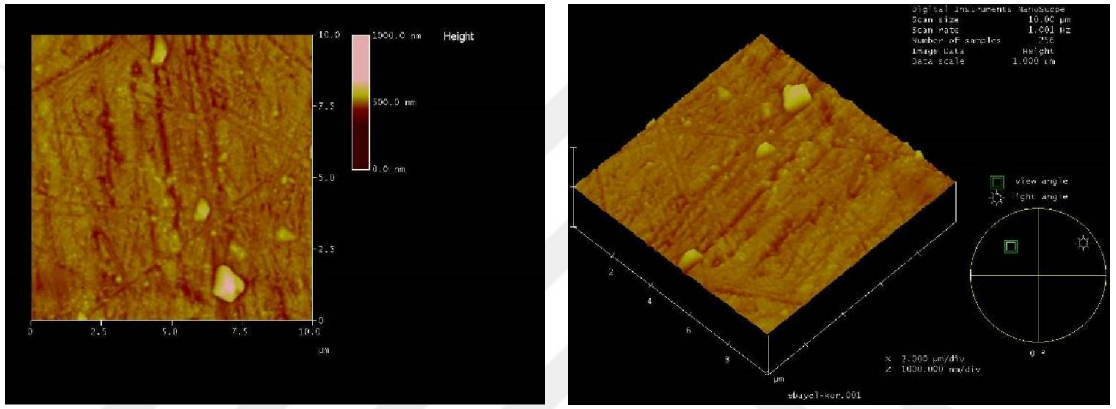


**Fotoğraf 4.2.** 20 mM MPTSC kaplı bakır elektrot FE-SEM görüntüleri

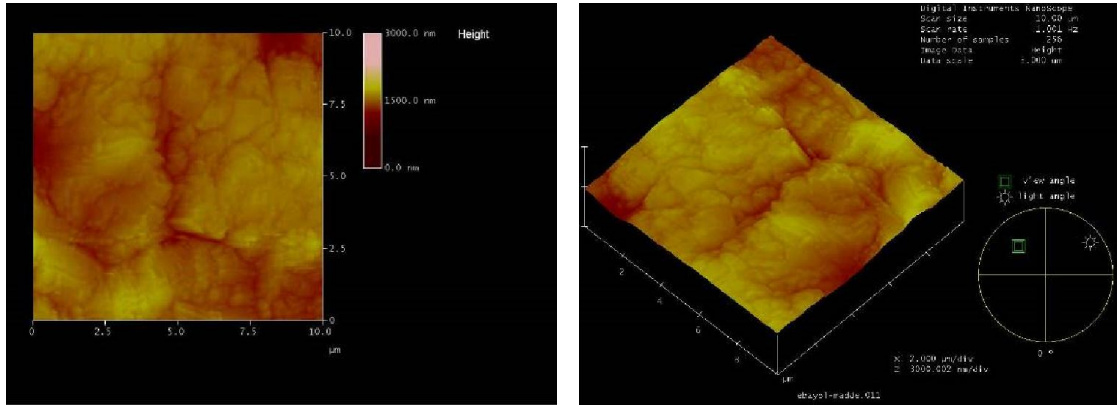
Fotoğraf 4.1 (a)'daki yüzey görüntüsünde, zımpara kağıdı ile aşındırılmış çıplak bakır yüzeyindeki sıyrıklar ve çizgiler görülmektedir. Ancak 20 mM MPTSC film kaplı bakır

elektrotun morfolojisinde, yüzeyin bariz bir şekilde değiştiği MPTSC filminin oluştuğu açık bir şekilde görülmektedir. Bu durum bakır yüzeyine MPTSC moleküllerinin kendi kendine biriktiğinin ve tabaka oluşturduğunun kanıtıdır. Bakır yüzeyinde MPTSC molekülünün kendiliğinden biriken bir tabaka oluşturması NaCl ortamında bakırın korozyonuna karşı bir direnç sağlayacağını düşündürmektedir.

Bakır ve etanol+aseton ortamında 20 mM MPTSC derişiminde 24 saatlik sürede kaplanmış bakır elektrotun iki boyutlu (2D) ve üç boyutlu (3D) AFM görüntüleri sırasıyla Fotoğraf 4.3 ve Fotoğraf 4.4’de verilmiştir.



**Fotoğraf 4.3.** Çıplak bakır elektrotun AFM görüntüleri



**Fotoğraf 4.4.** 20 mM MPTSC çözeltisinde MPTSC kaplı bakır elektrotun AFM görüntüleri

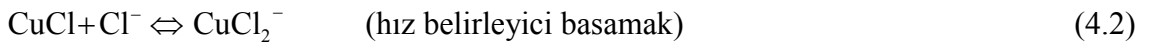
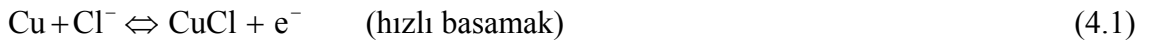
Fotoğraf 4.3’de parlatılmış çıplak bakır yüzeyinde görülen dikey çizgiler zımparalama sırasındaki oluşan ince çiziklerden kaynaklanmaktadır. Fotoğraf 4.4’de 20 mM’lık

MPTSC çözeltisinde film ile kaplı bakır yüzeyin AFM görüntülerinde homojen bir yüzeyin olması MPTSC filminin oluştuğunun bir başka kanıtıdır.

## 4.2 Elektrokimyasal Ölçümler

### 4.2.1 Dönüşümlü voltametri ölçümleri

Dönüşümlü voltametri, kimyasal olarak adsorplanmış moleküllerin etkinliğini değerlendirmek ve optimum koşulları saptamak için oldukça kullanışlı bir yöntemdir. Şekil 4.3'de, -0,6 V ile 0,8 V potansiyel arasında %3,5'lük NaCl çözeltisinde, çıplak bakır elektrotun voltamogramı verilmiştir. Çıplak bakır elektrot için üç anodik pik ve bir katodik pik gözlemlenmiştir. Pik (a), Cu'dan CuCl'ye kadar olan anodik reaksiyonu temsil eder, pik (b) CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>'nin oluşumu anlamına gelir, pik (c) CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>'nin CuCl'ye reaksiyonuna karşılık gelir ve pik (d) CuCl'den Cu'ya indirgeme işlemini temsil eder. Klorürlü çözeltilerde bakır anodik çözünmesi, Cu'nun Cu (I)'e ve daha sonra Cu (II)'ye oksidasyonu literatürde belirtilmektedir. Bakırın iki basamaklı anodik çözünme mekanizması (a ve b piki) Eşitlik 4.1 ve 4.2'de verilmiştir (Wang vd., 2003).

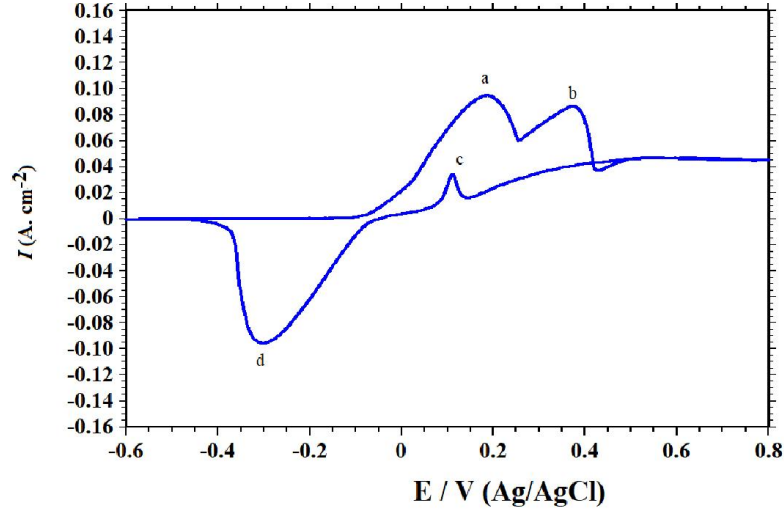


CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>'nin CuCl'ye reaksiyonu (c piki) için Eşitlik 4.3 ve 4.4 ile verilmiştir (Qiang vd., 2015).



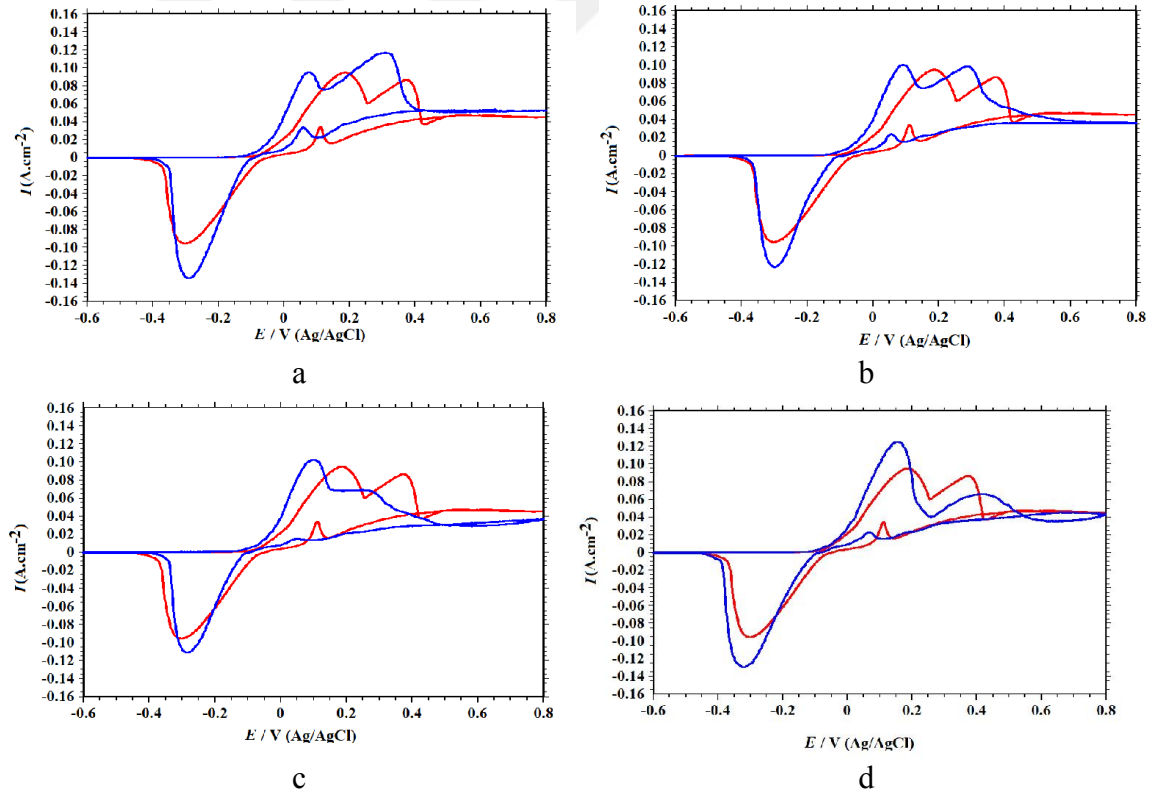
Ters yöne taramada, CuCl korozyon ürünü için kısmen indirgenme reaksiyonu (d piki) Eşitlik 4.5'de verilmiştir (Wang vd., 2003).





**Şekil 4.3.** %3,5 NaCl çözeltide çıplak bakır elektrotun dönüşümlü voltamogramı (tarama hızı 20 mV/s)

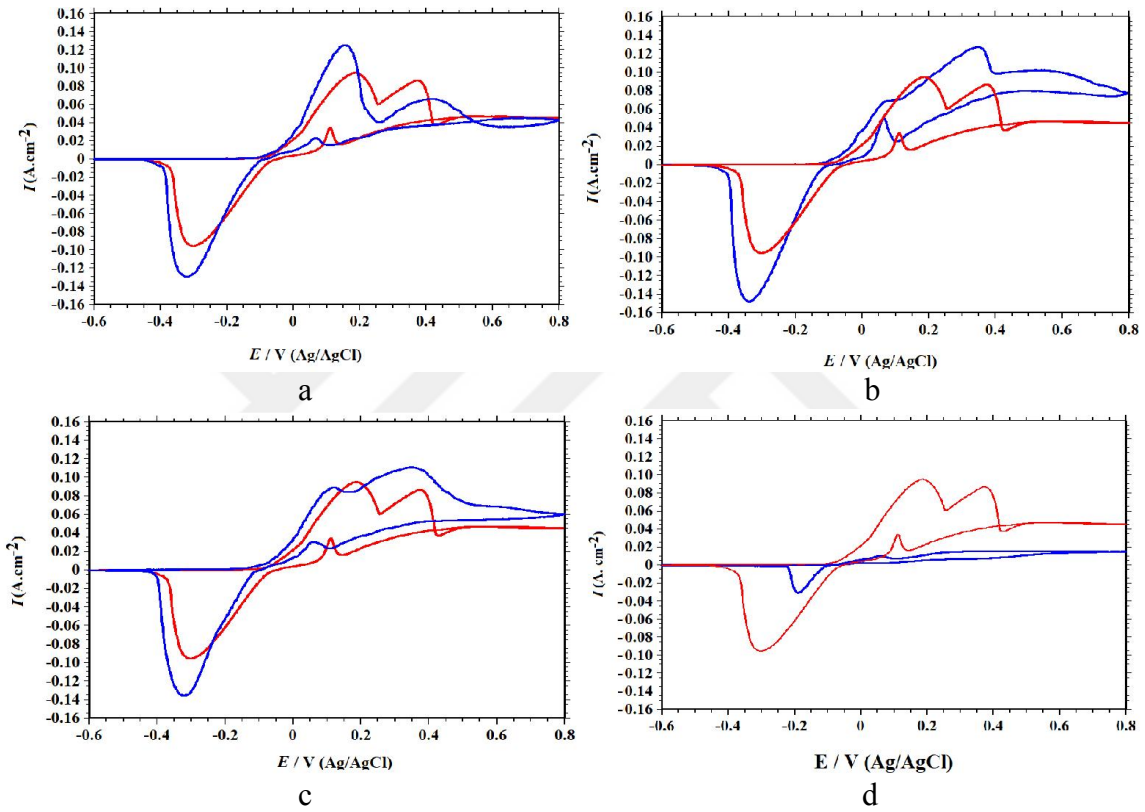
Bakır elektrot yüzeyinde MPTSC molekülünün kendi kendine biriken filminin özellikleri üzerine derişimin etkisi 0,1 mM, 1 mM, 10 mM ve 20 mM MPTSC içeren ortamlarda incelenmiş ve farklı derişimlere ait voltamogramlar Şekil 4.4’de verilmiştir.



**Şekil 4.4.** Çıplak bakır (kırmızı) ve 3 saat süreyle farklı derişimde MPTSC kaplı bakır (mavi) elektrotların % 3,5 NaCl içeren ortamda dönüşümlü voltamogramları (tarama hızı 20 mV/s) 0,1 mM (a), 1 mM (b), 5 mM (c), 20 mM (d)

Derişiminin artmasıyla anodik piklerde az da olsa azalma gözlenmiştir. En etkin MPTSC derişimi 20 mM olarak bulunmuştur.

En etkin derişim olan 20 mM'da MPTSC'nin bakır elektrot yüzeyinde kendi kendine birikmesine bekleme süresinin etkisi 3, 6, 12 ve 24 saat sonunda -0,6 V ile 0,8 V potansiyel aralığında, % 3,5'luk NaCl çözeltisinde dönüşümlü voltametri tekniği ile incelenmiş ve voltamogramlar Şekil 4.5'de verilmiştir.



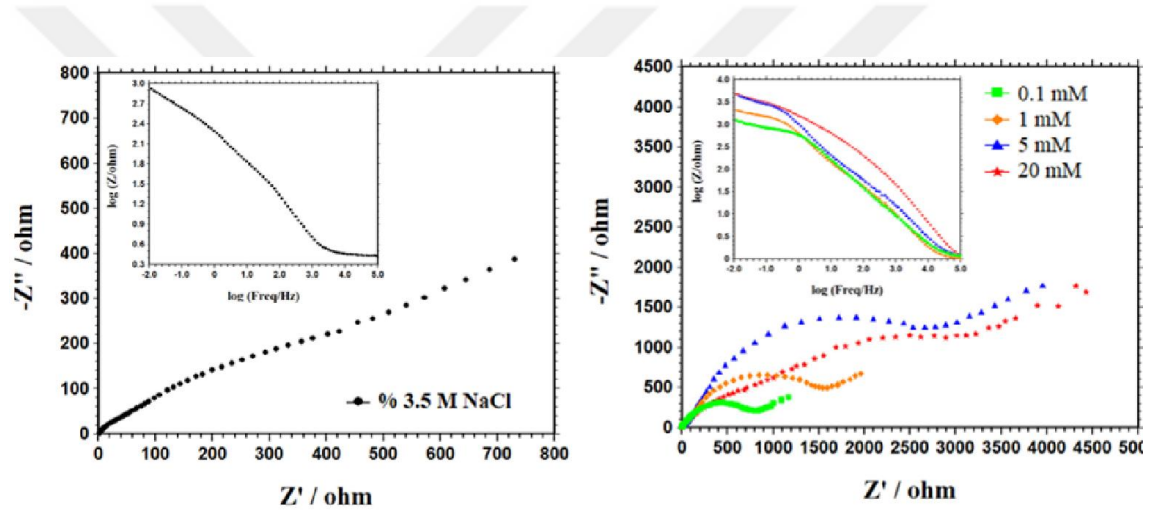
**Şekil 4.5.** % 3,5 NaCl içeren çözeltide çıplak bakır elektrotun (kırmızı) ve farklı bekleme süreleri sonunda 20 mM MPTSC kaplı bakır elektrotun (mavi) dönüşümlü voltamogramları, (tarama hızı 20 mV/s) 3 saat (a), 6 saat (b), 12 saat (c), 24 saat (d)

Şekil 4.5 (a), (b) ve (c)'de görüldüğü gibi 20 mM MPTSC'nin bakır elektrot yüzeyinde birikme süresinin artmasıyla özellikle  $\text{CuCl}_2^-$  oluşum piki azalmaktadır. 20 mM MPTSC'nin bakır elektrot yüzeyinde 24 saat bekleme süresi sonunda oluşan sıkı ve homojen film dolayısıyla hem indirgenme hem de yükseltgenme pikinin azaldığı Şekil 4.5 (d)'den açıkça görülmektedir. Bu kaplamanın bakırı klorürlü ortamda korozyona karşı etkili bir şekilde koruyabileceği düşünülmektedir.

MPTSC film ile kaplı elektrot için, oksidasyon pikleri (a), (b), (c) ve indirgeme piki (d), çıplak elektrotunkinden daha küçüktür. Bu sonuçlar filmin bakır substratın oksidasyonunu inhibe ettiğini ve takip eden indirgenme reaksiyonunu sınırladığını göstermektedir.

#### 4.2.2 Elektrokimyasal impedans ölçümleri

Bakırın ve farklı derişimlerde (0,1 mM, 1 mM, 5 mM ve 20 mM) 3 saat süreyle MPTSC kaplanmış bakır elektrotların elektrokimyasal davranışı % 3,5'luk NaCl çözeltisi içinde AC impedans yöntemiyle incelenmiştir. Elde edilen Nyquist diyagramları Şekil 4.6'da verilmiştir.



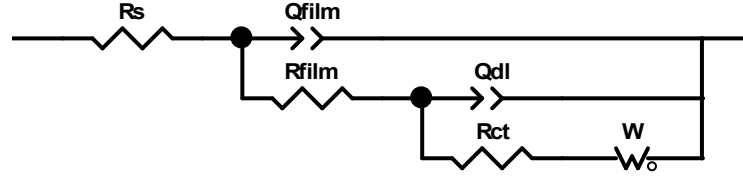
Şekil 4.6. Çıplak bakır ve 3 saat süreyle farklı derişimlerde MPTSC kaplı bakırın %3,5'luk NaCl çözeltisinde elde edilen Nyquist eğrileri

CHI 660 B model elektrokimyasal analizör cihazından elde edilen deneysel verilerden yararlanılarak ZView yazılımı ile sistemin Şekil 4.7'de verilmiş olan eşdeğer devresi oluşturulmuş ve korozyon parametreleri hesaplanmıştır. Benzer devre literatürde de verilmiştir (Tasić vd., 2018).

Yüzde film etkinliği değerleri aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır:

$$\varphi(\%) = \frac{R_p - R_p^0}{R_p} \times 100 \quad (4.6)$$

Burada  $R_p^0$  ve  $R_p$  sırasıyla çıplak bakır ve MPTSC kaplı bakırın polarizasyon direnci değerlerini göstermektedir. Belirlenen impedans parametreleri ve hesaplanan yüzde film etkinliği ( $\% \phi$ ) değerleri Çizelge 4.2’de verilmiştir.



**Şekil 4.7.** %3,5’luk NaCl çözeltisi içinde çıplak bakır elektrot ve farklı derişimdeki MPTSC film ile kaplanan bakır elektrotlar için önerilen eşdeğer devre

Klorür içeren çözeltide çıplak bakır elektrotun, ZView yazılımından uyarlanan Nyquist eğrisinden belirlenen  $R_s$ ,  $R_{film}$  ve  $R_{ct}$  değerleri  $2,66 \Omega.cm^2$ ,  $50 \Omega.cm^2$  ve  $258 \Omega.cm^2$ ,  $Q_{dl}$  ve  $Q_{film}$  değerleri  $2,25 \times 10^{-5} \mu F.cm^{-2}$  ve  $3,39 \times 10^{-5} \mu F.cm^{-2}$ ,  $n_1$  ve  $n_2$  değerleri 0,62 ve 0,83 olarak bulunmuştur.

**Çizelge 4.2.** Farklı derişimlerde MPTSC film kaplı ve kaplı olmayan bakır elektrotun %3,5’luk NaCl çözeltisinde EIS ölçümlerinden belirlenen korozyon parametreleri

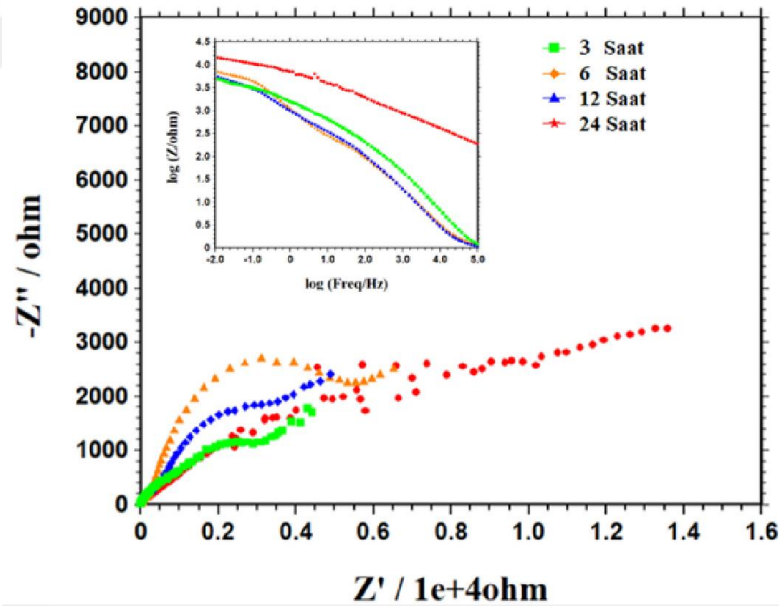
	% 3,5 NaCl	0,1 mM	1 mM	5 mM	20 mM
$R_s (\Omega.cm^2)$	2,66	0,98	0,91	0,97	1,21
$R_{film} (\Omega.cm^2)$	50	51	67	77,0	65
$R_{ct} (\Omega.cm^2)$	258	773	1783	3771	3700
$R_p (\Omega.cm^2)$	308	824	1850	3848	3765
W-R	2115	1257	45	137	121
$Q_{dl} (\mu F.cm^{-2})$	$2,25 \times 10^{-5}$	$6,61 \times 10^{-6}$	$1,91 \times 10^{-5}$	$1,07 \times 10^{-5}$	$5,8 \times 10^{-7}$
$n_1$	0,62	0,75	0,75	0,76	0,65
$Q_{film} (\mu F.cm^{-2})$	$3,39 \times 10^{-5}$	$8,16 \times 10^{-6}$	$1,02 \times 10^{-5}$	$4,96 \times 10^{-6}$	$5,1 \times 10^{-7}$
$n_2$	0,83	0,76	0,83	0,81	0,81
$\% \phi$	-	63	83	92	92

Şekil 4.6’den da açık bir şekilde görüldüğü gibi tüm MPTSC kaplı ortamlarda elde edilen Nyquist eğrilerinden belirlenen polarizasyon direnci değerleri MPTSC derişimi arttıkça artmıştır. Çıplak bakır elektrotun % 3,5’luk NaCl çözeltisinde  $R_p$  değeri  $308 \Omega.cm^2$  olmuştur. Yüzeyi film kaplı tüm bakır elektrotların  $R_{ct}$  değerleri MPTSC derişiminin artmasıyla artmıştır. 20 mM MPTSC kaplı bakır elektrotun klorür içeren

çözeltideki  $R_p$  değeri  $3765 \Omega \cdot \text{cm}^2$  olmuş, en yüksek yüzde film etkinliği değeri de % 92 olarak hesaplanmıştır. En yüksek derişimde MPTSC kaplı elektrotun  $Q_{dl}$ ,  $Q_{film}$ ,  $n_1$  ve  $n_2$  değerleri sırasıyla  $5,8 \times 10^{-7} \mu\text{F}/\text{cm}^2$  ve  $5,1 \times 10^{-7} \mu\text{F}/\text{cm}^2$ , 0,65 ve 0,81 bulunmuştur (Çizelge 4.2).

Polarizasyon direncindeki artış, çift tabaka kapasitansındaki azalmalar ve yüzde film etkinliği değerlerindeki artışlar, bakır elektrot yüzeyinde oluşan MPTSC filminin geçirgenliğinin azaldığının ve MPTSC derişiminin artmasıyla yüzeyde daha yoğun film oluştuğunun kanıtıdır (Appa Rao vd., 2014a; Appa Rao vd., 2014b).

Bakırın, % 3,5'luk NaCl çözeltisinde ve etanol+aseton ortamında 20 mM MPTSC derişiminde farklı bekleme sürelerinde kaplanmış bakır elektrotların elektrokimyasal davranışı da AC impedans yöntemiyle incelenmiştir. Elde edilen Nyquist diyagramları Şekil 4.8'de ve bu grafiklerden belirlenen korozyon parametreleri Çizelge 4.3'de verilmiştir.



**Şekil 4.8.** Bakırın ve farklı bekleme süreleri sonunda 20 mM MPTSC kaplı bakırın % 3,5'luk NaCl içeren çözeltilerde elde edilen Nyquist eğrileri

Şekil 4.8'deki impedans spektrumlarına ait eşdeğer devre, Şekil 4.7'de önerilen eşdeğer devre ile uygunluk göstermektedir. Çizelge 4.3'de, farklı bekleme sürelerinde kaplanmış bakır elektrotların, direnç değerleri ve hesaplanan % film etkinliği değerleri verilmiştir.



**Çizelge 4.3.** Bakırın ve farklı bekleme süreleri sonunda 20 mM MPTSC kaplı bakırın % 3,5'lik NaCl içeren çözeltilerde EIS ölçümlerinden belirlenen korozyon parametreleri

	%3,5 NaCl	3 saat	6 saat	12 saat	24 saat
$R_s$ ( $\Omega.cm^2$ )	2,66	1,21	0,92	0,91	0,7
$R_{film}$ ( $\Omega.cm^2$ )	50	65	257	256	1551
$R_{ct}$ ( $\Omega.cm^2$ )	258	3700	7248	7587	7289
$R_p$ ( $\Omega.cm^2$ )	308	3765	7505	7843	8840
W-R	2115	121	182	257	248
$Q_{dl}$ ( $\mu F.cm^{-2}$ )	$2,25 \times 10^{-5}$	$5,8 \times 10^{-7}$	$1,82 \times 10^{-4}$	$3,3 \times 10^{-4}$	$1,66 \times 10^{-10}$
$n_1$	0,62	0,65	0,79	0,6	0,51
$Q_{film}$ ( $\mu F.cm^{-2}$ )	$3,39 \times 10^{-5}$	$5,1 \times 10^{-7}$	$4,50 \times 10^{-5}$	$3,11 \times 10^{-5}$	$3,75 \times 10^{-12}$
$n_2$	0,83	0,81	0,81	0,85	0,41
% $\varphi$	-	92	96	96	97

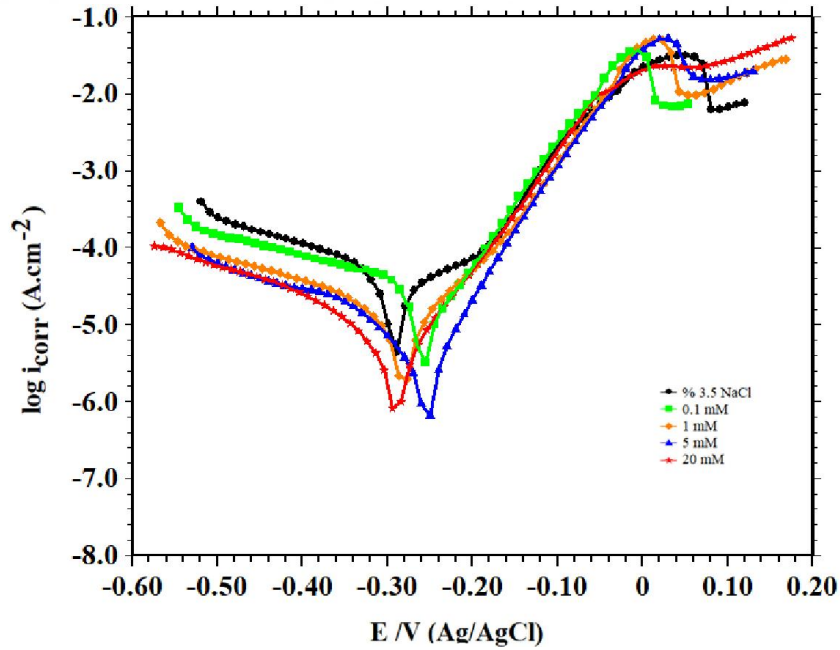
MPTSC'nin film özellikleri üzerine bekleme süresinin etkisi incelendiğinde; 24 saat bekleme süresi sonunda maksimum  $R_p$  değerine ulaşılmış, 8840  $\Omega.cm^2$  olmuştur. Yüzde film etkinliği değeri ise % 97 olarak hesaplanmıştır.  $Q_{dl}$  ve  $Q_{film}$  değerleri kaplama çözeltilerinin derişiminin artmasıyla azalmış, 24 saatlik bekleme süresi sonunda sırasıyla  $1,6 \times 10^{-10}$   $\mu F.cm^{-2}$  ve  $3,75 \times 10^{-12}$   $\mu F.cm^{-2}$  olarak hesaplanmıştır. En yüksek derişimde 24 saat bekleme süresi sonunda film kaplanmış elektrotların  $n_1$  ve  $n_2$  değerleri 0,51 ve 0,41 bulunmuştur. Bu değerler çıplak bakır elektrotla hesaplanan değerlerden daha düşük olmuştur.

Polarizasyon direnci değerlerindeki artış, çift tabaka kapasitansı değerlerindeki azalmalar ve % film etkinliği değerlerindeki artışlar MPTSC filminin geçirgenliğinin azaldığını göstermektedir. Çıplak bakır elektrotun  $n$  değerlerinin, MPTSC kaplı bakır elektrot değerlerine göre daha yüksek olması ideal devreden sapmayı ifade etmektedir (Appa Rao vd., 2010; Wang vd., 2003). Kaplama çözeltilerinde kapasitif loopların çapları 20 mM MPTSC derişiminde 24 saatlik bekleme süresi sonuna kadar artmaktadır. Bu sonuç, 24 saatlik bekleme süresi sonunda MPTSC film kaplı bakır elektrotların yüzeyinde etkili bir film oluştuğu ve bakır yüzeyine klorür iyonlarının difüzyonunda bir bariyer olarak davrandığı şeklinde yorumlanmaktadır (Appa Rao vd., 2010; Wang vd., 2003). Kaplama maddesi MPTSC yapısında azot, kükürt ve oksijen heteroatomları ve benzen halkasında pi elektronları bulundurmaktadır. Bu atomlar ve elektronlar

aracılığıyla bakır yüzeyinde biriken MPTSC klorürlü ortamda bakır elektrotu korozyona karşı korumaktadır.

#### 4.2.3 Potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri

Bakır elektrotun ve farklı derişimlerde (0,1 mM, 1,0 mM, 5,0 mM, ve 20 mM) 3 saat süreyle MPTSC kaplı bakır elektrotun % 3,5'luk NaCl ortamında elektrokimyasal davranışı yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri çizilerek incelenmiş ve elde edilen eğriler Şekil 4.9 ve bu eğrilerden elde edilen korozyon parametreleri Çizelge 4.4.'te verilmiştir.



Şekil 4.9. Bakır ve farklı derişimlerde MPTSC kaplı bakırın % 3,5'luk NaCl çözeltisinde elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

Yüzde film etkinliği değerleri aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır:

$$\varphi(\%) = \frac{i_{kor}^0 - i_{kor}}{i_{kor}^0} \times 100 \quad (4.7)$$

Burada  $i_{kor}^0$  ve  $i_{kor}$  sırasıyla çıplak bakır ve MPTSC kaplı bakırın akım yoğunluğu değerleridir. Kaplı elektrotlarda MPTSC derişimi arttıkça yüzde film etkinliği değerleri de artmıştır. Yüzde film etkinliği değerlerinin dağılım aralığı % 34–83 olmuştur. Bakır

elektrotun  $E_{kor}$  değeri  $-0,293$  V'dur. MPTSC kaplı olan elektrotların  $E_{kor}$  değerlerinin dağılımı  $-0,254$  V ile  $-0,289$  V arasında olmuştur. Çıplak bakırın klorürlü ortamdaki katodik Tafel sabiti ( $-\beta_c$ )  $282$  mV/dec iken MPTSC kaplı elektrotlarda  $237$  mV/dec –  $339$  mV/dec aralığında değişmiştir.

**Çizelge 4.4.** Farklı derişimlerde MPTSC kaplı ve kaplı olmayan bakır elektrotun % 3,5 NaCl içeren çözeltilerde 3 saat potansiyodinamik polarizasyon parametreleri

MPTSC Derişimi (mM)	$E_{kor}$ (V/Ag/AgCl)	$-\beta_c$ (mV/dec)	$i_{kor}$ ( $\mu A.cm^{-2}$ )	$\phi$ (%)
0	-0,293	282	46,30	-
0,1	-0,259	339	30,72	34
1	-0,281	281	13,73	70
5	-0,254	268	7,73	83
20	-0,289	237	7,79	83

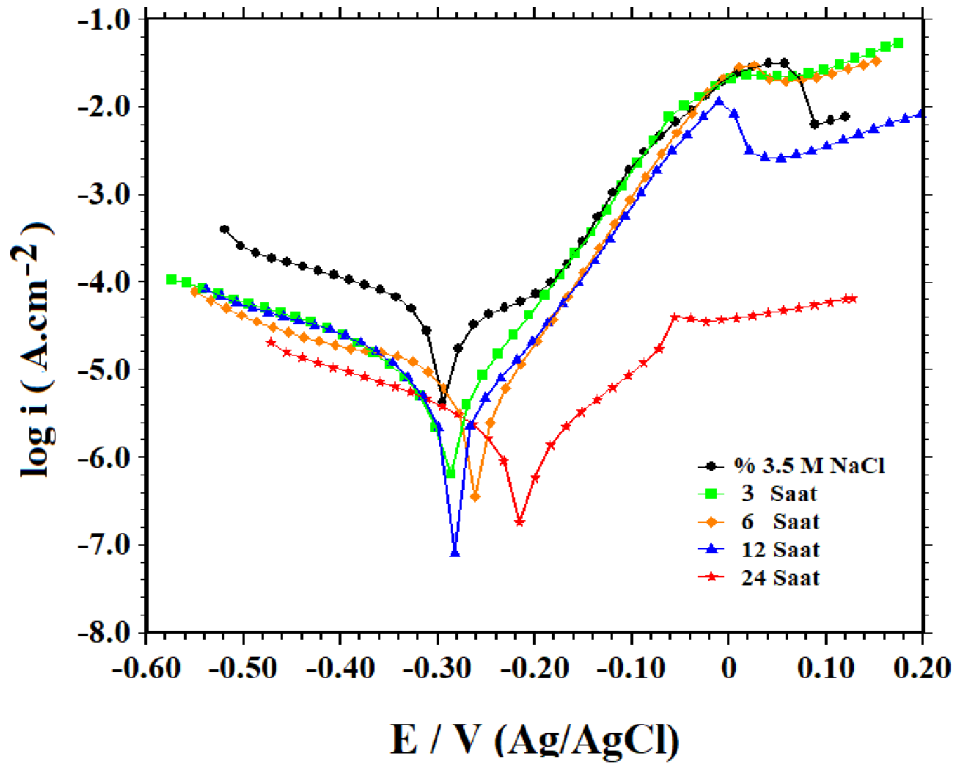
MPTSC kaplı olmayan bakır elektrotun  $i_{kor}$  değeri  $46,30 \mu A/cm^2$  iken, kaplamada MPTSC'nin derişimi arttıkça film kaplı bakır elektrotun akım yoğunluğu değerleri azalmıştır. MPTSC derişimi  $0,1$  mM,  $1,0$  mM,  $5$  mM, ve  $20$  mM olan çözeltilerde akım yoğunluğu değerleri sırasıyla  $30,72 \mu A/cm^2$ ,  $13,73 \mu A/cm^2$ ,  $7,73 \mu A/cm^2$  ve  $7,79 \mu A/cm^2$  olmuştur.

Filmin oluşmasında MPTSC derişiminin artmasıyla özellikle katodik akım yoğunluğu değerlerinin düşmesi ve % film etkinliği değerlerinin artması bakır yüzeyindeki MPTSC filminin katodik eğilimli karma tip inhibitör olarak davrandığını ve bakır yüzeyinde iyi bir koruyucu film oluşturduğunu göstermektedir (Appa Rao vd., 2009a; Appa Rao vd., 2009b; Quin vd., 2011). Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.4'den görüldüğü gibi, elektrokimyasal impedans ve yarı logaritmik akım potansiyel ölçümlerinden elde edilen yüzde film etkinliği değerleri kaplama çözeltilerinin derişiminin artmasıyla artmaktadır.

Çıplak bakır elektrot ve en yüksek derişimde ( $20$  mM) farklı bekleme sürelerinde ( $3$  saat,  $6$  saat,  $12$  saat ve  $24$  saat) MPTSC kaplı bakır elektrotun %3,5'luk NaCl

ortamında elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.10'da ve bu eğrilerden elde edilen korozyon parametreleri Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Şekil 4.10'da görüldüğü gibi, 20 mM MPTSC derişiminde 3 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.



Şekil 4.10. Bakırın ve farklı bekleme süreleri sonunda 20 mM MPTSC kaplı bakırın % 3,5 NaCl içeren çözeltilerde elde edilen polarizasyon eğrileri

Bakır elektrotun  $E_{kor}$  değeri  $-0,293$  V'dur. Farklı MPTSC kaplama sürelerinde elde edilen bakır elektrotların  $E_{kor}$  değerlerinin dağılımı  $-0,212$  V ile  $-0,289$  V arasında olmuştur (Çizelge 4.5). MPTSC kaplı elektrotların korozyon potansiyeli değerleri, bütün bekleme sürelerinde daha pozitif potansiyellere kaymıştır. En yüksek derişimde MPTSC içeren ortamlarda kaplama süresi arttıkça hem anodik hem de katodik korozyon akım yoğunluğu değerlerinin azaldığı görülmektedir.

**Çizelge 4.5.** Bakırın ve farklı bekleme süreleri sonunda 20 mM MPTSC 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	-0,293	282	46,30	-
3	-0,289	237	7,79	83
6	-0,261	305	6,82	85
12	-0,284	245	7,59	84
24	-0,212	252	1,79	96

Çizelge 4.5’de, farklı bekleme sürelerinde kaplanmış bakır elektrotların, korozyon akım yoğunluğu değerlerinden hesaplanan yüzde film etkinliği değerleri verilmiştir. MPTSC’nin film özellikleri üzerine kaplama süresinin etkisi 24 saat bekleme süresi sonunda en düşük korozyon akım yoğunluğu değerine ulaşmış ve  $1,79 \mu A.cm^{-2}$  olmuştur. Yüzde film etkinliği değeri ise 96 olarak hesaplanmıştır.

Özellikle 24 saatlik bekleme süresi sonunda MPTSC kaplı bakır elektrotun yüzeyinde oluşan koruyucu tabakanın bariyer özelliği bakırın korozyona karşı dayanımını arttırdığı ve metal kaplama ara yüzeyindeki oksijen indirgenmesi gibi reaksiyonları azalttığı şeklinde yorumlanmaktadır.

## BÖLÜM V

### SONUÇLAR

2-metoksi feniltiyosemikarbazit (MPTSC) molekülünün bakır elektrot yüzeyinde farklı MPTSC derişimleri ve farklı bekleme sürelerinde kendi kendine biriken filminin inhibitör etkisini incelemek amacıyla yapılan bu çalışmadan aşağıdaki sonuçlar çıkarılmıştır:

- ATR-FTIR, EDX, SEM, FE-SEM ve AFM analizleri, bakır elektrot yüzeyinde MPTSC filminin oluştuğunu göstermiştir.
- Dönüşümlü voltamogram sonuçları, MPTSC tek tabaka filminin bakırın hem yükseltgenme hem de indirgenme tepkimesini büyük ölçüde engellediğini ve MPTSC 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 MPTSC filminin geçirgenliğinin azaldığı ve MPTSC derişiminin artmasıyla yüzeyde daha yoğun film oluştuğunu göstermiştir.
- MPTSC kaplı elektrotları korozyon potansiyeli değerleri düşük derişimlerde çok fazla değişmezken yüksek derişimdeki MPTSC filmi ile kaplı elektrotlarda anodik potansiyellere kaymıştır. Korozyon akım yoğunluğu değerleri azalmış ve % film etkinliği değerleri artmıştır.
- Bakır elektrotun korozyona karşı en etkin filminin, 20 mM MPTSC çözeltisinde 24 saat bekleme sonunda elde edildiği bulunmuştur.
- Elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve yarı logaritmik akım potansiyel ölçümlerinden elde edilen sonuçların birbiriyle uyumlu olduğu görülmüştür.
- Farklı korozif ortamlarda farklı maddelerle kendiliğinden biriken tabakanın inhibitör etkisi araştırılabilir.

## KAYNAKLAR

Akinbulu, I.A., Khene, S. and Nyokong, T., “Surface properties of self-assembled monolayer films of tetra-substituted cobalt, iron and manganese alkylthio phthalocyanine complexes”, *Electrochim. Acta* 55, 7085-7093, 2010.

Altunbaş, E., Polirodaninin Bakır Üzerine Elektrokimyasal Sentezi ve Korozyon Davranışlarının Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, s. 10-12, 2008.

Appa Rao, B.V., Chaitanya Kumar, K., Yakub Iqbal, Md. and Sreedhar, B., “Corrosion protection of copper by self assembled monolayers”, *Indian J. Chem. Techn.* 16, 25-31, 2009a.

Appa Rao, B.V., Yakub Iqbal, Md. and Sreedhar, B., “Self-assembled monolayer of 2-(octadecylthio)benzothiazole for corrosion protection of copper”, *Corros. Sci.* 51, 1441-1452, 2009b.

Appa Rao, B.V., Yakub Iqbal, Md. and Sreedhar, B., “Electrochemical and surface analytical studies of the self-assembled monolayer of 5-methoxy-2-(octadecylthio) benzimidazole in corrosion protection of copper”, *Electrochim. Acta* 55, 620-631, 2010.

Appa Rao, B.V., Yakub Iqbal, Md., Narsihma Reddy, M. and Chaitanya Kumar, K., “Self-assembled nanofilm of 1,2-dihydro-3-(oktadecylthio)benzotriazine on copper for corrosion protection”, *B. Mater. Sci.* 37(2), 185-197, 2014a.

Appa Rao, B.V., Yakup Iqbal, Md., Chaitanya Kumar, K. and Narsihma Reddy, M., “Corrosion protection of copper by self assembled nano film of 4-amino-3-(okta decylthio)-6-methyl-1,2,4-triazinone”, *Indian J. Chem. Techn.* 21, 188-198, 2014b.

Arslan, E., Bakırın korozyonuna kendi kendine biriken 4-(2-aminofeniltiy)-5-(5-merkaptopentiltiy)ftalonitril filminin inhibisyon etkisinin belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Osmaniye, s. 13-14, 2014.

Arslan, O., Bakır Sektör Profili, *İstanbul Ticaret Odası*, İstanbul, 2006.

Ateş, S.D. ve Erbil, M., “Korozyon Hızı Belirlenmesinde Buttlar-Volmer Eşitliği ve İmpedans Yönteminin Kıyaslanması”, *Ç.Ü. Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi* 34 (4), 92-99, 2016.

Bayol, E., Hekzametilentetraminin klorürlü ve sülfatlı ortamlarda çeliğin korozyon davranışına etkilerinin incelenmesi, Doktora Tezi, *Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Niğde, s. 14-19, 2005.

Behera, S. and Raj, C.R., “Self-assembled monolayers of thiosubstituted nucleobases on gold electrode for the electroanalysis of NADH, ethanol and uric acid”, *Sensor. Actuat. B-Chem.* 128(1), 31-38, 2007.

Behpour, M. and Mohammadi, N., “Investigation of inhibition properties of aromatic thiol self-assembled monolayer for corrosion protection”, *Corros. Sci.* 65, 331-339, 2012.

Cerit, A.M., Makine Mühendisliği El Kitabı (Üretim ve Tasarım), Cilt-1, *TMMOB Makine Mühendisleri Odası*, Ankara, 1994.

Chaki, N.K. and Vijayamohanan, K., “Self-assembled monolayers as a tunable platform for biosensor applications”, *Biosens. Bioelectron.* 17(1-2), 1–12, 2002.

Chen, D. and Li, J., “Interfacial design and functionization on metal electrodes through self-assembled monolayers”, *Surf. Sci. Rep.* 61, 445–463, 2006.



Chen, W., Hong, S., Li, H.B., Luo, H.Q., Li, M. and Li, N.B., “Protection of copper corrosion in 0.5 M NaCl solution by modification of 5-mercapto-3-phenyl-1.3.4-thiadiazole-2-thione potassium self-assembled monolayer”, *Corros. Sci.* 61, 53-62, 2012.

Demirel, G., Kendiliğinden düzenlenen tek tabaka yöntemi ile ışık kontrollü DNA çip tasarımı, Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, s. 9-15, 2009.

Doruk, M., Metalik Malzemeler ve Korozyon, *Orta Doğu Teknik Üniversitesi*, Ankara, 2014.

Ehteshamzade, M., Shahrabi, T. and Hosseini, M.G., “Inhibition of copper corrosion by self-assembled films of new Schiff bases and their modification with alkanethiols in aqueous medium, *Appl. Surf. Sci.* 252(8), 2949-2959, 2006.

Erbil, M., “Alternatif Akım (A.C.) İmpedansı Yöntemiyle Korozyon Hızı Belirlenmesi”, *Doğa* 3, 100–111, 1987.

Erbil, M., “Korozyon hızının AC impedans tekniği ile ölçümü ve uygulamaları”, *VIII. Uluslararası Korozyon Sempozyumu*, Eskişehir, Türkiye, s. 29–40, 09-12 Ekim, 2002.

Erbil, M., Korozyon : İlkeler – Önlemler, *Korozyon Derneği*, Ankara, 2012.

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

Hosseinpour, S., Molecular studies of initial atmospheric corrosion of copper, Doctoral Thesis in Corrosion Science, *Royal Institute of Technology*, Stockholm, s. 5-6, 2013.

İşdaş, O., “Elektrokimyasal Korozyon İlkeleri”, TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası Metalurji Dergisi, [https://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi155/d155\\_4548.pdf](https://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi155/d155_4548.pdf), Haziran 2010.

Kaymak, E., Ito yüzeyine biriktirilen koloidal yapıların elektrokimyasal karakterizasyon, Yüksek Lisans Tezi, **Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Konya, s. 7-10, 2010.

Koçak, H., Bakır Alaşımları El Kitabı, **Sağlam Metal**, İstanbul, 2006

Leçe, H.D., Bazı makro yapılı aromatik shiff bazlarının asidik ortamdaki çelik korozyonuna etkisinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, **Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, s. 4-8, 2008.

Li, C., Li, L. and Wang, C., “Study of the inhibitive effect of mixed self-assembled monolayers on copper with SECM”, **Electrochim. Acta** 115, 531-536, 2014.

Özmen, M., Katı destek yüzeyleri üzerine koloidal yapıların mikro ve nano desenlenmesi ve onların fonksiyonlandırılması, Doktora Tezi, **Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Konya, s. 14-21, 2011.

Pourbaix, M., Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, 2<sup>nd</sup> Eng.Ed., **National Association of Corrosion Engineers**, Houston-Texas, 1974.

Qiang, Y., Zhang, S., Xu, S. And Yin, L., “The effect of 5-nitroindazole as an inhibitör fort he corrosion of copper in a 3.0% NaCl solution”, **Roy. Soc. Ch.** 5, 63866-63873, 2015.

Quan, Z., Chen, S. and Li, S., “Protection of copper corrosion by modification of self-assembled films of Schiff bases with alkanethiol”, **Corros. Sci.** 43, 1071-1080, 2001.

Quin, T.T., Li, J., Luo., H.Q., Li, M. and Li, N.B., “Corrosion inhibition of copper by 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole monolayer in acidic solution”, **Corros. Sci.** 53, 1072-1078, 2011.

Schwartz, D.K., “Mechanisms and kinetics of self-assembled monolayer formation”, **Annu. Rev. Phys. Chem.** 52(1), 107-137, 2001.

Subramanian, S. and Sampath, S., “Enhanced stability of short- and long-chain diselenide self-assembled monolayers on gold probed by electrochemistry, spectroscopy, and microscopy”, *J. Colloid Interf. Sci.* 312, 413–424, 2007.

Sung, M.M. and Kim, Y., “Self-assembled monolayers of alkanethiols on clean copper surfaces”, *B. Korean Chem. Soc.* 22(7), 748-752, 2001.

Tasić, Ž.Z., Mihajlović, M.B.P., Radovanović, M.B. and Antonijević, M.M., “Electrochemical investigations of copper corrosion inhibition by azithromycin in 0.9 % NaCl”, *J. Mol. Liq.* 265, 687-692, 2018.

Telegdi, J., Otmacic-Curkovic, H., Marusic, K., Al-Taher, F., Stupnisek-Lisac, E. and Kalman, E., “Inhibition of copper corrosion by self assembled amphiphiles”, *Chem. Biochem. Eng. Q.* 21(1), 77-82, 2007.

Ulman, A., “Formation and structure of self-assembled monolayers”, *Chem. Rev.* 96(4), 1533-1554, 1996.

Ultav, G., Süperhidrofobik tekstil yüzeylerinin oluşturulması ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, s. 21, 2014.

Ünak, İ., CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> ince filmlerinin elektriksel ve optik özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli, s. 28-29, 2015.

Ünal, İ.H., Tuncel, S., Yücel, M.B., Yoleri, B. ve Aslan, M., Türkiye ve Dünyada Bakır, *Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü*, Ankara, 2016.

Üneri, S., Korozyon ve Önlenmesi, *Ankara Üniversitesi*, Ankara, 2000.

Wang, C-T., Chen, S-H., Ma, H-Y and Qi, C-S., “Protection of copper corrosion by carbazole and N-vinylcarbazole self-assembled films in NaCl solution, *J. Appl. Electrochem.* 33, 179-186, 2003.

Wiles, D.M. and Suprunchuk, T., “The infrared absorption of thiosemicarbazide and related compounds : NH<sub>2</sub> and NH vibrations”, *Can. J. Chem.* 47, 1087, 1969.

Yalçın, H. ve Koç, T., Mühendisler İçin Korozyon, *TMMOB Kimya Mühendisleri Odası*, Ankara, 1998.

Yorgancı, E., Kendiliğinden tek tabaka oluşumuna dayalı enzim temelli biyosensör sistemleri geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmir, s. 1-18, 2009.

Zhang, D-Q., He, X-M., Cai, Q-R., Gao, L-X. and Kim, G-S., “pH and iodide ion effect on corrosion inhibition of histidine self-assembled monolayer on copper”, *Thin Solid Films* 518(10), 2745-2749, 2010.

Zhang, D-Q., Liu, P-H., Gao, L-X., Joo H-G. and Lee, K-Y., “Photosensitive self-assembled membrane of cysteine against copper corrosion”, *Mater. Lett.* 65(11), 1636-1638, 2011.

## ÖZ GEÇMİŞ

Miraç ÖZKAN, 21.05.1982 tarihinde Devrekani/KASTAMONU'da doğdu. İlk, orta ve lise öğretimini Ankara'da tamamladı. 2000 yılında girdiği Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 2004'te mezun oldu. 2005-2007 yılları arasında Samur Halıları A.Ş.'de işletme mühendisi olarak çalıştı. 2008 yılından beri Kara Kuvvetleri Komutanlığında sivil mühendis olarak çalışmaktadır. Evli ve bir kız çocuk annesidir.



## TEZ ÇALIŞMASINDAN ÜRETİLEN ESERLER

Bu tez çalışmasından, 1 (bir) adet uluslararası bildiri üretilmiştir. Bu üretilen çalışma aşağıda sunulmuştur.

Özkan, M., Bayol, E. ve Kandemirli, F., “Preparation of SAM films of 2-methoxy phenylthiosemicarbazide and investigation of inhibition effect on copper corrosion”, *International Congress on Engineering and Life Science*, Kastamonu, s. 578, 26-29 April, 2018.



