

**T.C.
BİNGÖL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**AMİNORODANİN İLE SİNNAMALDEHİT SCHİFF BAZI: KOROZYON
İNİHİTÖRÜ VE KENDİ KENDİNE BİRİKEN TEK TABAKALI FİLM
UYGULAMALARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Derya ÖZDEMİR POLAT

KİMYA ANABİLİM DALI

**TEZ DANIŞMANI
Prof. Dr. Ramazan SOLMAZ**

BİNGÖL-2020



T.C.
BİNGÖL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**AMİNORODANİN İLE SİNNAMALDEHİT SCHİFF BAZI: KOROZYON
İNHİBİTÖRÜ VE KENDİ KENDİNE BİRİKEN TEK TABAKALI FİLM
UYGULAMALARI**

Prof. Dr. Ramazan SOLMAZ danışmanlığında, Derya ÖZDEMİR POLAT tarafından hazırlanan bu çalışması 31/01/2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Ramazan SOLMAZ *İmza* :
Üye : Doç. Dr. Mahmut TOPRAK *İmza* :
Üye : Dr. Öğr. Üyesi Ali DÖNER *İmza* :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulunun/...../..... tarih ve/.....
nolu kararı ile onaylanmıştır.

Doç. Dr. Zafer ŞİAR
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) (Proje No: 115M613) ve Bingöl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (BÜBAP) (Proje No: BAP-SBF.2019.00.001) projeleri kapsamında desteklenmiştir.

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında, rodaninin kendi kendine biriken tek tabakalı filmlerin hazırlanması, karakterize edilmesi ve bakırın korozyonuna inhibisyon etkilerinin incelenmesi çalışmaları Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) (Proje No: 115M613), rodaninin inhibitör etkisinin incelenmesi çalışmaları ise Bingöl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (BÜBAP) tarafından (Proje No: BAP-SBF.2019.00.001) desteklenmiştir. Yüksek Lisans Öğrencisi olarak TÜBİTAK projesinde bir süre bursiyer olarak çalıştım. Desteklerinden dolayı TÜBİTAK ve BÜBAP'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Deneysel çalışmaların yapılması için gerekli ortamı sağlayan Bingöl Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne, Bingöl Üniversitesi Sağlık Bilimleri Fakültesi, İş Sağlığı ve Güvenliği Bölümü'ne, Bingöl Üniversitesi Merkezi Laboratuvar Uygulama ve Araştırma Merkezi'ne teşekkür ederim.

Yüksek Lisans eğitimim boyunca bana tez çalışmalarımın her aşamasında çalışma imkanı sağlayan ve her türlü desteği veren, yardımları ile beni yönlendiren ve cesaretlendiren değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ramazan SOLMAZ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Filmlerin karakterize edilmesinde fikir ve görüşleri ile yardımlarını esirgemeyen Dr. Öğr. Üyesi Sinan BAYINDIR'a ve inhibitör çalışmalarında katkılarından dolayı Dr. Öğr. Üyesi Ece ALTUNBAŞ ŞAHİN'e, çalışmalarımda büyük bir sabırla her türlü desteği veren Erol PÜSKÜLLÜ ve Nihat DOKRUL'a çok teşekkür ederim.

Yüksek Lisans eğitimim boyunca maddi ve manevi her türlü desteğini esirgemeyen eşim Serdal POLAT'a ve zamanını çaldığım oğlum Ali Musab POLAT'a, bugünlere gelmem için emek harcayan anne ve babama en içten teşekkürlerimi sunarım.

Derya ÖZDEMİR POLAT

Bingöl 2020

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vi
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	x
ABSTRACT.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Korozyon.....	1
1.2. Korozyon Türleri	2
1.2.1. Homojen Korozyon	2
1.2.2. Galvanik Korozyon	3
1.2.3. Çukurcuk Korozyon	4
1.2.4. Taneler Arası Korozyon	4
1.2.5. Aralık Korozyon	5
1.2.6. Seçimli Korozyon	6
1.2.7. Biyolojik Korozyon	7
1.3. Korozyon Önleme Yöntemleri	7
1.3.1. Uygun Malzeme Seçimi	7
1.3.2. Uygun Tasarım	8
1.3.3. Koruyucu Kaplamalar	8
1.3.4. Elektrokimyasal Koruma	8
1.3.5. Korozyon İnhibitörleri	9
1.3.6. Kendi Kendine Biriken Tek Tabakalı Filmler	9
1.4. Çalışmanın Amacı	11
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	14

2. MATERYAL VE YÖNTEM	21
2.1. Materyal	21
2.2. Yöntem	23
2.2.1. Elektrotların Hazırlanması	23
2.2.1.1. Bakır Elektrotlar	23
2.2.1.2. Karakterizasyon Ölçümlerinde Kullanılan Bakır Elektrotlar	25
2.2.1.3. Platin Karşı Elektrot	25
2.2.1.4. Referans Elektrot	25
2.2.2. Çözeltilerin Hazırlanması	26
2.2.2.1. Korozyon Ölçümlerinde Kullanılan Çözeltisi	26
2.2.2.2. Film Hazırlama Çözeltisi	27
2.2.3. Bakır Yüzeyinde AMRh-SA-SAM Filmlerin Oluşturulması	27
2.2.4. Elektrot Yüzeylerinin Karakterizasyonu	29
2.2.5. Elektrokimyasal Ölçümler	29
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	32
3.1. Bakırın Elektrokimyasal Davranışları	32
3.2. AMRh-SA-SAM Film Uygulamaları	38
3.3. İnhibitör Uygulamaları	50
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	52
KAYNAKLAR	54
ÖZGEÇMİŞ	61

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

AFM	: Atomik kuvvet mikroskopyu
SEM	: Taramalı elektron mikroskopyu
CV	: Dönüşümlü voltametri
EDX	: Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi
EIS	: Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
LPR	: Lineer polarizasyon direnci
E_{ocp}	: Açık devre potansiyeli
E	: Elektrot potansiyeli
eV	: Elektron volt
g	: Gram
i	: Akım yoğunluğu
L	: Litre
log	: Logaritma
M	: Molarite
mA	: Miliamper
mV	: Milivolt
mL	: Mililitre
μm	: Mikrometre
nm	: Nanometre
Ω	: Elektriksel direnç
R_a	: Birikintilerin direnci
R_d	: Difüz tabaka direnci
R_p	: Polarizasyon direnci
R_s	: Çözelti direnci
R_{ct}	: Yük transfer direnci
S	: Yüzey alanı
s	: Saniye

T : Sıcaklık
 V : Volt
 $\% IE$: İnhibisyon etkinliği



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Homojen korozyona uğramış somon+vida (URL-2).....	2
Şekil 1.2.	Galvanik korozyona uğramış su borusu (URL-1)	3
Şekil 1.3.	Çukuruk korozyona uğramış metal (URL-3).....	4
Şekil 1.4.	Taneler arası korozyona uğramış paslanmaz çelik (URL-4).....	5
Şekil 1.5.	Aralık korozyonu şematik gösterimi (URL-1).....	5
Şekil 1.6.	Titanyum esaslı bir boruda aralık korozyonu (URL-1).....	6
Şekil 1.7.	Pirinç vanada oluşan seçici korozyon sonucunda çinkonun alaşımdan uzaklaşması (URL-5).....	6
Şekil 1.8.	Biyolojik korozyona uğramış gemi çapası (URL-6 2019)	7
Şekil 2.1.	Cu çalışma elektrotlarının hazırlanma prosedürü (115M613 No'lu TÜBİTAK Projesi 2018)	24
Şekil 2.2.	Karakterizasyon ölçümlerinde kullanılan bakır numune (115M613 No'lu TÜBİTAK Projesi 2018)	25
Şekil 2.3.	AMRh-SA kimyasal yapısı	26
Şekil 2.4.	Film hazırlama prosesi (115M613 No'lu TUBİTAK Projesi 2018)	28
Şekil 3.1.	Cu'nun %3,5 NaCl çözeltilerinde 1 saat sonunda elde edilen anodik (a) ve katodik (b) potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	33
Şekil 3.2.	Cu elektrotun %3,5 NaCl çözeltilerinde 1 saat sonunda elde edilen Nyquist (a) ve (b) $\log f - \theta$ (b) eğrileri	35
Şekil 3.3.	Kaplanmamış ve yüzeyi ince zımpara kağıdı ile parlatılmış bakır elektrotun (a) ve 10 mM AMRh-SA içeren su içerisinde 24 saat bekletilmiş bakır yüzeylerinin (b) 1000x ve 10 000x büyütmelemlerde alınmış SEM görüntüleri ,	38
Şekil 3.4.	Çözücünün su olduğu 0,1 mM AMRh-SAM içerisinde 24 saat bekletilmiş bakır yüzeyinin EDX spektrumu; S elementinin yüzeydeki dağılımı (EDX haritalama); S elementinin yüzeyde bir çizgi boyunca değişimi	39

Şekil 3.5.	Kaplanmamış ve yüzeyi ince zımpara kağıdı ile parlatılmış bakır elektrotun (a) ve 10 mM AMRh-SA içeren su içerisinde 24 saat bekletilmiş bakır yüzeylerinin (b) 3D boyutlu AFM görüntüleri	40
Şekil 3.6.	Kaplanmamış bakır ve 1,0 mM AMRh ile 0,1 mM AMRh-SA sulu çözeltilerinde 24 saat bekletilerek AMRh-SAM ve AMRh-SA-SAM kaplanmış bakır elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde açık devre potansiyellerinin zamanla değişimi	41
Şekil 3.7.	Kaplanmamış bakır ve 1,0 mM AMRh ile 0,1 mM AMRh-SA içeren sulu çözeltide 24 saat sonunda AMRh-SAM kaplanmış bakır elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri ...	42
Şekil 3.8.	1,0 mM AMRh içeren su içerisinde 24 saat sonunda AMRh-SAM kaplanmış bakır elektrot için önerilen eşdeğer devre, önerilen devreye göre fitting eğrisi ve deneysel eğrinin karşılaştırılması	44
Şekil 3.9.	Kaplanmamış bakır (○) ve 0,1 mM AMRh-SAM içeren etanol içerisinde 24 saat bekletilerek AMRh-SA-SAM kaplanmış bakır (●) elektrotların anodik PPE eğrileri (a) ve aynı eğrilerin Tafel bölgesinin büyütülmüş grafiği (b)	45
Şekil 3.10.	Kaplanmamış bakır ve optimum koşullarda AMRh-SA-SAM kaplanmış bakır elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat sonunda alınan CV eğrileri (Tarama Hızı: 10 mV sec ⁻¹ ; Tarama Bölümü: 20)	48
Şekil 3.11.	Kaplanmamış ve 0,1 mM AMRh-SA içeren sulu içerisinde 24 saat sonunda AMRh-SA-SAM kaplanmış bakır yüzeylerinin temas açıları	49
Şekil 3.12.	AMRh-SA-SAM kaplanmış bakırın %3,5 NaCl içeren çözeltisinde, kaplanmamış bakırın 0,1 mM AMRh-SA içeren ve içermeyen %3,5 NaCl içeren çözeltilerinde 1 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri	50
Şekil 3.13.	AMRh-SA-SAM kaplanmış bakırın %3,5 NaCl içeren çözeltisinde (●), kaplanmamış bakırın 0,1 mM AMRh-SA içeren (○) ve içermeyen (-) %3,5 NaCl içeren çözeltilerinde 1 saat sonunda elde edilen anodik PPE eğrileri	51

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 3.1.	1,0 mM AMRh ve 0,1 mM AMRh-SA içeren değişik çözücülerde 24 saat sonunda AMRh ve AMRh-SA kaplanmış bakır elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen EIS verileri	43
Tablo 3.2.	Kaplanmamış bakır ve 0,1 mM AMRh-SA içeren ortamlarda 24 saat bekletilerek AMRh-SAM ve AMRh-SA-SAM kaplanmış bakır elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde LPR ölçümlerinden belirlenen R_p ve %IE değerleri	44
Tablo 3.3.	Tablo 4.3. Kaplanmamış ve 1,0 mM AMRh içeren değişik çözücülerde 24 saat bekletilerek AMRh-SA-SAM kaplanmış bakır elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisinde 298 K'deki PPE eğrilerinden belirlenen elektrokimyasal parametreler	47

AMİNORODANİN İLE SİNNAMALDEHİT SCHIFF BAZI: KOROZYON İNHİBİTÖRÜ VE KENDİ KENDİNE BİRİKEN TEK TABAKALI FİLM UYGULAMALARI

ÖZET

Pratik uygulamalar açısından hangi korozyondan korunma yönteminin uygun olduğunun bilinmesi son derece önemlidir. Bu yüksek lisans tez çalışmasında, bakır metalinin yaygın bir korozif ortam olan deniz suyunu temsilen %3,5 NaCl içerisindeki korozyonuna amino rodanin ile sinnamaldehyden sentezlenmiş Schiff bazının (AMRh-SA) inhibitör uygulaması ve kendi kendine biriken tek tabakalı film (SAM) uygulaması olmak üzere iki farklı koruma yöntemi ile incelenmiştir. İnhibitör uygulaması çalışmalarında korozif ortamda farklı Schiff bazı derişimleri çalışılmış ve en uygun derişim belirlenmiştir. Malzemelerin korunmasında kullanılan ve son dönemlerde popüler olmaya başlayan bir diğer teknik ise metal yüzeylerinde oluşturulan SAM filmlerdir. Bu nedenle çalışma kapsamında inhibitör uygulamalarından elde edilen deneysel bulgular Schiff bazının sulu çözeltide bakır üzerinde hazırlanmış SAM filmlerinin (AMRh-SA-SAM) koruyucu etkileri ile de kıyaslanmış ve uygun koruma yöntemi önerilmiştir. SAM uygulama detayları 115M613 No'lu TÜBİTAK proje sonuç raporunda sunulmuştur. Elektrotların karakterizasyonu elektrokimyasal yöntemler, taramalı elektron mikroskopu, enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi, atomik kuvvet mikroskopu ve temas açısı ölçümleri ile yapılmıştır. Bakırın korozyon dayanımı testleri ise elektrokimyasal yöntemlerle yapılmıştır. Elde edilen bulgular her iki yöntemde de yüksek korozyon inhibisyonu sağlandığını göstermiştir. Korozif ortama çok az miktarda Schiff bazının eklenmesi ile bakırın çözünme hızında azalma olmaktadır. İnhibisyon etkinliği ortama eklenen Schiff bazının derişimine bağlı olarak değişmektedir. Bu etkinlik, inhibitör moleküllerinin yüzeyde koruyucu bir film oluşturması ile açıklanmıştır. SAM uygulaması çalışmasında da benzer sonuçlar elde edilmiş olup sulu çözeltide bakırın yüzeyinde son derece koruyucu, ince ve homojen dağılımlı SAM filmi oluştuğu belirlenmiştir. İki yöntem kıyaslandığında; film uygulaması ile kıyaslandığında, AMRh-SA korozyon inhibitörü olarak çok az miktarda kullanıldığında daha iyi koruma sağlanmaktadır. Buna karşın, SAM uygulamasında daha az SB kullanıldığından ekonomik açıdan avantajlı olmaktadır. Dolayısı ile ekonomik faktörler de dikkate alınarak her iki uygulamanın pratikte güvenli bir şekilde kullanılabileceği önerilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Korozyon, bakır, aminorodanin ve sinnamaldehyd schiff bazı, kendi kendine oluşan tek tabakalı filmler.

SCHIFF BASE OF AMINORHODANINE AND CYNEMALDEHYDE: CORROSION INHIBITOR AND SELF-ASSEMBLED MONOLAYER FILM APPLICATION

ABSTRACT

It is extremely important to know which corrosion protection method is suitable for practical applications. In this master's thesis study, the corrosion inhibition of copper metal in 3.5% NaCl representing sea water was studied with the help of two different protection methods, corrosion inhibitor and self-assembled monolayer film (SAM) applications. In the inhibitor application studies, different Schiff concentrations were studied in the corrosive environment and the most suitable concentration was determined. Self-assembling monolayer films (SAM) fabricated over metal surfaces is another popular technique used for protection of metals. For this reason, the experimental findings obtained from the inhibitor application studies were compared with the protective effects of the SAM films (AMRh-SA-SAM), which were prepared on copper from aqueous solution of the Schiff base and more suitable protection method was proposed. The details of SAM application data are presented in a TÜBİTAK project result report (Project Number: 115M613). Characterization of the electrodes was performed by electrochemical methods, scanning electron microscope, energy dispersed X-ray spectroscopy, atomic force microscope and contact angle measurements. Corrosion resistance tests of copper were made by electrochemical methods. The data obtained showed that both methods provide high corrosion inhibition. By adding a small amount of Schiff base to the corrosive medium, the dissolution rate of the copper decreases. Inhibition efficiency varies depending on the concentration of Schiff base added to the corrosive medium. This inhibition efficiency has been explained by forming a protective film of inhibitor molecules on the surface. Similar results were obtained in the SAM application studies and it was determined that a highly protective, thin and homogeneously distributed SAM film was formed on the copper surface from the aqueous solution. When the two methods are compared; Compared to film application, better protection is provided when AMRh-SA is used as a corrosion inhibitor in very small quantities. However, it is economically advantageous because less SB is used in SAM applications. Therefore, it is suggested that both applications can be used safely in practice considering economic factors.

Keywords: Corrosion, copper, aminorhodanine and cynemaldehyde schiff base, self-assembled monolayer films.

1. GİRİŞ

Metallerden oluşan malzemeler zamanla korozyona maruz kalmakta ve korozyon sonrası kalan malzemelerin mekanik özelliklerinin değişmesine neden olup dayanıklılıklarını azaltmaktadır. Dolayısıyla, makine, ekipman ve metallerin metalik parçalarını korozyondan korumak için çeşitli önlemler alınmalı ve metalin bulunduğu ortam ile etkileşimi engellenmelidir (Sarıkaya, 2011). Korozyon birçok yöntemle önlenmekte veya hızı azaltılabilmektedir. Bu amaçla uygulanan yöntemlerden en yaygın ve etkili korozyon inhibitörlerinin kullanılmasıdır. Çeşitli metallerde korozyonu önlemek için inhibitör kullanılması dışında metallerin yüzeyi organik filmlerle de kaplanabilir (Hegazy vd 2013; Kardaş ve Solmaz, 2006).

1.1. Korozyon

Bir metalin çevresi ile kimyasal veya elektrokimyasal tepkimelerine korozyon denmektedir (Revie R, 2007).

Metaller doğada üretildikleri mineral hallerine tekrar dönüşme eğilimindedir. Çünkü metaller mineral halinde en düşük enerjiye sahip olduklarından en kararlı haldedirler. Bu mineraller, birçok işlemde geçirilerek ve enerji harcanarak metal haline getirilir. Fakat elementel metaller kararlı değildir. Minimum enerjili haline dönme eğilimindedir. Metallerin korozyona yatkınlığı minimum enerjili olma haline dönme isteğinden kaynaklanır (MEGEP 2009).

Korozyonun önlenmesinin başlıca üç nedeni vardır. Bunlar; ekonomi, güvenlik ve koruma. Korozyonun ekonomik zararını azaltmak için makinelerin, boruların metal bileşenlerinin korozyondan korunarak maddi kayıplar azaltılmaya çalışılır. Nükleer santraller için güvenlik ekipmanlarının oluşturulmasında ve nükleer atıkların imhasında çok önemlidir. Metallerin korozyona uğramasıyla sadece metalin kendisi değil aynı zamanda üretilmesinde kullanılan enerji, su ve insan gücü de israf edilmiş olmaktadır.

Korozyona uğramış makinelerin yeniden üretilmesi tüm bu kaynaklar (insan, metal, enerji, su) için ülke ekonomisinin daha fazla yatırım yapması gerekir (Revie R, 2007).

1.2. Korozyon Türleri

Metalik bir malzemenin metal özelliğini kaybetmesi olayına genel olarak korozyon denir. Korozyonu kontrol altına alabilmek için neden ve nasıl gerçekleştiği hakkında bilgi sahibi olmak gerekir. Bu durumu bir doktorun hastasını iyileştirebilmek için hastaya hastalığı hakkında soru sormasına benzer. Korozyonu sınıflandırmak korozyonu kontrol altına almak için çok önemlidir (Erbil, 2012). En çok görülen korozyon türleri aşağıda verilmiştir.

1.2.1. Homojen Korozyon

Metal yüzeyinin her yerinde aynı oranda gerçekleşen korozyon türüdür. Metal kalınlığı yüzeyin her noktasında aynı miktarda azalır. Atmosfer ortamında, malzemenin tamamı aynı metalden yapılmış malzemeler homojen korozyona uğrar.

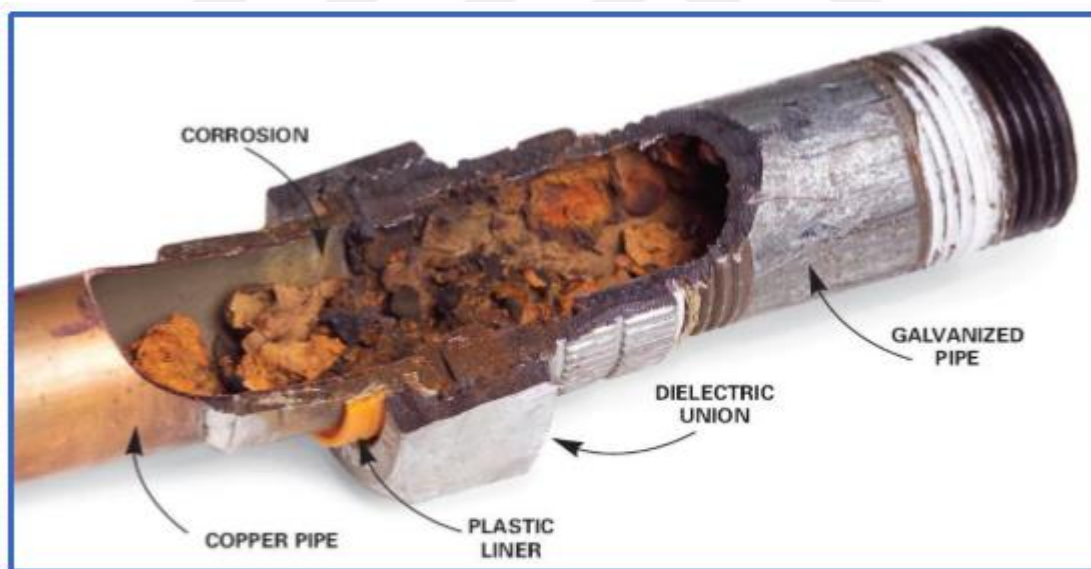


Şekil 1.1. Homojen korozyona uğramış somon+ vida (URL-2, 2009)

Metalin havadaki oksijen, karbondioksit, kloritler veya SO₂ ile tepkime vermesiyle meydana gelir. Metallerde gerçekleşen korozyon türlerinden en yaygın olanıdır. Fakat en az korkulan korozyon çeşididir. Çünkü korozyon hızı deneysel olarak belirlenip korozyona maruz kalan metalin ömrü hesaplanabilir (URL 1 2019).

1.2.2. Galvanik Korozyon

Bu korozyonun oluşma sebebi, iki metal arasındaki potansiyel farkın farklı olmasıdır. Daha aktif metalin (daha negatif potansiyel) daha asil metale (daha pozitif potansiyel) göre korozyonu daha uzun süre devam eder. Galvanik korozyonu önlemek için iki metal veya alaşım seçerken, metal veya alaşımların potansiyelleri benzer olmalıdır. Aksi takdirde, galvanik korozyon artarak malzemeyi kullanılamaz hale getirir (Perez N, 2004). Daha anodik olan malzemenin, yüzey alanı daha büyük olmalıdır. Parçalar arasında yalıtım maddesi konulmalı ve ortama korozyon yavaşlatıcı madde eklenmelidir (URL-1, 2019).



Şekil 1.2. Galvanik korozyona uğramış su borusu (URL-1, 2009)

1.2.3. Çukurcuk Korozyonu

Bu korozyon türü bölgesel olup aşırı derecede Őiddetlidir. Metalin yüzeyinde çukurcuk olarak kendini gösterir. Bu korozyon çok uzun zaman sonra meydana gelebilir. ukurcukların ilk meydana gelme aşamasında çok kuk boyutta oluşmasından dolayı tespiti zor olur ve uzun zaman sonra fark edilebilir (Perez N, 2004). Çukurcuk korozyonu en çok alüminyum alaŐımlarda ve paslanmaz çelikte görülür (URL-1, 2019).

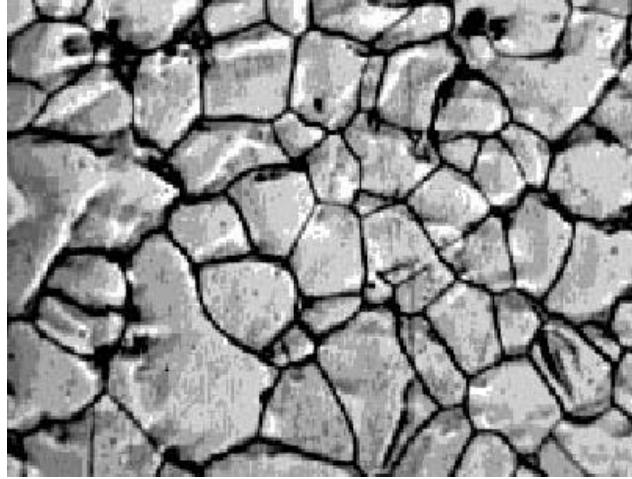


Şekil 1.3. Çukurcuk korozyona uŐramıŐ metal (URL-3)

1.2.4. Taneler Arası Korozyon

Metal atomları her zaman geometrik olarak kristalleŐir. Homojen yapıdaki iki veya daha fazla metalden oluşan alaşımlar da geometrik düzen içinde kristalleŐir. Heterojen yapıdaki alaşımlar ise, iki veya daha fazla katı fazlı karıŐım mevcuttur. Bu durumdaki bir alaŐımda kristaller homojen yapıda deŐildir.

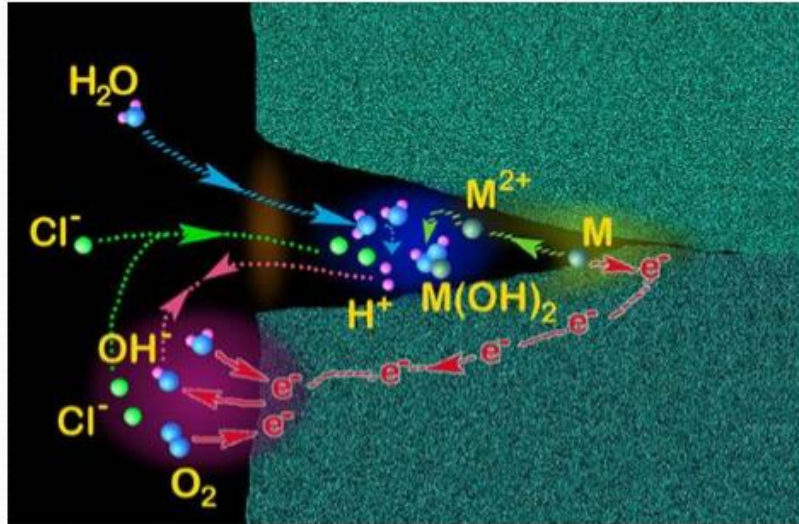
Bu korozyon türü taneler arası sınır çizgilerinde oluşur. Sınır çizgilerinde metallerden biri diğerine göre daha düşük konsantrasyonda olur. Bundan dolayı sınır çizgileri korozyon için uygun bir ortam oluŐurmaktadır.



Şekil 1.4. Taneler arası korozyona uğramış paslanmaz çelik (URL-4, 2019)

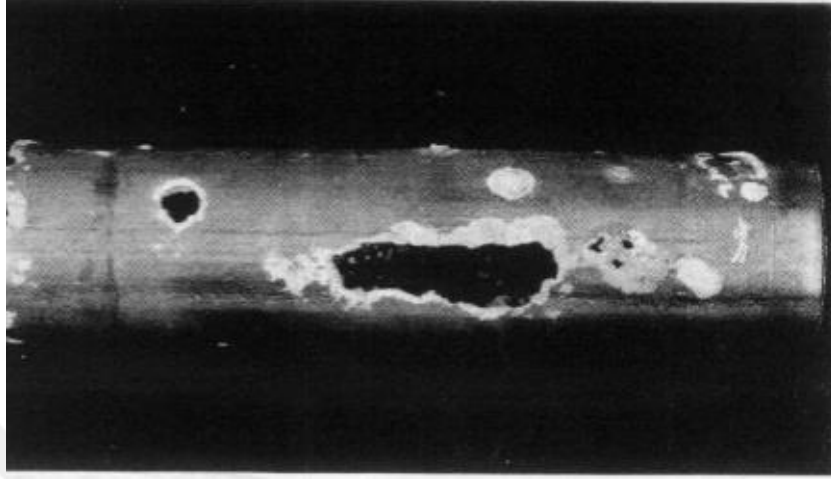
1.2.5. Aralık Korozyonu

Aralık korozyonu, metal yüzeyindeki bir çatlakın içinde veya dar bir aralıkta oluşur. Bu korozyon türünün oluşma nedeni, çatlak içi veya dar bir aralık ile çevre arasındaki oksijen konsantrasyonu veya metal iyonu konsantrasyonu arasında fark olmasıdır. Çatlakın dış kısımları katot olur. Bu nedenle çatlakın dış kısmında korozyon görülmez.



Şekil 1.5. Aralık korozyonu şematik gösterimi (URL-1, 2019)

Bu korozyona karşı en etkili koruma yöntemi bölgesel farklılığa neden olacak yapılar oluşturmamaktır. Örnek olarak civatalı bağlantı yerine kaynak dikişi seçmek sorunun büyük kısmını çözer (URL-1, 2019).



Şekil 1.6. Titanyum esaslı bir boruda aralık korozyonu (URL-1, 2019)

1.2.6. Seçimli Korozyon

Alaşımarda özellikle bir metal veya belirli bir fazın öncelikli olarak çözülmesine neden olan korozyon türüdür. Elektrokimyasal gerilim dizisinde birbirine yakın olmayan metallere meydana gelen alaşımlar seçici korozyona maruz kalırlar (URL-1, 2019).



Şekil 1.7. Pirinç vanada oluşan seçici korozyon sonucunda çinkonun alaşımdan uzaklaşması (URL-5, 2019)

1.2.7. Biyolojik Korozyon

Biyolojik korozyonun oluşum nedeni, canlı organizmaların metaller üzerindeki aktivitesidir. Korozyona hem mikro hem de makro organizmalar neden olur (Zeybek, 2010).



Şekil 1.8. Biyolojik korozyona uğramış gemi apası (URL-6, 2019)

1.3. Korozyon Önlleme Yöntemleri

Metalleri korozyondan korumak için birçok yaklaşım ve yöntem kullanılabilir. Bu yöntemlerden bazıları şunlardır:

- ✚ Uygun malzeme seçimi,
- ✚ Uygun tasarım,
- ✚ Koruyucu kaplamalar,
- ✚ Elektrokimyasal koruma,
- ✚ Korozyon inhibitörleridir (Landolt, 2007).

1.3.1. Uygun Malzeme Seçimi

Malzemeyi korozyondan korumak için, bulunacağı ortama benzer şartlarda test edilerek, uygun malzeme seçilmelidir. Malzeme seçimi için çalışma koşullarının fiziksel ve

kimyasal yapısı, malzemenin kullanılacağı yer, çalışma sıcaklığı, çalışma basıncı gibi şartlar dikkate alınarak bir araştırma ve planlama sonucu seçim gerçekleştirilmelidir. Seçilecek malzemelerin potansiyel farkı dikkate alınmalıdır. Çünkü bu durum korozyonu başlatıcı, hızlandırıcı olabilir (Yalçinkaya, 2008).

1.3.2. Uygun Tasarım

Malzemeyi korozyondan korumaya, malzemenin tasarım aşamasında başlanmalıdır. Korozyon riskini uygun nitelikteki malzeme tasarımı oldukça azaltır. Örnek olarak bir malzemenin şekli korozif ortamda malzemenin ömrünü etkileyebilir (Landolt, 2007).

Birden fazla malzeme kullanıldığı sistemlerde, bir malzeme diğeri için tehlike oluşturmamalıdır. Malzemenin tasarımı basit olmalı, köşe, sivri uç, denetimsiz dar delikler ya da borular olmamalıdır. Malzeme de nemi tutacak çukur noktalar olmamalıdır (Erbil, 2012).

1.3.3. Koruyucu Kaplamalar

Koruyucu kaplamalar, korozyonu engellemek için en çok kullanılan ürünlerdir. Koruyucu kaplamalar, malzemenin sağlamlığı ve dayanıklılığını artırarak uzun süreli koruma sağlarlar (Roberge, 2000).

Metal, inorganik ve organik olmak üzere kaplamalar genel olarak üçe ayrılır. Metalik kaplamalara bakır, çinko, alüminyum, krom gibi metallerin malzeme yüzeyinde biriktirilmesi; inorganik kaplamalara fosfatlama, elektrolizle metalin oksit bileşimini oluşturma, kromatlama, seramik veya çimento ile kaplama; organik kaplama polimer veya ziftli kaplamalar, cilalar ve boyalar örnek verilebilir (Landolt, 2007).

1.3.4. Elektrokimyasal Koruma

Anodik ve katodik olmak üzere elektrokimyasal koruma ikiye ayrılır. Katodik koruma hemen hemen bütün katılarda ve sulu ortamlarda uygulanabilir. Bir metale katodik potansiyel veya akım uygulanırsa korozyon hızı büyük oranda azalır veya tamamen biter. Bu durumda metal korozif ortamda uzun süre bozulmadan kalır. Bu durum katodik korumanın temelini oluşturur. Yaklaşık tüm katılarda ve sulu ortamlarda uygulanır

(Roberge, 2000; Landolt, 2007; Schweitzer, 2010). Anodik korumada metal yüzeyinde koruyucu bir film oluşumu, uygulanan anodik akım veya potansiyel ile gerçekleşir. Anodik koruma sadece aktif-pasif davranan metallerde uygulanır. Bu korumanın çok avantajı vardır. Örnek olarak uygulanan akım yaklaşık olarak korunan sistemin korozyon hızına eşittir. Bu nedenle anodik koruma yalnızca koruma yapmakta kullanılmaz. Sistemin korozyon hızını takip etmek için iyi bir yöntemdir (Roberge, 2000; Landolt, 2007; Tallman ve Bierwagen, 2007)

1.3.5. Korozyon İnhibitörleri

Korozif ortama çok az miktarda eklendiğinde korozyon hızını etkin bir biçimde azaltan kimyasal maddelere, korozyon inhibitörü denir (Roberge, 2000). Korozyon inhibitörleri; buhar fazı inhibitörleri, pasifleşme ve organik çökeltme olarak işlevselliklerine göre sınıflandırılabilir (Schweitzer, 2010).

Korozyon inhibitörlerinin etkisi ortamda bulunan faktörlerin uzaklaştırılması veya metal ile korozif ortamın temasının kesilmesi şeklinde gerçekleşir. Metal / çözücü ara yüzeyinde oluşan elektriksel etkiyle ortama eklenen kimyasal maddeler metal yüzeyine adsorplanır. Adsorpsiyon enerjisi düşük olunca ‘fiziksel adsorpsiyon’, adsorpsiyon enerjisi yüksek olunca ‘kimyasal adsorpsiyon’ oluşur (Avcı, 2019).

İnhibitörleri asitli ya da nötr ortamlardaki kullanımına göre organik ya da inorganik olarak sınıflandırmak keyfi olur. Çünkü son yıllarda birçok organik inhibitör nötr ortamda, inorganik inhibitörlerde asitli ortamda kullanılmışlardır. Bunun yanında inhibitörleri etki mekanizmaları, yapıları, etki ettikleri tepkimenin türü, doğrudan ya da dolaylı olarak etki etmelerine göre sınıflandırmak gelenek halini almıştır (Avcı, 2019).

1.3.6. Kendi Kendine Biriken Tek Tabakalı Filmler

Aktif yüzey maddelerin katı bir yüzey üzerine kendiliğinden adsorplandığı yoğun, düzenli, sıkı tek tabakalı çok ince organik filmlere, kendi kendine biriken tek tabakalı filmler (SAM) denir. Bu yöntemin diğer yöntemlerden kolay oluşma, değişik şekillerde maddelerin kaplanmasına imkan vermesi, metal üzerinde kuvvetli bir şekilde tutunma gibi önemli avantajları vardır. Bunların yanı sıra SAM filmlerin yüzey özellikleri uygun adsorbanlar sentezlenerek değiştirilebilir. SAM filmleri analitik sensör, biyosensör ve

metalleri korozyona karşı koruma gibi çok geniş alanlarda kullanılabilir. SAM filmleri korozif iyonların metal ile etkileşimini; metal yüzeyinde düzenli ve sıkı koruyucu bir bariyer filmi oluşturarak etkileşimi önlemektedir. Bu filmler korozif iyonların metal yüzeyine difüzyonunu, korozif iyonlara karşı bariyer etkisiyle engeller. SAM filmleri korozyon inhibisyon uygulamalarında diğer metotlara göre avantajlar sağlamaktadır. Metalleri korozyondan korumak için SAM filmleri tioller, özellikle de S, N ve O gibi adsorpsiyon merkezleri olduğu varsayılan atomları içeren düz zincirli veya hetero moleküller ile oluşturulur. Fakat bu maddelerin çoğu toksikdir. Bu nedenle insan ve çevreye zararı olmayan, sağlıklı yeni filmler oluşturmak çok önemlidir. Yeni çalışmaların bu dezavantajları içermemesi ve çok fonksiyonlu yeni filmlerin oluşturulması üzerine inşa edilmesi gerekmektedir. Antimikrobiyal, antibakteriyel, antiviral, antidiyabetik vb birçok biyolojik aktiviteye sahip oldukça sağlıklıdır. Rodanin ve türevleri çeşitli ağır metallere karşı çok hassas ve duyarlıdır. Korozyon inhibitörü olarak bu maddeler kullanılmaktadır (Solmaz vd 2018).

SAM filmlerin oluşan yüzeydeki yoğunluğu ve yapısı; elektrostatik van der Waals kuvvetleri ile birlikte oluşan bağın uzunluğu, metal yüzeyi ile organik bileşik arasındaki bağ yapmamış elektronlar bunlara benzer etkileşimlerin etkisiyle gerçekleşmektedir. Metal yüzey özelliklerinin istenildiği gibi oluşturulması SAM filmleri sayesinde gerçekleşebilmektedir. SAM filmlerin nano boyutlu oluşması bu filmlerin uygulandığı alana özellikler kazandırmaktadır. Bu özellikler sayesinde SAM alanında yapılan çalışmalarda çok önemli uygulama ve araştırmanın gerçekleşmesine ve SAM yapısını mikroskobik boyutlarda anlamlandırmada ilerlemeyi sağlamıştır (Gürten, 2014).

Çok düşük konsantrasyona sahip çözücülerden absorbanların yüzeye yoğun adsorpsiyonu çok hızlı (milisaniyeden dakikalara) bir şekilde meydana gelir. Bu işlemten sonra metal yüzeyinde yavaş yeniden yapılanma ve SAM'ı meydana getiren moleküllerin yoğunluğunu arttırabilmek için SAM oluşumu dakikalar hatta saatler alacaktır. Bunun yanı sıra metal yüzeyinde oluşan SAM filminin yapısını ve oluşma oranını etkileyen deneysel birçok faktör vardır. Bu faktörler arasında sıcaklık, organik molekülün konsantrasyonu, çözücü, molekülün saflığı, bekletme süresi, SAM oluşacak metal yüzeyin temizliği, çözücüdeki oksijen konsantrasyonu, organik molekülün zincir uzunluğu sayılabilir. Zincir uzunluğu, daldırma süresi gibi bazı faktörler SAM filminin yapı ve özelliklerine olan etkisi azdır. Solvent seçimi, sıcaklık gibi faktörler hakkında

daha az bilgi bilinmektedir. Bu faktörlerin bazıları hakkında ampirik kanıtlar veya spesifik deneyler ile belirlenen bilgilerle bazı veriler elde edilmiştir (Ulman, 1996; Gürten, 2014).

SAM filmlerinin yapısal olarak önemli avantajları vardır. Bu avantajlar genel olarak SAM filmi oluşum basamaklarından kaynaklanmaktadır. En başta kimyasal adsorpsiyon işlemi ile metal yüzeyinde sıkı ve yoğun bir filmin oluşması, film kalınlığı ve diğer film oluşum parametrelerinin değiştirilmesi ile çok ince film elde edilmesidir. Bunların sonucunda metal yüzeyde oluşan SAM filmin metal yüzeyin kendine özgü özelliklerinin değişmesi gibi özelliklerden kaynaklanır (Ulman, 1996). SAM filmlerinin metal yüzeylerini farklı korozif ortamlarda korozyondan korumada oldukça etkili olduğu literatürde rapor edilmiştir (Li vd, 2004).

Bu nedenlerden dolayı bu çalışmada analitik sensör, biyosensör ve korozyondan koruma gibi genel etkisi yüksek olabilecek AMRh-SA'in SAM filmleri oluşturulmuştur. Hazırlanan filmlerin bakırı korozyondan koruma uygulaması yapılmıştır.

1.4. Çalışmanın Amacı

Metal yüzeylerinin organik filmler veya polimerler ile kaplanması korozif ortamdan korunması ve korozyon hızının en aza indirgenmesi için çok önemlidir. 10-100 µm arasında değişen kalınlıkta metal yüzeyinde bu filmler oluşur. Bununla birlikte metal yüzeyinde, çeşitli parametreler ile ince veya çok ince filmler oluşturabilmektedir. SAM filmlerin kalınlığı 10 µm'den ince olup mikromekanik veya mikroelektronik uygulamalarda son yıllarda kullanımları artmaktadır (Ulman, 1996).

Bakır, sanayide en fazla kullanılan metallerden bir tanesidir. Kimya ve mikroelektronik endüstrisinde en fazla kullanılan element olma nedeni ise yüksek elektrik ve termal iletkenliğine sahip olmasıdır (Ehteshamzade vd, 2006; Whelan vd, 2003; Caprioli vd, 2011). Fakat nemli, klorürlü ve atmosfer gibi korozif ortamlarda çok kolay bir şekilde iletkenliğini kaybetmektedir (Jennings vd 1998; Caprioli vd 2013).

Rodanin ve türevleri oldukça sağlıklı moleküllerdir. Antimikrobiyal, antibakteriyel, antiviral, antidiyabetik gibi birçok özelliği vardır (Solmaz 2018).

Metallerin korozyon süreçleri genellikle iki önemli tepkime üzerinden gerçekleşmektedir. Oksijenin indirgenme reaksiyonu katodik; metallerin çözünme reaksiyonları ise anodik olarak örnek gösterilebilir (Erbil, 2012). İnhibitör uygulamalarında; korozyon inhibitörleri anodik ve katodik reaksiyonların her ikisini veya sadece birisini inhibe edecek şekilde çalışmaktadırlar. Korozyonu önleme amacıyla yapılan birçok kaplama uygulaması oksijen ve su için yüksek geçirgenliğe sahiptir. Bu olaydan dolayı korozyonda koruma sağlayamamaktadır. Metal yüzeyine yapılan kaplamalarda çukurların ve deliklerin bulunması yüzey oksijenin indirgenmesinden dolayı serbest kalan korozif iyonların saldırısına maruz kalır. Bu durumda metal ile kaplama arasındaki koruyucu bağın kopmasına neden olur. Bu olay metal yüzeyinde korozyonun devam etmesine neden olur (Erbil, 2012).

Bu tez çalışmasında, AMRh-SA bileşiği kullanılarak bakır yüzeyinde kendi kendine biriken AMRh-SA-SAM filmleri oluşturulmuştur. AMRh-SA-SAM filmleri saf su içerisinde bakır yüzeyinde hazırlanmıştır. AMRh-SA-SAM filmleri atomik kuvvet mikroskobu (AFM), enerji dağılımlı X-ray spektroskopisi (EDX), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve temas açısı ölçümleri teknikleri ile karakterize edilmiştir. Filmlerin bakırın korozyonuna inhibitör etkisi deniz suyunu temsilen %3,5 NaCl çözeltisinde incelenmiştir. Karşılaştırma amacı ile aynı deneyler film kaplanmamış bakır elektrotta da yapılmıştır.

Film uygulamasına ilave olarak en yaygın korozyon inhibisyon uygulamalarından biri olan inhibitör uygulaması da çalışılmış ve film uygulaması ile kıyaslanmıştır. Bu amaçla öncelikle film oluşumunda kullanılan derişimde sonrasında farklı derişimlerde AMRh-SA NaCl çözeltisine eklenerek bakırın elektrokimyasal davranışları belirlenmiştir. Karşılaştırmak amacı ile aynı deneyler inhibitör eklenmemiş NaCl çözeltisinde de yapılmıştır. AMRh-SA'nin inhibitör etkisi elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), lineer polarizasyon direnci (LRP) teknikleri ve potansiyodinamik polarizasyon eğrileri ile belirlenmiştir. Filmlerin metal yüzeyindeki elektrokimyasal kararlılıkları kronoamperometri (CA) ve dönüşümlü voltametri (CV) teknikleri ile incelenmiştir.

Çalışmadaki temel amaçlar;

- ✚ Bakırın yüzeyinde AMRh-SA-SAM filminin hazırlanması, karakterize edilmesi ve bakırın NaCl çözeltisindeki korozyonuna inhibisyon etkisinin incelenmesi,

- ✚ AMRh-SA'nın bakırın NaCl çözeltisindeki korozyonuna inhibitör etkisinin incelenmesi,
- ✚ SAM film uygulaması ve korozyon inhibitörü uygulaması tekniklerinin karşılaştırılması ve pratik uygulamalar için en uygun koruma yönteminin önerilmesidir.



ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Wang vd (2003), karbazol (CZ) ve N-vinilkarbazolu (NVC) bakır metali üzerinde SAM filmleri oluşturmuşlardır. Korozyon dirençlerini 0,5 M NaCl çözeltisinde incelemiştir. Filmin korozyon dayanımını karbazol halkasına vinil grubunun bağlanması aromatik halkanın delokalizasyonu ile artırılır. NVC molekülleri bakırın yüzeyine açılı bir şekilde yönelerek film halinde tutulmuşlardır. CZ'ye göre NVC filmleri daha kısa sürede oluşmaktadır. Bu filmler Cu-N bağı üzerinden bakır yüzeyine tutunmaktadır.

Ehteshamzade vd (2006), bakır metali üzerinde N,N'-orto-fenilen-bis (salisildenimin) ve N,N'-etilen-bis(salisildenimin) Schiff bazlarının SAM filmlerini oluşturmuşlardır. Korozyon inhibisyon etkilerini HCl ve NaCl'de incelemiştir. SAM filmlerinin inhibisyon etkisinin artması Schiff bazların derişimlerinin artması ile gerçekleştiği gözlenmiştir. Langmuir adsorpsiyon izotermine iki Schiff bazın yüzeye tutunması da uymaktadır. Korozyon direncini önemli ölçüde arttırmak için filmler propentiol ve 1-dodekantol ile modifiye edilerek kompleks film yüzeyi daha fazla kapatmıştır.

Alagta vd (2008), karbon çeliğine farklı alkil uzunluğundaki hidroksiamik asitlerin tek tabakalı filmleri incelemiştir. Elektrokimyasal ve mikroskopik tekniklerle bu filmlerin özellikleri incelenmiştir. XPS verileri sayesinde karbon çeliği yüzeyinde hidroksiamik asit yapılarının varlığı ispatlanmakta ve oluşan bu filmin hidrofobik özellikte olduğu görülmüştür. Bunların yanı sıra film oluşma süresi ve molekül zincir uzunluğu incelenmiştir.

Rao vd (2008), 7 M nitrik asit ile 30 saniye süreyle yüzeyi aşındırılmış bakır elektrot yüzeyinde optimum koşullarda, SAM 3-metil-5-oktadesilsülfanil[1,2,4-triazol-4ylamin] (MOSTY) molekülünü meydana getirmişlerdir. 0,02 M HCl ve 0,02 M NaCl çözeltilerinde SAM kaplı bakırın elektrokimyasal davranışlarını tespit etmek için çalışmışlardır. Kütle kaybı yöntemine göre inhibisyon etkinliklerini belirlemişlerdir. Kütle kaybı yöntem sonuçlarına göre SAM filminin %86 HCl ortamında, %98 NaCl ortamında koruma sağladığı tespit edilmiştir. SAM kaplanmadan ve SAM kaplı bakır elektrotların polarizasyon eğrilerini kıyaslamışlardır. Kıyaslama sonucunda SAM kaplı olan elektrotun hem anodik hem katodik akımları azalttığı görülmüştür. İnhibitörün karma tip inhibitör olduğu tespit edilmiştir.

Zhang vd (2009), demir yüzeyinde imidazol ve türevlerinin SAM filmlerini oluşturmuşlardır. Polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi teknikleri ile bu filmler 0,5 M sülfürik asit çözeltisinde demirin korozyon inhibisyonu incelenmiştir. Demir yüzeyinde kararlı ve inhibisyon verimi çok yüksek tek tabakalı imidazol türevlerinin filmi elektrokimyasal deneyler sonucunda elde edilmiştir. Demir yüzeyinde imidazol türevleri arasında en iyi korozyon inhibisyonu (E)-metil 3-(4-((1H-imidazol-1-yl)metil)fenil)akrilat (MIMMP) molekülünün olduğu belirlenmiştir. X-ray fotoelektron spektroskopisi ile bu filmlerin karakterizasyon analizleri yapılmıştır.

Solmaz (2010), birçok elektrokimyasal ve spektroskopik teknikler ile 0,5 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin korozyonuna 5-((E)-4-phenylbuta-1,3-dienylideneamino)-1,3,4-thiadiazole-2-thiol'ün inhibisyon etkisini incelemiştir. Çeliğin 0,5 M HCl ortamındaki korozyonunu kullanılan inhibitör büyük ölçüde azalttığını belirlemiştir. Bu koruma oranı inhibitör molekülünün metal yüzeyinde adsorplanarak koruyucu bir film oluşturması ile açıklanmıştır.

Khaled (2010), bakır metalini nitrik asit çözeltisi içerisindeki korozyonuna farklı aminoasitlerin inhibisyon etkilerini teorik ve deneysel olarak çalışmıştır. Kullandığı kimyasalların korozif ortama eklenmesi ile bakırın korozyon hızını büyük ölçüde azalttığını belirlemiştir.

Liang vd (2010), bakır yüzeyinde 3-andekan-4-amino-5-merkapt-1,2,4-triazol (UAMT) bileşiğinin SAM filmi oluşturulmuştur. Karakterizasyon analizleri için X-ray fotoelektron ve temas açısı kullanılmıştır. Çıkan sonuçlara göre oluşan SAM sıkı filmi klorürlü ortamda korozyon inhibisyon etkinliği çok yüksek olduğu belirlenmiştir. Elektrokimyasal analizler

sonunda UAMT bakır yüzeyinde ilk önce hızlıca adsorbe olmuş, daha sonra adsorbe olan moleküller düzenlenerek sıkı bir film meydana gelmiştir. Bu molekülün bakır üzerinde adsorpsiyonu Langmuir izotermine uymaktadır. UAMT konsantrasyon etkisi ile film oluşum süresi arasındaki ilişki incelenmiştir. Bunun sonucunda 3 saat en iyi film oluşum süresi olarak belirlenmiştir. Filmin korozyon inhibisyon etkinliği ise konsantrasyonun artırılmasıyla artmıştır.

Wang vd (2010), çözelti içinde bakır yüzeyine SAM 1-dodekantiyol (DT) molekülünün sulu misel içinde filmleri hazırlamak için yeni bir yöntem denemişlerdir. Temas açısı, X-ışını fotoelektron spektroskopisi teknikleri kullanarak bakır yüzeyindeki SAM filminin yapısını incelemişlerdir. Deney sonuçlarına göre DT molekülü bakır yüzeyine sulu misel çözeltide iyi düzenlenmiş SAM filmi oluşturmuştur. Güçlü tiyolat bağları sayesinde hızlı bir şekilde film adsorplanmakta olduğu görülmüştür. Ayrıca etil alkol ortamında DT SAM filmi oluşturularak ilk ortam ile elde edilen film sonuçları karşılaştırılmıştır. Elektrokimyasal teknikler, bakırın bekleme süresinin artmasıyla sulu misel çözeltide oluşturulan filmin inhibisyon etkinliği değerinden daha fazla olduğu gözlenmiştir. %98,94 olarak en yüksek inhibisyon etkinliği bulunmuştur.

Rao vd (2010), 5-metoksi-2 (oktadesiltiyol)benzimidazol (MOTBI) ile bakır yüzeyinde film oluşturabilmek için öncelikle bakır yüzeyini nitrik asit ile aşındırmışlardır. Oluşturulan filmin en uygun koşullarını tespit etmek için elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniğini kullanmışlardır. Yapılan deneyler sonucunda çözücü olarak metil alkol, derişimi 10 mM'lık MOTBI, film oluşum süresi olarak 24 saat bekletildiğinde elde edilmiştir. Bakır yüzeyinde tek tabakalı MOTBI filmi FT-IR spektroskopisi, temas açısı, X-ışını foto elektron spektroskopisi, yansıma absorpsiyon teknikleri kullanılarak incelemişlerdir. MOTBI SAM filminin NaCl çözeltisinde korozyon inhibisyon özelliği; elektrokimyasal kuartz kristal nanobalans sistemi (EQCN) ile kütle kaybı, elektrokimyasal impedans, potansiyodinamik polarizasyon teknikleri ile incelenmiştir. 0,20 M NaCl çözeltisinde standart bakır metalinin yük transfer direnci 1,89 $k\Omega \text{ cm}^2$ yüzeyinde SAM filmi oluşturulan bakır elektrotta 123,4 $k\Omega \text{ cm}^2$ olarak belirlenmiştir. Çalışılan koşullarda korozif çözeltide MOTBI SAM filminin korozyon inhibisyon etkinliği %98- %99 olduğu tespit edilmiştir. Bu filmin katodik olarak etki ettiği belirlenmiştir. Ayrıca MOTBI'nin kuantum kimyasal hesaplamalarında HOMO ve LUMO arasındaki ΔE 'nin çok küçük olduğu ve imidazol halkasındaki geniş negatif yük bakır yüzeyi üzerindeki $[\text{Cu}+\text{MOTBI}]$ oluşumunu kolaylaştırdığı tespit edilmiştir.

Solmaz vd (2011), yumuşak çeliğin korozyon inhibisyonuna etkisini 0,5 M HCl çözeltisinde 2-((5-merkaptto-1,3,4-tiadiazol-2-ylimino)methyl) fenol schiff bazını (MTMP) çalışmışlardır. Deney sonuçlarına göre (MTMP)'nin 0,5 M HCl çözeltisi içerisinde etkin bir inhibitör olduğu belirlenmiştir. Polarizasyon ölçüm sonuçlarına göre (MTMP)'nin karma tip inhibitör karakterinde olduğunu ve katodik reaksiyon kontrollü olduğu görülmüştür. İnhibisyon etkinliğinin inhibitör derişimine bağlı olduğu ve 1,0 mM (MTMP)'de %97'ye vardığı belirlenmiştir. MTMP'nin yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğu belirlenmiştir.

Qin vd (2011), bakır yüzeyinde 0,5 M HCl çözeltisinde 2,5-Dimerkapto-1,3,4-tiadiazole (DMTD) bileşğinin kendi kendine biriken tek tabakalı filminin korozyon inhibisyon etkisini incelemişlerdir. Bunun için elektrokimyasal teknikleri kullanmışlardır. Simülasyon yardımı ile DMTD molekülünün yüzeye film şeklinde tutunmasındaki adsorpsiyon modelini incelemişlerdir. Elde edilen verilere göre bakır elektrotta ve 0,5 M HCl çözeltisinde, DMTD SAM filmi karma tip inhibitör olarak davranmıştır. DMTD filmi birçok derişim ve bekletme süresinde test edilmiştir. En iyi inhibisyon 10 saat ve 7,5 mM DMTD içeren çözeltide elde edildiği görülmüştür. Karakterizasyon analizleri ise FT-IR ve SEM kullanılarak yapılmıştır.

Singh (2012), yumuşak çeliğin korozyonuna inhibisyon etkisini 1,0 M HCl çözeltisinde 3-(4-((Z)-indolin-3-ylideneamino)phenylimino)indolin-2-one schiff bazı ile farklı elektrokimyasal teknikler kullanarak incelemiştir. Yumuşak çeliğin korozyon inhibisyonu için kullanılan maddenin etkin bir inhibitör olduğu görülmüştür. Kullanılan kimyasal, karma inhibitör olarak davrandığı belirlenmiştir. Çalışılan maddenin yumuşak çeliğin adsorpsiyonu Langmuir adsorpsiyon izotermine uymaktadır.

Hegazy vd (2013), 1,0 M HCl çözeltisinde karbon çeliğinin yüzeyine sentezledikleri yeni bir yüzey aktif madde olan N-(2-(2-mercaptopoacetoxy)ethyl)-N,N-dimethyl dodecan-1-aminium bromide korozyon inhibisyon etkisini, farklı sıcaklıklarda değışik teknikler ile incelemişlerdir. Bu inhibitör; karma inhibitör olarak davranmaktadır. İnhibitör etkinliği sıcaklık ile biraz azaldığını tespit etmişlerdir. Metal yüzeyine molekülün kimyasal olarak tutunduğu deney sonuçlarından belirlenmiştir.

Fuchs–Godec vd (2013), farklı derişimlerde HCl çözeltilerinde paslanmaz çeliğe yeşil inhibitör (doğa dostu) olan C vitaminini (askorbik asit) kullanarak korozyon inhibisyon etkisini incelemiştir. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve potansiyodinamik polarizasyon tekniklerini kullanmışlardır. Deneysel verilere göre C vitaminin paslanmaz çeliğin korozyonunu yavaşlattığını tespit etmişlerdir.

Solmaz (2014), 0,5 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin 5-(4-Dimetilaminobenziliden)rodanin'in (DABRh) korozyon inhibisyon mekanizmasını ve yüzey adsorpsiyonunu incelemiştir. Bu doğrultuda birçok elektrokimyasal teknik ve taramalı elektron mikroskobu kullanmıştır. Yumuşak çeliğin sıfır yük potansiyeli belirlenip adsorpsiyon mekanizması tartışılmıştır. Deneysel sonuçlarına göre yumuşak çeliğin korozyonuna DABRh asidik ortamda çok etkin bir korozyon inhibitörü olduğu belirlenmiştir. Sıcaklığın azalması ve inhibitör derişiminin artması ile inhibisyon artmaktadır. İnhibitör; karma inhibitör olarak etki etmesine rağmen daha çok katodik mekanizma ile etki etmektedir. Koruyucu bir film oluşması ve DABRh moleküllerinin metal/çözelti ara yüzeyine adsorplanması ile yüksek inhibisyon etkisi oluşmaktadır. Kronoamperometri sonuçlarına göre yüzeyde film oluşturan moleküllerin iyi bir şekilde tutunduğunu ve çok kararlı olduğunu göstermektedir. Langmuir modeline metal yüzeyine inhibitörün adsorpsiyonu uymaktadır. Molekül yapısındaki ortaklanmamış elektron çiftleri ile metalin boş d orbitalleri arasında koordine kovalent bağ oluşumu ve elektrostatik etkileşimler ile DABRh moleküllerinin metal yüzeyine tutunması açıklanmaktadır.

Solmaz (2014), demir yüzeyinde B1 vitamininin kararlılığı ve inhibisyon mekanizmasını incelemiştir. HCl çözeltisine inhibitörlü ve inhibitörsüz olarak daldırılmış çelik numunelerinin yüzeyini AFM, SEM ve EDX teknikleri ile incelemiştir. Demir yüzeyinde meydana gelen B1 vitamini filminin korozif ortamdaki kararlılığını dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve kronoamperometri teknikleri ile incelemiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda metal yüzeyinde film homojen bir şekilde oluşmuş ve korozif ortamda çok kararlı davranmaktadır.

Morales- Gil vd (2014), karbon çeliğinin 1 M HCl çözeltisindeki 2-merkaptobenzimidazol (MBI) etkisini X-ray fotoelektron spektroskopisi ile incelemiştir. Parlatılmış çelik yüzeyinde demir oksit/ hidroksit bileşikleri bulunmaktadır. Numune HCl çözeltisine batırıldığında çözülerek demir klorür filmine dönüşmektedir. Karbon çeliği inhibitörlü ortama

daldırıldığında demirin çözünerek tuz oluşturması engellenmektedir. MBI molekülleri demir bileşiklerinin bulunmadığı parlatılmış yüzeye tutunmaktadır ve Cl^- iyonlarının bu bölgelerdeki fonksiyonu incelenmiştir.

Khalid vd (2015), N-(2-karboksiletiletilyofnil)-b-Alanin (I), etoksillenmiş b-Alanin N-[o-[(2-karboksi)tiyotiyo]fenil] (II) ve etoksillenmiş b-Alanin N-[o-[(2-amidoetil)tiyo]fenil] (III) bileşiklerini sentezlemişlerdir. Bu bileşikler 1 M HCl çözeltisinde karbon çeliğinin korozyonunu engellemek için inhibitör olarak kullanılmıştır. Bunun için elektrokimyasal teknikler kullanılmış ve bazı kuantum kimyasal hesaplamalar yapılmıştır. Deney sonuçları; kullanılan üç bileşimde etkili korozyon inhibitörü olduğunu ispatlamıştır. Derişim ile inhibisyon etkinliğinin arttığı gözlenmiştir. Bu inhibitörler hem anodik hem katodik tepkimelerin hızlarını yavaşlatarak karma etki göstermiştir. Yapılan teorik hesaplamalar ile elektrokimyasal ölçümler uyumlu çıkmıştır.

Chidiebere vd. (2015), hidroklorik asit ve sülfürik asit çözeltilerinde Q235 çeliğinin korozyonuna askorbik asitin (AA) inhibisyon etkisini incelemişlerdir. Elektrokimyasal ve prob teknikler kullanmışlardır. Askorbik asitin her iki çözeltide de karma inhibitör etkisi gösterdiğini potansiyodinamik polarizasyon ölçümlerinden belirlemişlerdir. İmpedans ölçümleri ile askorbik asitin metal yüzeyine adsorplandığı ispatlanmıştır. AA korozyon potansiyeline etki etmemekle birlikte anodik ve katodik akımları yavaşlatmaktadır. AA metal yüzeyinde AFM ve SEM ölçümlerine göre yüzeyde koruyucu bir film oluşturmaktadır. İnhibitör ilavesiyle çukurcuk oluşumunu ve porozite faktörünü azaltmaktadır ve metalin aktif olarak çözünme hızını yavaşlatmaktadır. HCl çözeltisinde direnç zamanla artarken 72. saatte maksimuma ulaştıktan sonra bir miktar azalmaktadır. Sülfürik asit çözeltisinde ise çözelti ile temas süresi arttıkça direnç azalmaktadır. Kuantum kimyasal hesaplamalar ile askorbik asitin metal yüzeyine adsorpsiyon özellikleri belirlenmiştir.

Yang vd (2017), bakırın korozyon inhibisyon etkisini arttırmak için bakır yüzeyinde tek tabakalı benzotriazol ve oktadekantiyoül filmleri oluşturmuşlardır. Korozyona karşı bakır yüzeyinde etkin film oluştuğu görülmüştür. SEM, raman spektroskopisi, X-ray fotoelektron spektroskopisi kullanarak karakterize edilmiştir. Çıkan sonuçlara göre bakır yüzeyinde seçilen moleküller etkili kompakt filmler oluşturmuştur. Uygulanan filmlerin korozyon inhibisyon etkileri potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi teknikleri

ile incelenmiştir. Elektrokimyasal ölçüm sonuçlarına göre en iyi korozyon inhibisyonunun iki molekülün birlikte kullanıldığı tek tabakalı filmde olduğu gözlenmiştir.

Chem vd (2018), bakır substratlar üzerine hidrokarbon ve florokarbon zincirlerinden oluşan birçok yeni tiazol kullanılarak kendi kendine biriken tek tabakalı filmleri hazırlamışlardır. Temas açısı ölçümleri, Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi ölçümleri ile oluşturulan film yüzeylerini araştırmışlardır. Sonuçlar çalışılan tiazollerin bakır substratlarda başarılı bir şekilde adsorbe olup hidrofobik filmler oluşturduğunu göstermiştir. Bu filmlerin korozyondan koruma etkisi taramalı elektron mikroskobu, kütle kaybı ve elektrokimyasal yöntemlerle belirlenmiştir. Tiazollerin derişimi, daldırma süresi ve florokarbon zincir uzunluğu ile SAM'ların korozyondan koruma özellikleri ile ilişkili olduğu görülmüştür. Tiazol moleküllerinin yapısı ile adsorpsiyon mekanizmasını ilişkilendirmek için kuantum kimyasal hesaplamaları yapılmıştır.

Durainatarajan vd (2018), %3 NaCl çözeltisinde bakır yüzeyinde 1- (3-aminopropil) imidazol'ün (API) kendi kendine biriken tek tabakalı filmini korozyona karşı inhibisyon etkisini incelemişlerdir. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile metal yüzeyindeki API'nin oluşabilmesi için uygun derişimi ve bekletme süresini tespit etmişlerdir. 24 saat sonunda 1,0 mM API konsantrasyon ile hazırlanan film %93,10 maksimum inhibisyon etkinliği göstermiştir. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi, EDX, X-ışını fotoelektron spektroskopisi, atomik kuvvet mikroskobu ve temas açısı ile karakterizasyon analizleri yapılmıştır. Bakır yüzeyinde API moleküllerinin API-SAM oluştuğunu XPS ve EDX analizlerindeki N ve C sinyallerinin varlığı ispatlamaktadır. %3 NaCl çözeltisinde API ile kaplanmış bakırın korozyon direncinin daha iyi olduğu elektrokimyasal polarizasyon ve taramalı elektron mikroskobu ile belirlenmiştir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal

4-(((1E,2E)-3-fenilaliliden) amino)-tiyoksidihidrotiyofen-3(2H) (AMRh-SA): Bakır yüzeyine SAM filmi oluşturmada ve inhibitör olarak farklı konsantrasyonlarda kullanılmıştır.

Aseton (Teknik): Cam malzemelerin temizlenmesinde kullanılmıştır.

Etanol (Teknik): Cam malzemelerin ve elektrotların temizlenmesinde kullanılmıştır.

NaCl: Korozif çözeltinin (%3,5'luk NaCl çözeltisi) hazırlanmasında kullanılmıştır.

H₂SO₄: Karşı elektrotun elektrotun elektrokimyasal temizlenmesinde kullanılmıştır.

HNO₃: Çalışma elektrotlarının SAM oluşturulacak çözeltilere daldırılmadan önce yüzeylerinin kimyasal olarak aşındırılmasında ve yüzeylerindeki olası oksitlerin temizlenmesinde 7 M'lık HNO₃ çözeltisi kullanılmıştır. 1:1 oranında saf su ile seyreltilmiş HNO₃ çözelti karşı elektrotun temizlenmesinde kullanılmıştır.

Poliester: Çalışma elektrotlarının hazırlanmasında hızlandırıcı ve sertleştirici kimyasallar ile birlikte kullanılmıştır.

Potasyum di kromat (Teknik): Cam malzemelerin yüzeyinde olası muhtemel organik kirletici ve diğer safsızlıkların temizlenmesi amacı ile kullanılmıştır.

Ultra Saf Su: SAM film hazırlama çözeltilerinde ve Ag/AgCl referans elektrotun çözeltisinin (3 M KCl) hazırlanmasında ve SAM filmleri hazırlanmasında çözücü olarak kullanılmıştır.

Destile Su: Korozif çözeltilerin hazırlanmasında ve çalışmalarda kullanılan diğer malzemelerin temizlenmesinde kullanılmıştır.

Referans Elektrot: Ag, AgCl/ KCl 3M

Karşı Elektrot: Pt

Çalışma Elektrotu: Cu, Cu/SAM (SAM kaplanmış Cu)

Su Banyosu (Selecta): Çözeltilerin sıcaklıklarının ayarlanmasında kullanılmıştır.

Distile/Ultra Saf Su Cihazı (GFL 2004/Human Power I): Destile/Ultra saf su üretmek amacı ile kullanılmışlardır.

Desikatör: Malzemelerin nemden korunmak için muhafazasında kullanılmıştır.

Etüv (Mommert): Kaplanan filmlerin oksitlenmemesi için kurutulmasında kullanılmıştır.

Metal Testere: Cu elektrot hazırlamak için Cu çubukların uygun uzunlukta kesmek amacı ile kullanılmıştır.

Mekanik Parlatici (Imro Propol-VTD): Korozyon testlerinden önce veya SAM film hazırlamadan önce Cu'nun yüzeyinin parlatılmasında kullanılmıştır.

Zımpara Kağıtları (Değişik Gritlerde): Elektrokimyasal ölçümler ve SAM hazırlamadan önce Cu yüzeyinin parlatılması için kullanılmıştır.

D.C. Doğru Akım Kaynağı (GW INSTEK): Pt karşı elektrot yüzeyinin ölçümlerden önce elektrokimyasal olarak temizlenmesinde kullanılmıştır.

Analitik Terazisi (Denver Instrument SI-234): Kimyasalların tartılmasında kullanılmıştır.

Manyetik Karıştırıcı: Schiff bazının çözülmesi için karıştırmada kullanılmıştır.

Elektrokimyasal Cam Hücre: Elektrokimyasal deneylerde kullanılmıştır.

Film Hazırlama Hücreleri: SAM filmlerin hazırlanmasında özel olarak tasarlanmış hücreler kullanılmıştır.

Ultrasonik Banyo (Elma S60H Elmasonic): Parlatmadan önce Cu yüzeyinde kalan partikülleri uzaklaştırmak ve Schiff bazının çözülmesinde kullanılmıştır.

Kronometre: Film hazırlanmasında zamanı takip etmek amacı ile kullanılmıştır.

Potansiyostat-Galvanostat (CHI 660D ve CHI 6096E): EIS, LPR, Polarizasyon ve CV ölçümlerinde kullanılmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) (JEOL 6510): Film yapılarının ve çalışma elektrotlarının yüzey yapılarının incelenmesinde ve korozif iyonların yüzeyde oluşturduğu etkilerin incelenmesinde kullanılmıştır.

Enerji Dağılımlı X-Ray Spektroskopisi (EDX) (JEOL 6510): Çalışma elektrotlarının yüzeyinde oluşturulan filmlerin yapısı ve kimyasal bileşiminin belirlenmesinde AMRh-Rh-SAM filminin yüzeydeki dağılımının incelenmesinde kullanılmıştır (EDX-mapping).

Atomik Kuvvet Mikroskopu (Nanoteknoloji Park System XE-100): Cu ve SAM kaplanmış Cu'nun yüzey yapılarının ve gözenekliliklerinin belirlenmesinde yararlanılmıştır.

Temas Açısı Ölçüm Cihazı (Biolin Scientific, Theta Lite): Kaplanmamış ve kaplanmış Cu yüzeylerinin hidrofobik/hidrofilik özelliklerinin incelenmesi amacı ile kullanılmıştır.

2.2. Yöntem

2.2.1. Elektrotların Hazırlanması

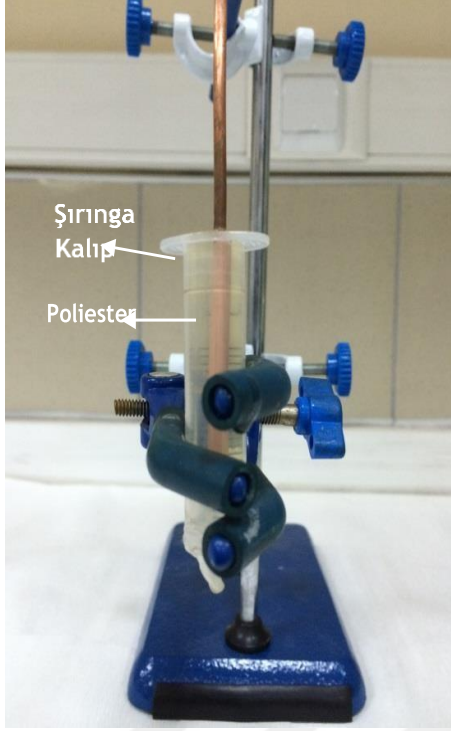
2.2.1.1. Bakır Elektrotlar

Çalışmada Cu çalışma elektrotu olarak kullanılmıştır. Bu amaçla, çapı 3 mm olan Cu çubuklardan ortalama 20 cm uzunluğunda kesilmiş, bir ucu delinerek iletkenliği sağlamak için Cu tel geçirilmiş, diğer ucu açıkta kalacak şekilde poliester ile kaplanmıştır. Bu şekilde hazırlanan Cu elektrotun toplam çalışma yüzey alanı 0,0707 cm² dir (Şekil 2.2).

Cu elektrotların yüzeyi bütün ölçümlerden önce mekanik parlaticıda 320-2000 gritlik zımpara kağıtları ile mekanik olarak parlatılmıştır. Parlatma sonrasında Cu yüzeyi önce saf su ile iyice yıkanarak temizlenmiş sonra da 7 M HNO₃ çözeltisinde 10 s karıştırılarak bekletilmiş ve Cu'nun yüzeyinde oluşan olası oksitler kimyasal olarak temizlenmiştir. Bununla birlikte, metal yüzeyi pürüzlü hale de getirilmiş ve filmin yüzeyde daha sıkı tutunması sağlanmıştır. Kimyasal uygulama işleminden sonra Cu elektrot bir kez daha saf su ile yıkanmış, kurutulmuş, mutlak etanol ile yıkanmış yine mutlak etanol içerisinde yaklaşık 3-4 dakika ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Böylece mekanik parlatma veya HNO₃ ile muamele işlemlerinden sonra Cu yüzeyinde kalmış olabilecek Cu parçaları uzaklaştırılmış ve sıkı tutunmuş film üretimi için gerekli temiz bir yüzey elde edilmiştir. Cu elektrotlar bu sürenin sonunda ultrasonik banyodan çıkarılmış ve etil alkol ile bir kez daha yıkanarak kurutulduktan sonra ölçümlerde kullanılmıştır (115M613 No'lu TÜBİTAK Projesi 2018).

Karakterizasyon işlemlerinde ve korozyon deneylerinde farklı boyutlarda hazırlanmış elektrotlar kullanılmıştır. Karakterizasyon işlemlerinde cihaza uygun büyüklükte ve tekrar tekrar kullanılacak boyutlarda Cu hazırlanmıştır. Korozyon deneylerinde ise hücreye uygun daha uzun elektrotlar hazırlanmıştır. Her iki elektrotunda hazırlanma

aşamaları aşağıda detaylandırılmış ve Şekil 2.1’de şematize edilmiştir (115M613 No’lu TÜBİTAK Projesi 2018).



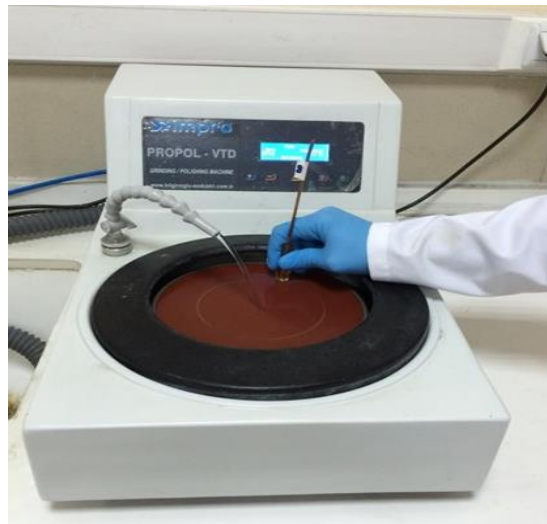
Cu çubuk, şırınga kalıp içerisine dik olarak yerleştirilmiş ve içerisine yaklaşık 5 cm yüksekliğe kadar poliester dökülmüştür. 2 saat sonunda poliester donduktan sonra elektrot kalıp içerisinden çıkarılarak çalışma elektrotu hazırlanmıştır.

Poliester



Elektrotların yüzeyi mekanik parlaticıda zımpara kağıtları ile parlatılmıştır

Elektrotun çalışma alanı (S: 0,0707 cm²)



Şekil 2.1. Cu çalışma elektrotlarının hazırlanma prosedürü (115M613 No’lu TÜBİTAK Projesi 2018)



Şekil 2.2. Karakterizasyon ölçümlerinde kullanılan bakır numune (115M613 No'lu TÜBİTAK Projesi 2018)

2.2.1.2. Karakterizasyon Ölçümlerinde Kullanılan Bakır Elektrotlar

Karakterizasyon ölçümlerinde Şekil 2.2'de verilen elektrotlar kullanılmıştır. Bunun için çapı yaklaşık 3 mm olan Cu çubuktan ortalama 1 cm uzunluğunda örnekler kesilmiş ve sadece bir ucu açık kalacak şekilde poliester ile kaplanmıştır. Böylece, elektrotlar parlatılarak tekrar tekrar kullanılmıştır. Karakterizasyon işlemlerinde filmlerin hazırlanmasından hemen önce temiz bir yüzey elde etmek amacı ile Cu yüzeyi, Bölüm 2.2.1'de detaylandırılmış işlemler ile temizlenmiştir (115M613 No'lu TÜBİTAK Projesi 2018).

2.2.1.3. Platin Karşı Elektrot

Korozyon deneylerinde Pt (% 99,999 saflıkta) karşı elektrot olarak kullanılmıştır. Pt elektrotlar deneylerden önce saf su ile 1:1 oranında seyreltilmiş nitrik asit çözeltisinde bir süre bekletilmiş ve sonrasında saf su ile iyice yıkanmıştır. Daha sonra 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde hidrojen gazının çıktığı uygun bir katodik sabit potansiyel veya akım uygulanarak elektrokimyasal olarak temizlenmiştir. Pt elektrotun yüzeyinin temiz olup olmadığı belli aralıklarla 1,0 M KOH çözeltisinde Pt'nin bilinen standart dönüşümlü voltamogramı elde edilerek kontrol edilmiştir (115M613 No'lu TÜBİTAK Projesi 2018).

2.2.1.4. Referans Elektrot

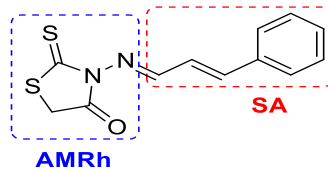
Korozyon deneylerinde referans elektrot olarak Ag/AgCl (3,0 M KCl) kullanılmıştır. Bu çalışmada verilen bütün potansiyeller bu elektrota karşı ölçülen değerlerdir. Çalışma

süresince referans elektrotun potansiyelinin küçükte olsa değişmemesi için periyodik olarak içi iyice temizlenmiş ve yeni hazırlanmış 3,0 M KCl ile tekrar doldurulmuştur. Her temizleme ve çözelti yenileme işlemlerinden sonra kullanılan elektrotun potansiyeli hiç kullanılmamış ve referans amaçlı kullanılan (potansiyelin sabit olduğu varsayılan) başka bir Ag/AgCl referans elektrot ile kıyaslanarak aynı potansiyel elde edildiği tespit edilmiştir. Referans elektrot çözeltisi olarak kullanılan 3 M KCl uygun tartılan miktarda analitik saflıktaki KCl yaklaşık 90 mL ultra-saf suda çözülmüş ve bir süre kaynatılmıştır. Soğutulan çözelti 100 mL'lik bir balon jodede başka bir yerde kaynatılıp soğutulmuş saf su ile 100 mL'ye tamamlanarak hazırlanmıştır (115M613 No'lu TÜBİTAK Projesi 2018).

2.2.2. Çözeltilerin Hazırlanması

2.2.2.1. Korozyon Ölçümlerinde Kullanılan Çözelti

Farklı derişimlerde (1,0; 0,5; 0,1; 0,01; 0,05 mM) Schiff bazı içeren ve içermeyen deniz suyunu temsilen %3,5 NaCl çözeltileri korozyon ölçümlerinde kullanılmıştır. İnhibitörlü çözeltiler 115M613 No'lu TÜBİTAK Projesi kapsamında sentezlenen AMRh-SA'nin 1 mM olacak şekilde uygun miktarda tartılarak %3,5 NaCl içerisinde çözülerek hazırlanmıştır. Diğer derişimler 1 mM'lık çözeltinin uygun miktarda %3,5 NaCl ile seyreltilmesi ile hazırlanmıştır. Elektrokimyasal deneylerde test çözeltilerinin sıcaklığı bir termostat yardımı ile istenilen sıcaklıkta (298 K) sabit tutulmuştur. Çalışmada inhibitör olarak kullanılan Schiff bazının kimyasal yapısı Şekil 2.3'te verilmiştir.



Şekil 2.3. 3-(((1E,2E)-3-fenilalliliden)amino)-2-tioksotiazolidin-4-on (AMRh-SA)'ın kimyasal yapısı

2.2.2.2. Film Hazırlama Çözeltisi

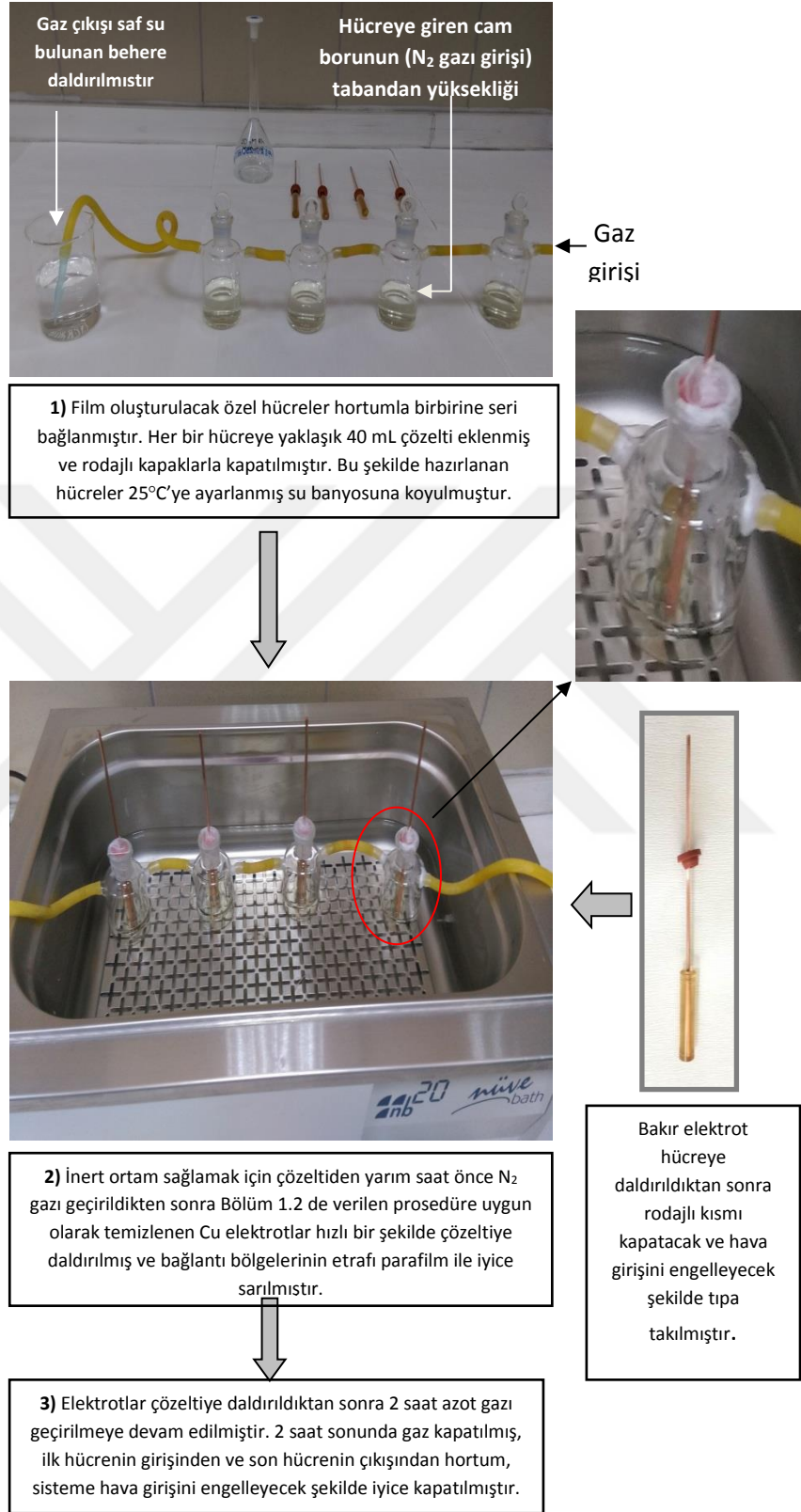
AMRh-SA-SAM filmler 1,0 mM AMRh-SA'in ultra saf suda hazırlanmış çözeltisinde Cu yüzeyinde oluşturulmuştur. 1,0 mM AMRh-SA çözeltisi uygun miktarda tartılan Schiff bazının suda çözülerek (ultrasonik banyo yardımı ile) istenilen hacme saf su ile seyreltilmesi ile hazırlanmıştır.

2.2.3. Bakır Yüzeyinde AMRh-SA-SAM Filmlerin Oluşturulması

Korozyon önleme çalışmalarında kullanılacak filmlerin yüzeyde homojen dağılımlı ve sıkı tutunmuş olması, yüksek kalitede hazırlanması gerekmektedir. Film oluşturmadan önce Cu yüzeyinde olası oksit varlığında, SAM film kaliteli bir şekilde oluşturulamamakta ve yüzeye iyi tutunmamaktadır. Dolayısı ile bir süre sonra yüzeyden ayrılmakta ve korozyonu yeterince koruyamamaktadır. (Mekhalif vd. 2008; Carbonella vd. 2004; Sung vd. 2000). Dolayısı ile metalin korunması amacı ile hazırlanmış organik film metale yeterli direnç sağlayamadığından olumsuz sonuçlar doğurmaktadır. Bu sebeplerden dolayı yüzeyde homojen dağılmış ve sıkı tutunmuş bir film elde etmek için Bölüm 3.2.1.1'de detaylı bir şekilde verilmiş prosedüre uygun olarak Cu yüzeyi iyice temizlenmiş ve oksit oluşumunu önlemek için hızlıca film oluşturma çözeltisine (1 mM AMRh-SAM) daldırılmıştır (Pan vd., 2013; Quan vd., 2001).

SAM oluşturma işlemi bu amaç için özel olarak tasarlanmış kapalı cam hücrelerin içinde yapılmıştır. Cu yüzeyinde film oluşum süresinde çözelti içinde çözülmüş olası oksijenden dolayı oksit oluşumunu önlemek için Cu film oluşturma çözeltisine daldırılmadan yarım saat öncesinden başlanarak daldırma anından itibaren 2 saat sonrasına kadar sistemden N₂ gazı geçirilmiş ve oksijen uzaklaştırılarak inert bir ortam oluşturulmuştur. SAM oluşturma işlemleri Şekil 2.4'te şematik olarak özetlenmiştir (115M613 No'lu TÜBİTAK Projesi 2018).

Cu üzerinde oluşturulan AMRh-SA-SAM filmler su ve akabinde mutlak etanol ile iyice yıkanmış, N₂ gazı ile kurutulmuştur. SAM film kaplanmış elektrotlar kullanılıncaya kadar oksitlenmemesi veya bozulmaması için desikatör içerisinde muhafaza edilmiştir.



Şekil 2.4. Film hazırlama prosesi (115M613 No'lu TUBİTAK Projesi 2018)

2.2.4. Elektrot Yüzeylerinin Karakterizasyonu

Bu tez çalışmasında bakır yüzeyinde en uygun koşullarda oluşturulan SAM filmleri aşağıda verilen tekniklerle karakterize edilmiştir. Elektrokimyasal ölçümlerle korozyona dayanıklı en iyi filmin olduğu optimum koşullar belirlenmiştir. Daha net karar verebilmek için aşağıda verilen bazı karakterizasyon analizleri bütün numuneler için uygulanmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM): Bakır yüzeyinde farklı derişimlerde ve sürelerde oluşturulan SAM filmlerin yüzeyleri SEM ile incelenmiştir.

Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX): SEM analizinin yapıldığı yüzeyden SEM ile kombine çalışan EDX ile elementel analizleri yapılmıştır. EDX-haritalama ile bazı elementlerin metal yüzeyindeki dağılımları ayrıca belirlenmiştir. Bu analiz ile filmin yüzeydeki dağılımı hakkında bilgi edinilmiştir.

Atomik Kuvvet Mikroskopu (AFM): Bakır yüzeyinde oluşturulan SAM filmin yapısı SEM analizlerine ek olarak AFM ile incelenmiştir. Elde edilen verilerden yüzey poroziteleri hakkında bilgi edinilmiştir.

Temas Açısı Ölçümleri: Kaplanmamış bakır ve değişik süre ve derişimlerde film oluşturulmuş bakır örneklerin yüzeylerinin hidrofobik/hidrofilik özellikleri temas açısı ölçümleri ile incelenmiştir. Ölçümler saf su kullanılarak yapılmıştır.

2.2.5. Elektrokimyasal Ölçümler

Bakır yüzeyinde oluşturulan SAM filmlerin bakırın korozyonuna inhibisyon etkileri %3,5 NaCl çözeltisinde (deniz suyunu temsilen) 25°C'de aşağıda verilen elektrokimyasal teknikler kullanılarak incelenmiştir. Korozyon deneylerinde üç elektrot tekniği kullanılmıştır (Çalışma elektrotu olarak kaplanmamış ve SAM kaplanmış bakır, referans elektrot olarak Ag/AgCl (3 M KCl) ve karşı elektrot olarak Pt).

Açık Devre Potansiyelinin Zamanla Değişimi (E_{ocp-t}): Açık devre potansiyelinin zamanla değişimi ile korozyonun başlaması ve ilerlemesi mekanizmaları, ayrıca filmin anodik veya katodik reaksiyonlardan hangilerini nasıl etkilediği hakkında önemli bilgiler edinilebilmektedir. Bu ölçümlerde çalışma elektrotu olarak SAM-modifiye edilmiş ve edilmemiş bakır elektrotlar, karşı elektrot olarak Pt ve referans elektrot olarak da Ag/AgCl test çözeltisine daldırılmış ve bakır elektrotların açık devre potansiyeli %3,5 NaCl çözeltisinde referans elektrota karşı ölçülerek zamana karşı grafiğe geçirilmiştir.

Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS): Test çözeltisine, çalışma elektrotu olarak SAM-modifiye edilmiş ve edilmemiş bakır elektrotlar, karşı elektrot olarak platin (Pt) ve referans elektrot olarak Ag/AgCl (3 M KCl) daldırılmış ve elektrot potansiyeli dengeye geldikten sonra ölçümler açık devre potansiyelinde 100 kHz frekanstan başlayarak 5 mV genlik ile yapılmıştır. Elde edilen EIS sonuçlarına göre Cu-SAM/çözelti ara yüzeyini temsil edecek eşdeğer devre modelleri önerilmiştir.

Lineer Polarizasyon Direnci (LPR): EIS ölçümlerinden hemen sonra zaman kaybetmeden LPR ölçümleri alınmıştır. LPR deneyleri açık devre potansiyelinden katodik potansiyelden başlamak üzere ± 10 mV potansiyel aralığında yapılmıştır. Ölçümlerde 1 mV s^{-1} tarama hızı uygulanmıştır. LPR ölçümlerinden $i-E$ eğrilerinin eğiminden polarizasyon dirençleri (R_p) belirlenmiştir. Modifiye edilmiş ve edilmemiş elektrotlarda belirlenen R_p değerlerinden SAM filmlerinin inhibisyon etkinliği (%IE) hesaplanmıştır.

Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri (PPE): LPR ölçümlerinden hemen sonra açık devre potansiyelinden başlanarak 1 mV s^{-1} tarama hızı ile elde edilmiştir (Anodik ve katodik eğriler ayrı ayrı elektrotlar kullanılarak ayrı ayrı elde edilmiştir). Elde edilen yarı logaritmik $\log i-E$ eğrilerinden bazı elektrokimyasal parametreler hesaplanmıştır.

Dönüşümlü Voltametri (CV): Çalışma elektrotları korozif ortama daldırıldıktan 1 saat sonra hidrojen ve oksijen gazı çıkış potansiyelleri aralığında 10 mV s^{-1} tarama hızı ile dönüşümlü voltamogramlar elde edilmiştir (20 segment). SAM-modifiye edilmiş ve edilmemiş bakır elektrotların eğrileri kıyaslanarak filmin özellikleri hakkında bilgi edinilmeye çalışılmıştır.

Kronoamperometri (CA): Bakır elektrotun açık devre potansiyeli dengeye geldikten sonra (1 saat) %3,5 NaCl çözeltisinde PPE eğrilerinden belirlenen bazı potansiyeller elektrota uygulanmış ve akımın zamanla değişimi takip edilmiştir. SAM-modifiye edilmiş ve edilmemiş bakır elektrotların eğrileri kıyaslanarak filmin özellikleri hakkında bilgi edinilmeye çalışılmıştır.



3. BULGULAR VE TARTIŞMA

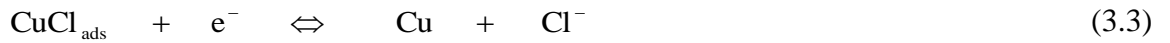
3.1. Bakırın Elektrokimyasal Davranışları

Bakır elektrotun elektrokimyasal davranışı bu çalışmanın da bir parçasını oluşturduğu 115M613 No'lu TÜBİTAK Projesinde detaylı bir şekilde verilmiş olup aşağıda özetlenmiştir.

Literatür bulguları (Antonijevic vd 2009; Sherif vd 2006; Zhang vd 2009) Cl⁻ içeren nötral çözeltilerde, Cu'nun anodik davranışı iki basamakta gerçekleşmektedir; öncelikle Cu metalinin Cu(I)'e (çözünürlüğü çok düşük) çözünmesi ve takiben de çözünürlüğü yüksek Cu(II)'ye yükseltgenmesi şeklindedir. Bu iki reaksiyon mekanizması aşağıda verilmiştir (Liao vd 2011).

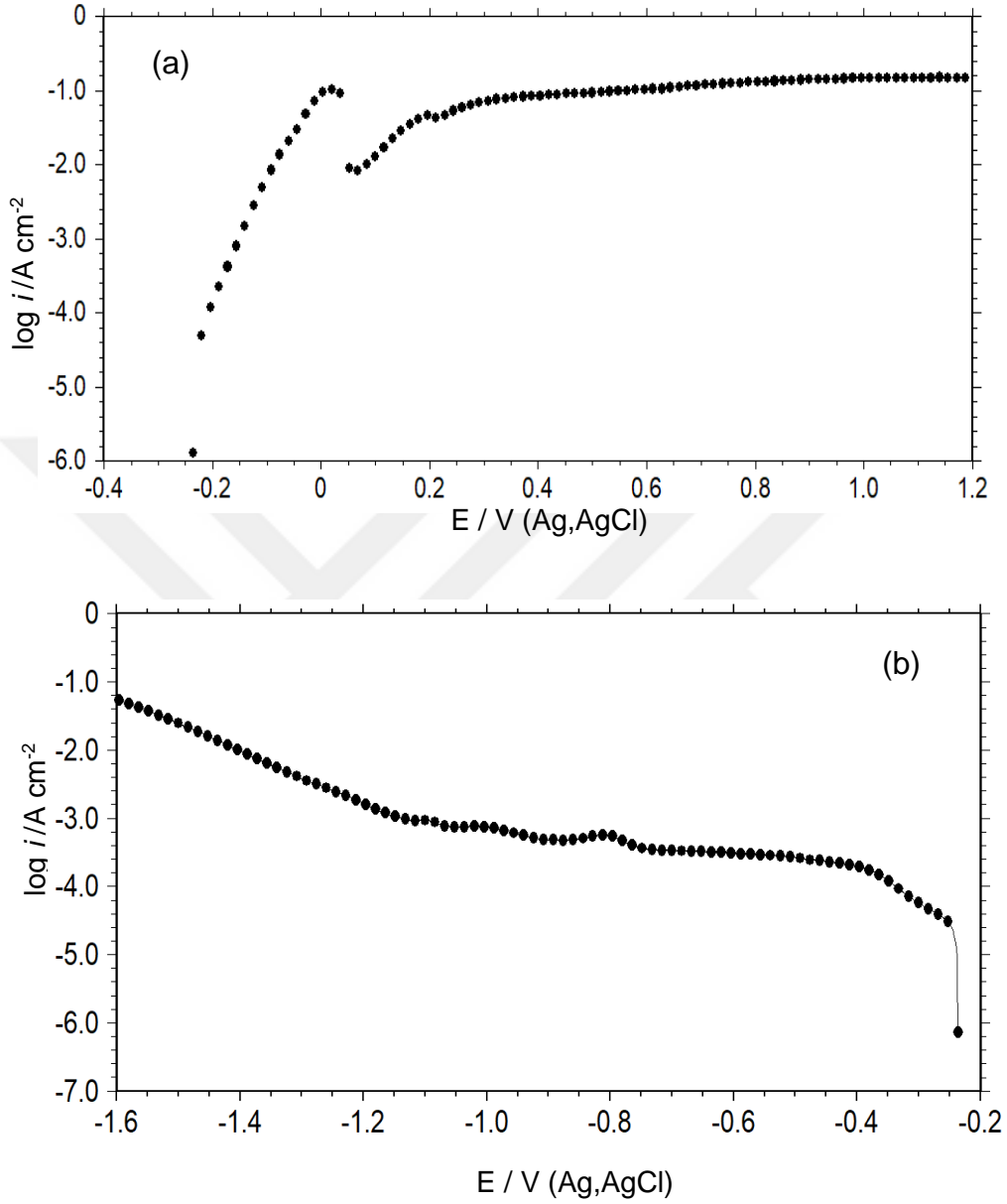


Eşitlik (3.1) ve (3.2)'den de görülebileceği gibi, bakır (I) klorür kompleksi koşullara göre Cu(II), bakır oksit veya hidrosiklorür bileşiklerine dönüşmektedir. Katodik yönden anodiğe doğru potansiyelin değiştirilmesi durumunda ise Cu yüzeyinde adsorplanmış CuCl bileşiği aşağıda verilen mekanizmaya göre kısmen metalik Cu'ya indirgenmektedir.



Bu çalışmada bakırın deniz suyunu temsilen %3,5 NaCl içerisinde açık devre potansiyelinin dengeye gelmesinden sonraki (1 saat) davranışı potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri (PPE) ölçümleri ile (anodik ve katodik eğriler açık devre

potansiyelinden başlanarak ayrı ayrı elde edilmiştir) belirlenmiştir ve Şekil 3.1a ve b'de verilmiştir.



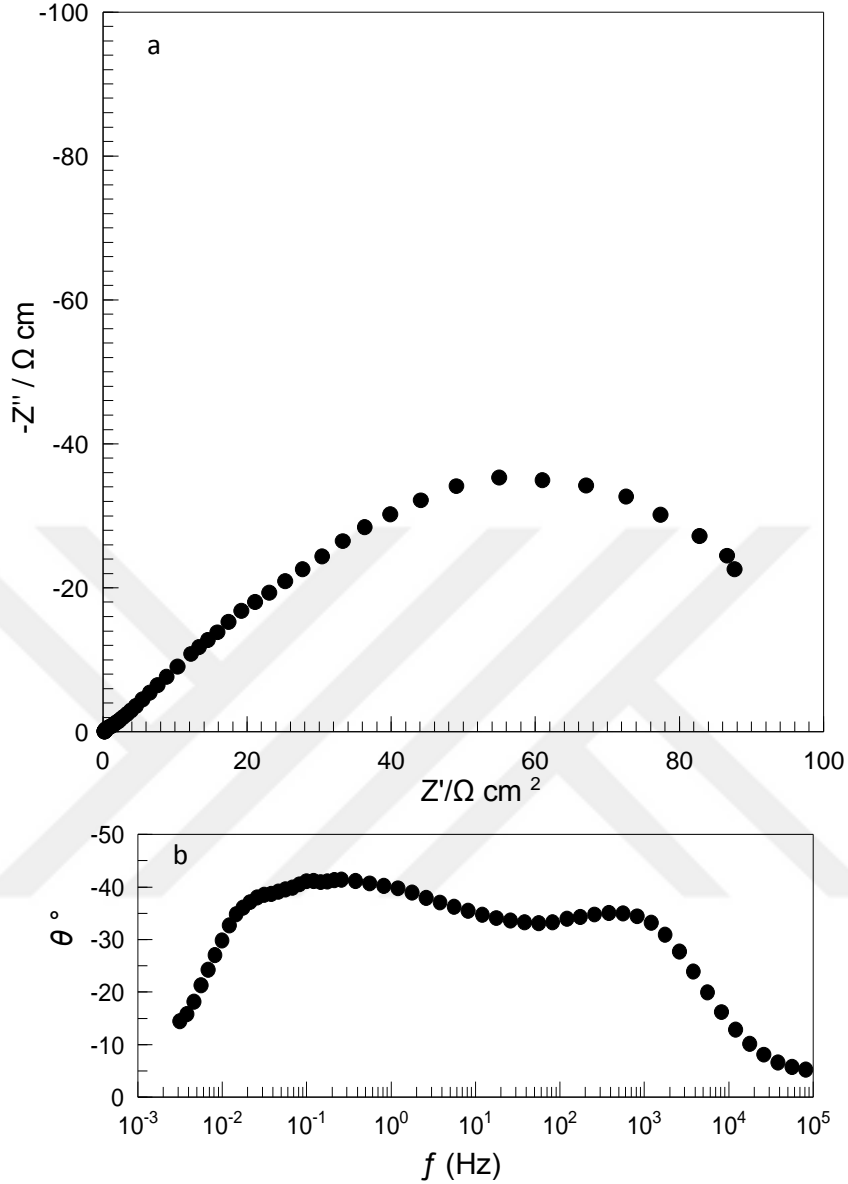
Şekil 3.1. Cu'nun %3,5 NaCl çözeltilerinde 1 saat sonunda elde edilen anodik (a) ve katodik (b) potansiyodinamik polarizasyon eğrileri (115M613 No'lu TÜBİTAK Projesi 2018)

Kaplanmamış Cu'nun %3,5 NaCl içerisinde dengeye geldikten sonra (1 saat) açık devre potansiyeli (E_{ocp}) -0,236 V olmaktadır. Uygulanan potansiyelin E_{ocp} 'den başlanarak daha pozitif değerlere taranması ile birlikte Cu'nun çözünme hızının artmasına ve anodik akım yoğunluğunun artmasına neden olmaktadır (Şekil 3.1a) Buradaki çözünme Cu/Cu(I) dönüşümüne karşılık gelmektedir. E_{ocp} ile yaklaşık 0 V potansiyel aralığında eğrinin

doğrusal bir davranış gösterdiği gözlenmiştir. Bu değişim Cu metalinin çözünme reaksiyonunun aktivasyon kontrollü olduğunun göstergesidir (115M613 No'lu TÜBİTAK Projesi 2018).

Uygulanan potansiyel 0 V'tan daha da arttırıldığında 0,02 V'ta pik akım yoğunluğu 103,1 mA cm⁻² olan bir anodik pikin oluştuğu gözlenmektedir. Potansiyelin daha da arttırılması ile oluşan Cu(I) iyonlarının çözeltideki klorür iyonları ile çözünürlüğü düşük CuCl kompleksi oluşmaktadır. Düşük çözünürlüklü bu bileşiğin yüzeyde oluşması akım yoğunluğunu da azaltmaktadır. Fakat, uygulanan anodik potansiyelin daha da arttırılması ile çözünürlüğü daha yüksek CuCl₂ kompleksi oluşmakta ve bu da akımın tekrar artmasına neden olarak +0,2 V civarında pik akım yoğunluğu 45,97 mA cm⁻² olan ikinci bir pikin oluşmasına neden olmaktadır. Potansiyelin bu pik potansiyelinden daha da arttırılması ile çözünür Cu(II) oluşmakta ve bu nedenle de akım yoğunluğu tekrar artmaktadır (115M613 No'lu TÜBİTAK Projesi 2018).

Bakır metalinin %3,5 NaCl içerisinde aynı daldırma süresi sonunda E_{ocp} 'den başlanarak daha katodiğe doğru potansiyel taraması ile elde edilen katodik PPE eğrileri Şekil 3.1b'de gösterilmektedir. E_{ocp} 'den itibaren düşük potansiyelerde gözlenen doğrusal akım yoğunluğu artışı çözeltide çözünmüş O₂'nin indirgenmesine karşılık gelmektedir. Ancak, bu doğrusal değişim Tafel tanımına tam olarak uymadığından oksijen gazı indirgenme reaksiyonunun Tafel davranışı göstermediği söylenebilir. Bununla birlikte doğrusal davranış bu reaksiyonun düşük potansiyelerde aktivasyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Potansiyelin daha da negatif değerlere taranması ile -0,40 V ile -1,175 V potansiyel aralığında katodik akım yoğunluğunun neredeyse sabit kaldığı görülmektedir. Oksijenin sabit basınç ve sıcaklıktaki çözünürlüğü de sabit olduğundan oksijen molekülleri çözeltide bulunduğu kadar indirgenebilir. İndirgenme reaksiyonu havadaki oksijenin suda çözünmesi ve elektrot yüzeyine difüzyonu ile devam eder. Bu geniş potansiyel aralığındaki hemen hemen sabit akım yoğunluğu oksijen moleküllerinin indirgenme reaksiyonunun difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Bir diğer ifade ile bu potansiyel aralığında katodik reaksiyonun hızı O₂'nin çözeltide çözünmesi ve Cu yüzeyine difüzyon hızları ile sınırlanmaktadır. Potansiyelin daha da negatif değerlere taranması durumunda akım yoğunluğunun -1,175 V'tan itibaren tekrar artış gösterdiği gözlenmiştir. Bu potansiyelden itibaren gözlenen ikinci akım yoğunluğu artışı elektrot yüzeyinde oksijen indirgenmesine ilave olarak H₂ gazının oluşmaya başladığını göstermektedir (Solmaz ve Demir 2016).



Şekil 3.2. Cu elektrotun %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat sonunda elde edilen Nyquist (a) ve (b) $\log f - \theta$ (b) eğrileri (115M613 No'lu TÜBİTAK Projesi 2018)

Cu'nun %3,5 NaCl çözeltisindeki elektrokimyasal davranışını belirlemek için PPE eğrilerine ilave olarak özellikle metal/çözelti ara yüzeyi hakkında detaylı bilgiler veren EIS ölçümleri ile de yapılmıştır. Elektrot potansiyeli dengeye geldikten sonra (aynı süre, 1 saat) elde edilen Nyquist diyagramı ve Bode (faz açısı) eğrisi Şekil 4.2a ve b'de gösterilmektedir. EIS ölçümlerinde Nyquist eğrilerinin x eksenini kestiği iki nokta arasındaki (veya düşük frekanslarda kapanmamışsa ekstrapolasyonu ile) mesafe yani elde edilen eğrinin çapı polarizasyon direncini (R_p) verir. Direnç, akımın tersi yani korozyon

direncini verdiğinden Nyquist eğrileri ile inhibitör veya filmin korozyona karşı dirençleri hakkında bilgi verir.

Kaplanmamış ve inhibitörsüz ortamda Cu metali için elde edilen Nyquist eğrisi ve Bode diyagramı Şekil 3.2’de verilmiştir. Elde edilen eğrilerden açık bir şekilde görülebileceği gibi Nyquist diagramında 2 lup ve Bode diyagramında da bunlara karşılık gelen iki davranış gözlenmektedir. İlk lup (yüksek frekans bölgesindeki) difüz tabaka direnci ve yük transfer direncinin toplamına karşılık gelirken düşük frekans bölgesindeki diğer lup ise metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan oksit/hidroksit filmi ve korozyon ürünlerinin metal yüzeyindeki birikintilerinin toplam direnci olduğu önerilmiştir. Bununla birlikte düşük frekans lupu tam olarak x eksenine çakışmamış yani kapanmamış olup bu koşullarda bakırın korozyonunun difüzyon kontrollü bir mekanizma üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir (115M613 No’lu TÜBİTAK Projesi 2018).

Lineer polarizasyon direnci (LPR) tekniği ile açık devre potansiyeli dolayında uygulanan çok düşük aşırı gerilimlerle polarizasyon direnci belirlenebilmektedir. Düşük aşırı gerilim dolayısı ile yüzey polarize olmadığından özellikle organik filmlerin direncinin belirlenmesinde son derece etkili bir teknik olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu nedenle LPR tekniği ile de bakırın %3,5 NaCl çözeltisindeki davranışı ayrıca belirlenmiştir. Elde edilen eğrinin eğiminden eşitlik (3.4)’te verildiği gibi polarizasyon direnci (R_p) belirlenmiştir. (Eşitlik 4.4).

$$R_p = \frac{SdE}{di} \quad (3.4)$$

Bu eşitlikte, S , i ve E sırası ile elektrotun yüzey alanı, akım ve sisteme uygulanan potansiyeldir. Eşitlik (4.5) kullanılarak eşitlik (4.4)’ten belirlenen polarizasyon dirençlerinden AMRh-SA-SAM filminin veya AMRh-SA inhibitörünün inhibisyon etkinliği (%IE) hesaplanmıştır.

$$\%IE = \left(\frac{R_p' - R_p}{R_p'} \right) \times 100 \quad (3.5)$$

Eşitlik (3.5)’te R_p ve R_p' sırası ile AMRh-SA içermeyen ve değişik derişimlerde AMRh-SA içeren (veya SAM kaplı elektrotta) NaCl çöeltisinde Cu metalinin R_p değerleridir. EIS

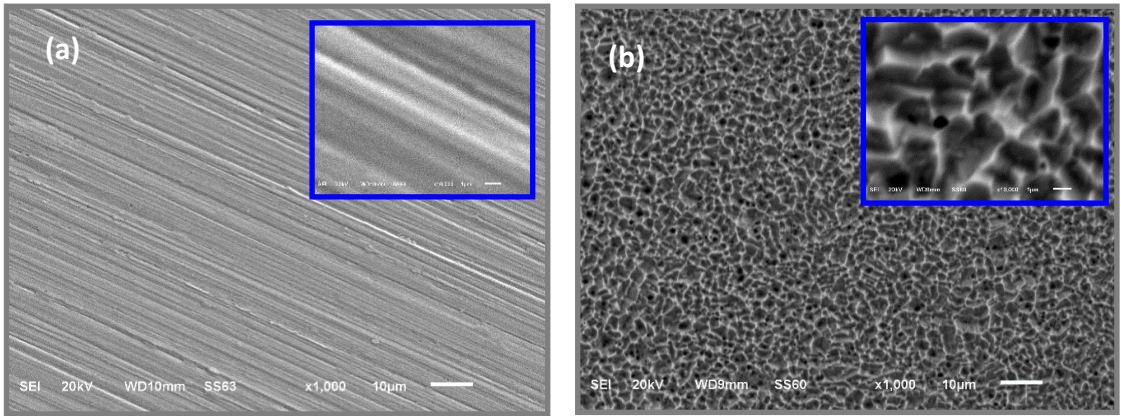
tekniginde her bir direnç değeri koşullara bağlı olarak genellikle yaklaşık olarak tahmin edilebilirken bu teknikte belirlenen direnç sistemdeki dirençlerin tamamının toplamıdır. Cu metalinin %3,5 NaCl çözeltisindeki R_p değeri $188 \Omega \text{ cm}^2$ olarak belirlenmiştir (115M613 No'lu TÜBİTAK Projesi 2018).



3.2. AMRh-SA-SAM Film Uygulamaları

SAM filmlerin hazırlanması Materyal ve Yöntem bölümünde ve bu çalışmanın da bir parçası olduğu 115M613 No'lu TÜBİTAK projesinde detaylı olarak verilmiştir. Özetle, AMRh-SA-SAM filmi 1 mM AMRh-SA içeren oksijensiz sulu çözeltisinde Cu elektrotun 24 saat bekletilmesi ile hazırlanmıştır. İnhibitör uygulaması çalışması sulu ortamda yapıldığından daha iyi bir karşılaştırma yapmak amacı ile AMRh-SA-SAM filmler de sulu ortamda hazırlanmış ve aynı derişimde hazırlanmış filmler ve korozif ortama eklenmiş inhibitör uygulamalarının sonuçları kıyaslanmıştır.

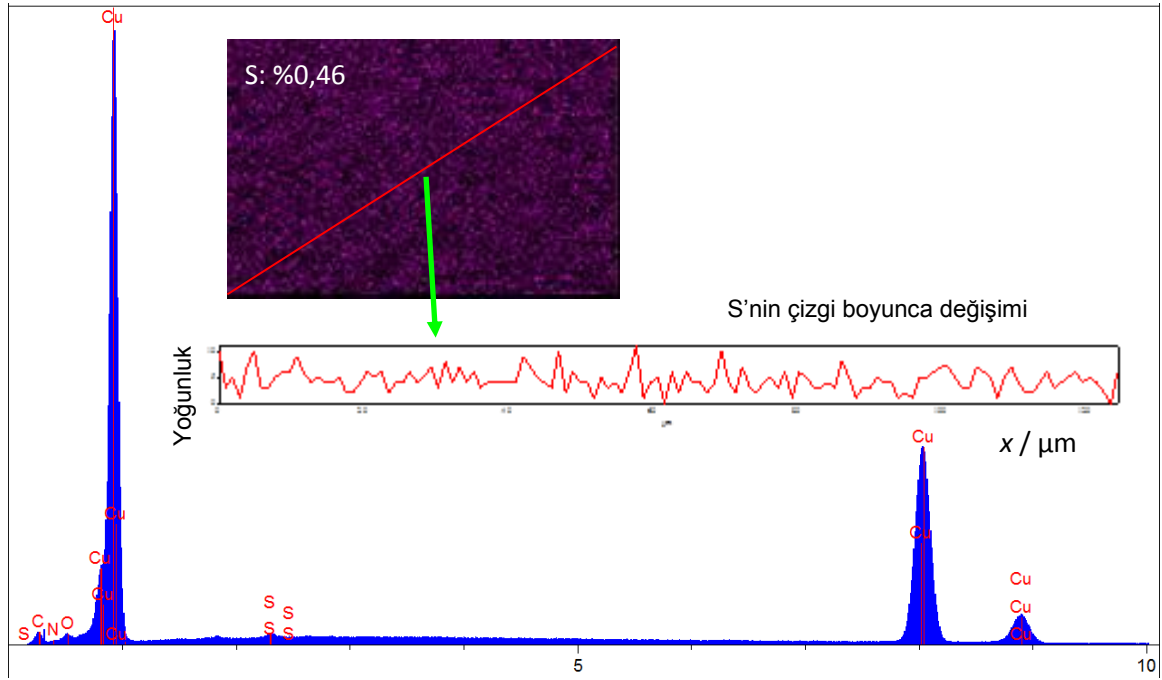
Zımpara ile parlatılmış Cu metali ve Cu metalinin 1 mM AMRh-SA içeren sulu çözeltide 24 saat bekletilerek SAM kaplanmış elektrotların SEM görüntüleri Şekil 3.3'te gösterilmektedir. Kaplanmamış bakırda yüzeyin oldukça temiz olduğu görülmektedir. Yüzeyde gözlenen çizikler zımpara izlerinden kaynaklanmaktadır. Cu yüzeyinin film ile kaplanması ile yüzey yapısının önemli ölçüde değiştiği Şekil 3.3b'den açık bir şekilde görülebilmektedir. AMRh-SA-SAM filmler yüzeyde son derece homojen olarak dağılmış, oldukça sıkı ve yüzeye iyi tutunmuştur. Bu yapı, korozyondan koruma yöntemlerinde veya kataliz uygulamalarında arzu edilen özelliktedir (115M613 No'lu TÜBİTAK Projesi 2018).



Şekil 3.3. Kaplanmamış ve yüzeyi ince zımpara kağıdı ile parlatılmış bakır elektrotun (a) ve 10 mM AMRh-SA-SAM içeren su içerisinde 24 saat bekletilmiş bakır yüzeylerinin (b) 1000x ve 10 000x büyütmelerde alınmış SEM görüntüleri

Cu yüzeyinde hazırlanan SAM filmlerin yapışma testleri SEM için kullanılan ve yapıştırıcı özelliği çok iyi olan karbon bant ile de yapılmıştır. Yapılan testlerde filmlerin yapışkan

bant testi sonrası yüzeyden hiç sökülmediği belirlenmiştir. Filmler ancak neşter ile metalle birlikte sökülebilmektedir. Bu özellik pratik uygulamalar için son derece önemlidir. Ayrıca, organik filmlerin korozyonda kullanılmamalarının en büyük nedeni (örneğin polimerler) zamanla su tutup şişmesi ve yüzeyden atılmasıdır. Bu açıdan değerlendirildiğinde SAM filmlerinin normal organik filmlere göre büyük avantajı olduğu söylenebilir (115M613 No'lu TÜBİTAK Projesi 2018).

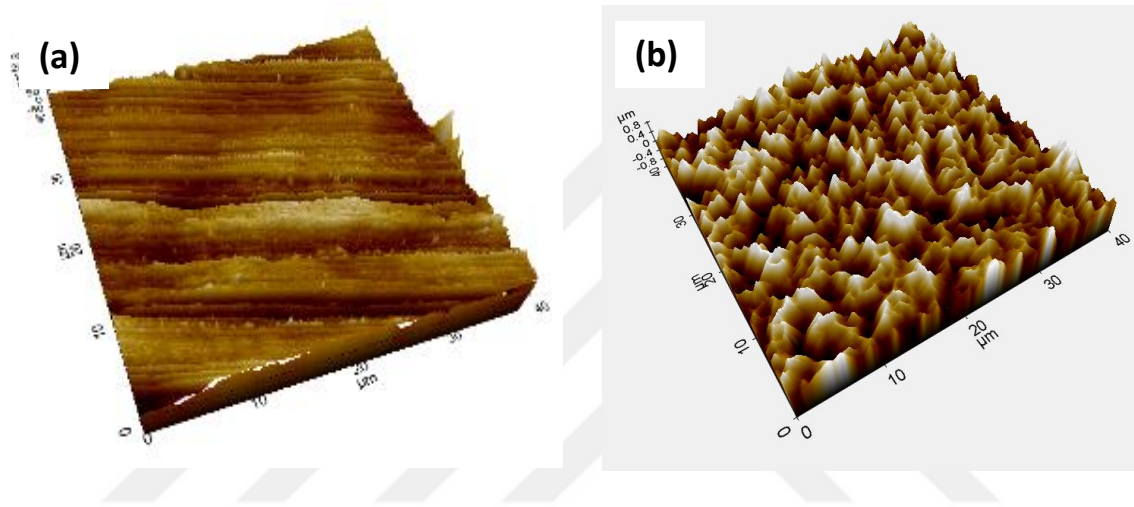


Şekil 3.4. Çözünün su olduğu 0,1 mM AMRh-SA içerisinde 24 saat bekletilmiş bakır yüzeyinin EDX spektrumu; S elementinin yüzeydeki dağılımı (EDX haritalama); S elementinin yüzeyde bir çizgi boyunca değişimi

Metal yüzeyinde oluşturulan film EDX ile karakterize edilmiştir. Bunun için EDX spektrumları alınmış ve molekül yapısındaki C, N, O ve S elementlerinin kimyasal bileşimi, seçilen bir elementin yüzeydeki dağılımı belirlenerek filmin homojenliği (EDX haritalama) ve yine bu elementin yüzeydeki dağılımı bir çizgi boyunca belirlenerek yüzey boyunca değişimi 2 boyutlu olarak incelenmiştir. Filmin dağılımının belirlenmesinde Schiff bazı yapısında 2 adet bulunduğu ve Cu bileşiminde bulunmadığından S elementinin analizi ile yapılmıştır.

Şekil 3.4'te verilen spektrum incelendiğinde yapıda C, S, O ve N elementleri gözlerinin bulunduğu belirlenmiştir. Cu kimyasal yapısında bu elementler bulunmadığından

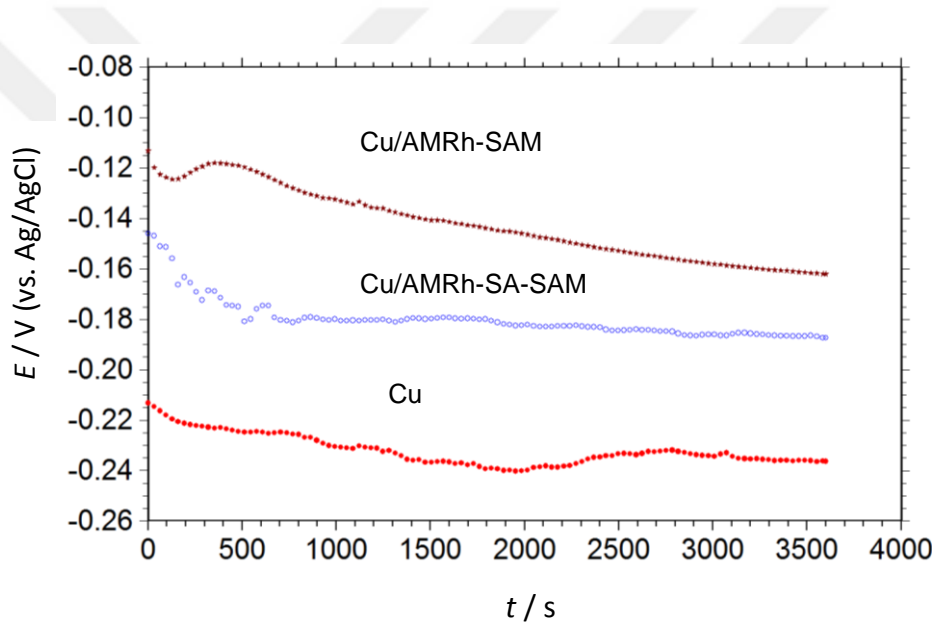
tamamının filmin yapısından geldiği açık bir şekilde görülebilir. N, O ve S elementlerinin belirlenen oranları sırası ile %0,18; %1,06 ve %0,43'tir. Şekil 3.3'te verilen SEM görüntüsünün alındığı aynı bölgede EDX haritalama tekniği ile S elementinin dağılımı belirlenmiş ve Şekil 3.4'te verilmiştir. Elde edilen görüntüden S elementinin son derece homojen dağıldığı ve yüzeyde sıkı bir şekilde biriktiği dolayısı ile Schiff bazı molekülleri görülmektedir. Bu homojen dağılım, korozyonu yüzeyin her tarafında eşit bir şekilde koruması açısından pratik uygulamalarda da önemli avantajlar sağlayacaktır.



Şekil 3.5. Kaplanmamış ve yüzeyi ince zımpara kağıdı ile parlatılmış bakır elektrotun (a) ve 10 mM AMRh-SA içeren su içerisinde 24 saat bekletilmiş bakır yüzeylerinin (b) 3D boyutlu AFM görüntüleri

AFM tekniği ile yüzey yapıları ve korozyon için önemli olan gözeneklilik belirlenebilir. AMRh-SA-SAM kaplanmış Cu yüzeyinin AFM görüntüsü Şekil 3.5b'de verilmiştir. Filmin yapısının daha iyi açıklanabilmesi için kaplanmamış Cu yüzey görüntüsü de alınmış ve Şekil 3.5a'da verilmiştir. Elde edilen görüntüler kıyaslandığında SEM görüntüleri ile paralel yapıların oluştuğu ve filmin yüzeyde oldukça homojen dağılımlı ve sıkı bir yapıda biriktiği görülebilmektedir. Cu ve AMRh-SA-SAM filmi oluşturulmuş Cu yüzeylerinin AFM analizlerinden yüzey pürüzlük faktörleri sırası ile 20 ve 224 olarak hesaplanmıştır. Film kaplanmış yüzeyde yüzey pürüzlük faktörünün daha yüksek çıkması yüzeyde poroz organik bir filmin oluşmasından kaynaklanmakta ve beklenen bir sonuçtur. AFM görüntülerinden de görülebildiği gibi yüzeyde oluşan koruyucu film korozif iyonların metal yüzeyine ulaşmasını engelleyerek çözülmesini yavaşlatmaktadır (115M613 No'lu TÜBİTAK Projesi 2018).

Korozyon uygulamalarında metallerin açık devre potansiyelinin (E_{ocp-t}) zamanla değişimi yüzeyde meydana gelen film oluşumu, çözülme vb. mekanizmalar hakkında bilgi verebilmektedir. Özellikle temas ile birlikte korozyonun başlaması ve gelişimi çok önemli olup koruma yöntemlerinin geliştirilmesi için bilgi edinilmesi gereklidir. Bununla birlikte bazı elektrokimyasal tekniklerde sağlıklı ve güvenilir sonuçlar elde edebilmek için potansiyelin denge dolayında olması zaruridir. Bu önemli gerekçelerle, elektrokimyasal ölçümlerden önce hem yüzey hakkında bilgi almak hemde potansiyelin denge durumunu tespit etmek amacı ile çalışma elektrotunun korozif ortamdaki E_{ocp-t} eğrileri elde edilmiştir. Elde edilen bulgulardan hemen hemen bütün koşullarda elektrot potansiyelinin 1 saat dolayında dengeye geldiği belirlenmiştir (115M613 No'lu TÜBİTAK Projesi 2018).

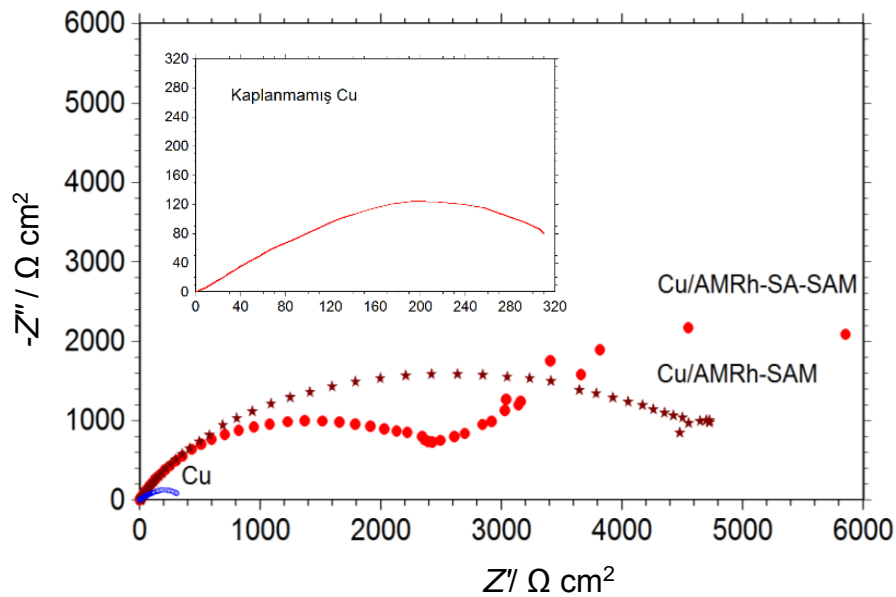


Şekil 3.6. Kaplanmamış bakır ve 1,0 mM AMRh ile 0,1 mM AMRh-SA sulu çözeltilerinde 24 saat bekletilerek AMRh-SAM ve AMRh-SA-SAM kaplanmış bakır elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde açık devre potansiyellerinin zamanla değişimi

AMRh-SA-SAM modifiye edilmiş ve edilmemiş Cu elektrotların %3,5 NaCl çözeltisindeki açık devre potansiyellerinin zamanla değişimleri ölçülmüş ve grafiksel olarak Şekil 3.6'da gösterilmiştir. İki koruma tekniğinin kıyaslanabilmesi için Schiff bazının başlangıç maddesi olan ve aynı koşullarda bakır yüzeyinde oluşturulmuş AMRh-SA kaplı Cu'nun eğrisi de aynı şekilde verilmiştir. Şekil 3.6'da verilen veriler incelendiğinde kaplanmamış Cu metalinin başlangıç açık devre potansiyeli değeri -0,213

V olup zamanla daha negatif potansiyellere kaymıştır. Bu değişim Cl^- iyonlarının metal yüzeyindeki oksitler ile tepkimeye girerek pasif filmi çözmesinden kaynaklanmaktadır. Bunun sonucunda yüzey daha aktif olmaktadır. Bu davranıştan dolayı kaplanmamış bakırın eğrisinde zamanla potansiyel salınımları gözlenmektedir. Potansiyel, yaklaşık 1 saat sonra hemen hemen dengeye gelmiştir (115M613 No'lu TÜBİTAK Projesi 2018).

Kaplanmamış bakır ile kıyaslandığında, filmlerin başlangıç potansiyelleri su çözücüsünde modifiye edilmiş bakırda son derece pasif olmaktadır. Genel olarak modifiye elektrotların E_{ocp} değeri 500-600 s içerisinde neredeyse dengeye gelmiş, sonrasında ise oldukça kararlı olmuştur. Ayrıca, potansiyeldeki salınımlar da azalmış olup, yüzeyde kararlı bir filmin oluşumunu göstermektedir. Potansiyelin pasif değerlere kayması, filmin yüzeyde fiziksel bir bariyer oluşturarak iyi bir koruma sağladığını göstermektedir (115M613 No'lu TÜBİTAK Projesi 2018).



Şekil 3.7. Kaplanmamış bakır ve 1,0 mM AMRh ile 0,1 mM AMRh-SA içeren sulu çözeltide 24 saat sonunda AMRh-SAM kaplanmış bakır elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri

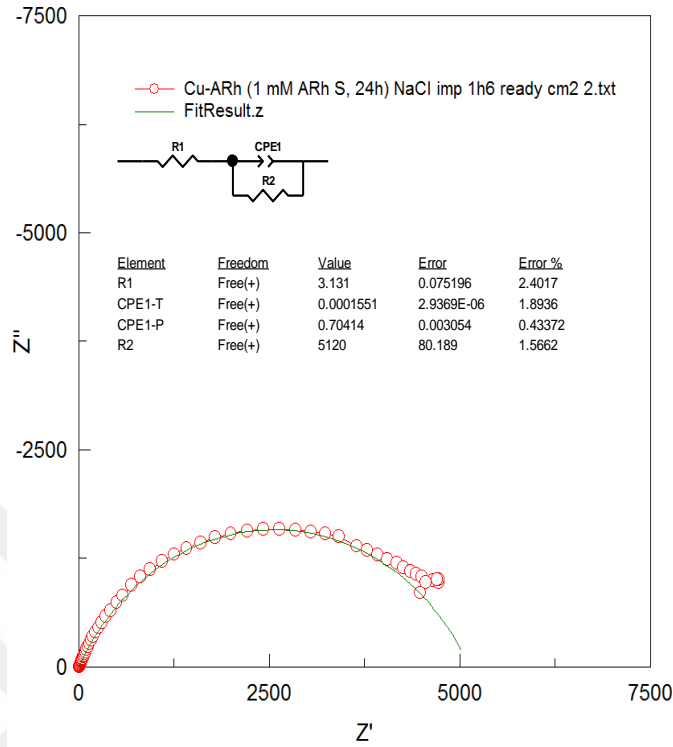
Metal üzerinde biriktirilmiş filmlerin bakırın %3,5 NaCl çözeltisindeki korozyonuna inhibisyon etkilerini incelemek amacı ile E_{ocp-t} ölçümlerinden sonra EIS ölçümleri yapılmıştır. Kaplanmamış bakır ve su çözücüsünde SAM modifiye edilmiş bakır elektrotların Nyquist ve Bode diyagramları Şekil 3.7'de verilmiştir. Karşılaştırmak amacı

ile 1 mM AMRh-SA kaplanmış elektrotun davranışı da aynı grafikte verilmiştir. Elde edilen deneysel veriler Zview yazılımı ile daha önce önerilmiş elektriksel eşdeğer devre modeline uygun olarak fit edilmiş (Şekil 3.8) ve elde edilen veriler Tablo 3.1’de verilmiştir. AMRh-SA-SAM modifiye edilmiş elektrotta biri yüksek ve diğeri düşük frekans bölgelerinde olmak üzere iki belirgin lup oluşmuştur. Buna karşın AMRh-SAM modifiye filmde bir tane lup gözlenmiştir. Yüksek frekans bölgesindeki birinci lup yük transfer direnci ve çift tabaka direncine karşılık gelirken, düşük frekanstaki ikinci lup ise film direnci ve yüzeydeki birikintilere karşılık gelmektedir. AMRh-SAM filmindeki lup ise bu dirençlerin toplamına karşılık gelmektedir. Kaplanmamış bakırın davranışı ise bölüm 3.1’de verilmiştir. Kaplanmamış bakır elde edilen eğri ile kıyaslandığında bütün SAM filmler bakırın hem yük transfer direnci hem de film direnci önemli ölçüde artmıştır (Tablo 3.1) (115M613 No’lu TÜBİTAK Projesi 2018).

Tablo 3.1. 1,0 mM AMRh ve 0,1 mM AMRh-SA içeren su çözütüsünde 24 saat sonunda AMRh ve AMRh-SA kaplanmış bakır elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen EIS verileri

Elektrot	CPE_1 ($\mu F cm^{-2}$)	n_1	R_1 (Ωcm^2)	CPE_2 ($\mu F cm^{-2}$)	n_2	R_2 (Ωcm^2)	R_p (Ωcm^2)	I %
Cu	2425,2	0,73	3,31	12615	0,54	350		
AMRh-SAM	154,2	0,71	5119				5119	93,2
AMRh-SA-SAM	17,8	0,78	2657	8625	0,93	4574	7231	95,2

Şekil 3.7 ve Tablo 3.1’deki veriler incelendiğinde Cu yüzeyinde SAM filminin oluşturulması ile korozyon direncinin oldukça arttığı görülmektedir. SB-SAM kaplı Cu elektrotun LPR tekniğinden hesaplanan polarizasyon direnci $7231 \Omega cm^2$, inhibisyon etkinliği ise %95,2’dir (Film kaplanmamış Cu’nun aynı koşullardaki polarizasyon direnci $350 \Omega cm^2$ ’dir). SAM filminin hesaplanan yüksek inhibisyon değeri, bakır yüzeyinde homojen, sıkı ve koruyucu bir organik film oluşturması ile açıklanmıştır (115M613 No’lu TÜBİTAK Projesi 2018). AMRh ile kıyaslandığında Schiff bazı filminin direncinin daha yüksek olması yapısında ilaveten C=N grubunun olması ve yüzeyde daha kaliteli filmlerin oluşumu ile açıklanmıştır.



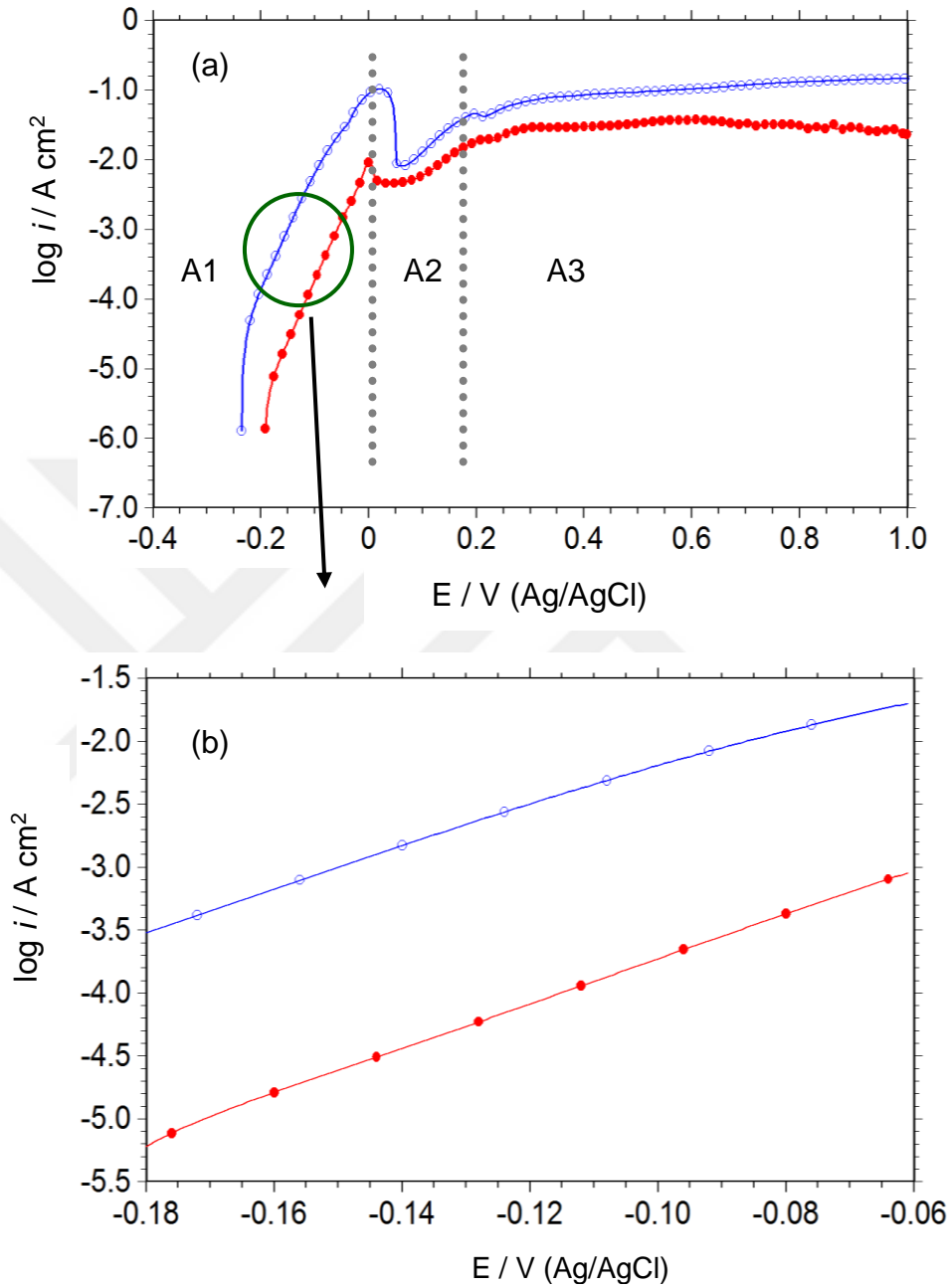
Şekil 3.8. 1,0 mM AMRh içeren su içerisinde 24 saat sonunda AMRh-SAM kaplanmış bakır elektrot için önerilen eşdeğer devre, önerilen devreye göre fitting eğrisi ve deneysel eğrinin karşılaştırılması

Tablo 3.2. Kaplanmamış bakır ve 0,1 mM AMRh-SA içeren ortamlarda 24 saat bekletilerek AMRh-SAM ve AMRh-SA-SAM kaplanmış bakır elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde LPR ölçümlerinden belirlenen R_p ve %IE değerleri

Çözücü	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	%IE
Kaplanmamış Bakır	188	
AMRh-SA-SAM	2949	93,6

Değişik çözücülerde AMRh-SA-SAM modifiye edilmiş elektrotların %3,5 NaCl çözeltisindeki polarizasyon dirençleri LPR tekniği ile de belirlenmiş ve elde edilen R_p ve %IE değerleri Tablo 3.2’de verilmiştir. Bu veriler LPR ve EIS sonuçlarının son derece uyumlu olduğunu ve elde edilen filmin oldukça yüksek koruma sağlayabildiğini göstermektedir. EIS verilerinde olduğu gibi en yüksek direnç SB-SAM kaplanmış elektrotta elde edilmektedir. SAM filmlerde gözlenen yüksek polarizasyon direnci filmlerin yüzeyde iyi ve homojen olmalarından kaynaklanmaktadır. Yüzey karakterizasyon

ölçümlerinden de görülebileceği gibi su çözücüsünde yüzeyi oldukça iyi kapatan, sıkı ve yoğun bir film oluşmuştur (115M613 No'lu TÜBİTAK Projesi 2018).



Şekil 3.9. Kaplanmamış bakır (○) ve 0,1 mM AMRh-SAM içeren su içerisinde 24 saat bekletilerek AMRh-SA-SAM kaplanmış bakır (●) elektrotların anodik PPE eğrileri (a) ve aynı eğrilerin Tafel bölgesinin büyütülmüş grafiği (b)

Değişik çözücülerde AMRh-SAM modifiye edilmemiş ve edilmiş bakır elektrotların %3,5 NaCl çözeltisindeki elektrokimyasal davranışları yarı-logaritmik akım-potansiyel eğrileri (Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri, PPE) ile incelenmiştir. Eğriler Şekil 3.6'da gösterilen açık devre potansiyelinin zamanla değişimi grafiğinde de gösterildiği gibi

dengeye geldikten sonra (1 saat), E_{ocp} 'den daha anodik veya daha katodiğe doğru ayrı ayrı eğriler elde edilmiştir. PPE eğrilerden belirlenen bazı elektrokimyasal parametreler Tablo 3.3'de verilmiştir.

$E_{ocp}-t$ eğrilerinden de gösterildiği gibi bakır yüzeyinin SAM ile modifiye edilmesi ile E_{ocp} değerleri daha pasif bölgeye kaymış olup yüzeydeki filmin bariyer etkisini göstermektedir. Bütün kaplamalarda akım yoğunlukları kaplanmamış elektrotta göre daha düşük değerlere kaymış olup, AMRh-SA filmlerin bakırın korozyon hızını düşürdüğünü göstermiştir.

Kaplanmamış Cu elektrotun PPE eğrilerinden belirlenen elektrokimyasal davranışı Şekil 3.1'de detaylı bir şekilde verilmiştir. Cu yüzeyinin AMRh-SA-SAM filmi ile kaplanması durumunda denge koşullarındaki açık devre potansiyelinin daha pasif değerlere kaydığı net bir şekilde görülebilmektedir. Benzer davranış açık devre potansiyelinin zamanla değişimi eğrilerinde de gözlenmiştir. Dengede SAM modifiye elektrotun açık devre potansiyeli -0,220 V'tur. Potansiyelin daha pasif değerlere kayması metal yüzeyinde koruyucu ve sıkı bir organik filmin oluşumundan kaynaklanmaktadır. Şekil 3.9a ve b'den açık bir şekilde görülebileceği gibi metal yüzeyinin film ile kaplanması ile akım yoğunluğunda da önemli azalmalar olmuştur. Akım yoğunluğundaki azalma bakırın çözünme hızının dolayısı ile korozyon hızının yavaşladığını göstermektedir. Bu bölgede iki elektrotun eğrileri neredeyse paralel olup filmin bakırın çözünme reaksiyonunun mekanizmasına etki etmediğini göstermektedir. Kaplanmış elektrotta 0 V dolayındaki pik akımı da önemli ölçüde azalmış olup bakırın çözünmesinin yavaşladığını oluşan az miktardaki korozyon ürünlerinin filmin gözeneklerini kapatarak akım yoğunluğunda azalma meydana getirdiğini göstermektedir. Burdaki akım yoğunluğundaki azalma çözünürlüğü düşük CuCl bileşiğinin yüzeyde ve gözeneklerde çökmesinden kaynaklanmaktadır. Potansiyelin daha da arttırılması ile gözeneklerden yüzeye ulaşan korozif iyonların da etkisi ile çözülür bakır kompleksinin oluşması ile açıklanmıştır (A2 bölgesi) (detaylar kaplanmamış bakırın davranışında verilmiştir). Yaklaşık 0.175 V'tan itibaren çözünür Cu(II) türlerinin oluşumu ile akım yoğunluğu tekrar artmaktadır (A3 bölgesi). Bütün potansiyelerde, film kaplanmış elektrotun akım yoğunluğu çok daha düşüktür. Yüksek anodik potansiyelerde dahi akımın hala çok düşük olması, yüzeydeki filmin son derece koruyucu ve kararlı olduğunu göstermektedir. Bu davranış, SAM filmlerinin inhibitör filmleri ve polimerlerden daha kararlı olduğunu göstermektedir (Solmaz ve Demir 2017; 115M613 No'lu TÜBİTAK Projesi 2018).

Tablo 3.3. Kaplanmamış ve 1,0 mM AMRh içeren su çözücüsünde 24 saat bekletilerek AMRh-SAM ve AMRh-SA-SAM kaplanmış bakır elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde 298 K'deki PPE eğrilerinden belirlenen elektrokimyasal parametreler (115M613 No'lu TÜBİTAK Projesi 2018)

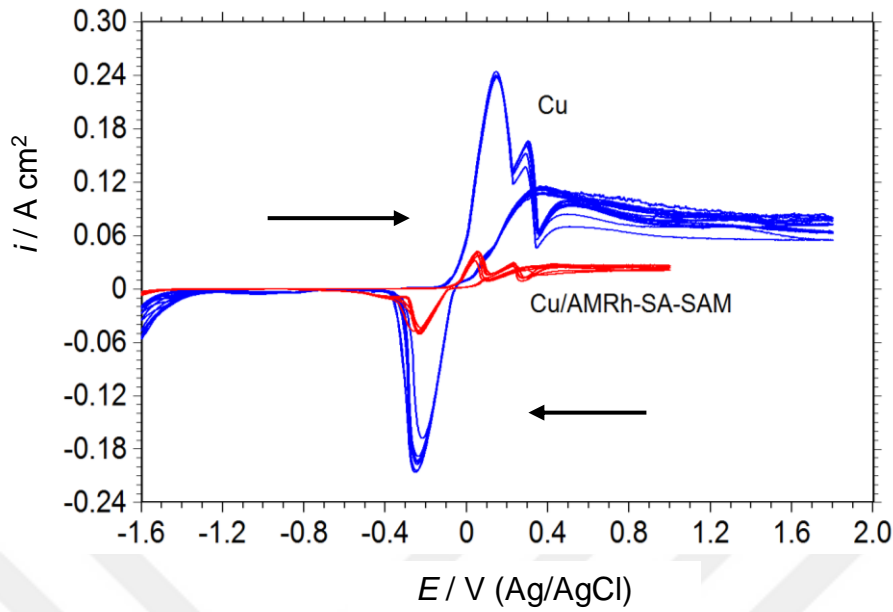
<i>Elektrot</i>	E_{ocp} (V/Ag/AgCl)	$-b_a$ (mV dec ⁻¹)	i_{kor} (μA cm ⁻²)	<i>IE</i> (%)
Cu	-0,236	60	70,75	
AMRh-SAM	-0,162	61	4,05	94,3
AMRh-SA-SAM	-0,186	62	3,77	94,7

Kaplanmamış bakır ve 0,1 mM AMRh-SA içeren su çözücüsünde 24 saat bekletilerek AMRh-SA-SAM kaplanmış bakır elektrotların anodik ve katodik PPE eğrileri Şekil 3.9'de verilmiştir. Potansiyel aralığı geniş olduğundan ve elektrotlar benzer davranış gösterdiklerinden her birinin davranışı net olarak görülememektedir. Bu nedenle Tafel bölgeleri büyütüp aynı eğride ayrıca verilmiştir. Elde edilen eğrilerden belirlenen bazı elektrokimyasal parametreler Tablo 3.3'te verilmiştir. Burada korozyon akım yoğunlukları Şekil 3.9b'de verilen anodik eğrilerin doğrusal kısımlarının açık devre potansiyellerine ekstrapolasyonu ile hesaplanmıştır. Akım yoğunluğu değerlerinden filmin inhibisyon etkinliği Eşitlik (3.6) yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\%IE = \left(\frac{i - i'}{i} \right) \times 100 \quad (3.6)$$

Burada i ve i' sırası ile kaplanmamış ve AMRh-SA-SAM modifiye edilmiş bakır elektrotların %3,5 NaCl çözeltisindeki korozyon akım yoğunluklarıdır.

Şekil 3.9 ve Tablo 3.3 verileri incelendiğinde SAM filmler bakırın klorürlü ortamdaki korozyon hızını önemli ölçüde azaltmaktadır. En yüksek etkinlik SB-SAM filmde elde edilmiştir. Bakırın anodik aktif çözünme bölgesinde bütün eğriler hemen hemen paralellik göstermekte ve karşılık gelen anodik Tafel sabitleri sabittir. Bu veriler filmlerin metalin çözünme mekanizmasına etki etmeden fiziksel bariyer etki ile koruma sağladığını göstermektedir.

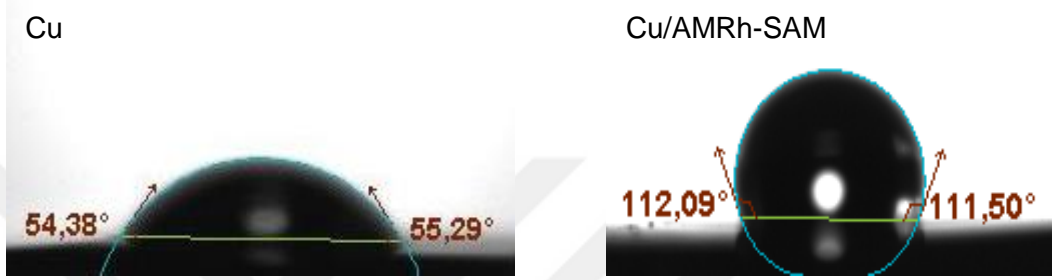


Şekil 3.10. Kaplanmamış bakır ve optimum koşullarda AMRh-SA-SAM kaplanmış bakır elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat sonunda alınan CV eğrileri (Tarama Hızı: 10 mV sec⁻¹; Tarama Bölümü: 20)

1 mM Schiff bazı içeren sulu çözeltide 24 saat daldırma sonunda bakır yüzeyinde oluşturulan AMRh-SA-SAM filmin elektrokimyasal kararlılığı dönüşümlü voltametri (CV) ile belirlenmiştir (10 tam döngü). Kaplanmamış ve SAM kaplanmış bakır elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramları Şekil 3.10'da verilmiştir. Kaplanmamış bakırın davranışı incelendiğinde anodik potansiyelerde oldukça çözündüğü ve yüzeyin her döngü sonunda kararlı olmadığı görülmektedir. Ancak, Cu yüzeyinin SAM ile kaplanması ile bütün potansiyelerde akım yoğunluğu son derece azalmış ve 10 tam döngü sonunda akım yoğunluğu hemen hemen sabit kalmıştır. Bu veriler metal yüzeyinde oluşturulan filmin elektrokimyasal olarak oldukça kararlı olduğunu göstermektedir. CV verileri, AMRh-SA-SAM filminin Cu'nun yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerinin hızını büyük ölçüde yavaşlattığını ve metalin yüzeyini klorür iyonlarının saldırısına karşı etkili bir şekilde koruduğunu göstermektedir (Liao vd. 2011; Zang vd. 2009; 115M613 No'lu TÜBİTAK Projesi 2018).

SAM kaplanmış yüzeyin hidrofobik/hidrofilik özellikleri hakkında bilgi edinmek amacı ile bakır üzerinde hazırlanan filmlerin temas açıları ölçülmüştür. Kıyaslamak amacı ile parlatılmış bakırın ölçümleri de yapılmıştır. Kaplanmamış bakır ve optimum koşullarda hazırlanmış filmin temas açıları Şekil 3.11'de verilmiştir. Filmlerin tamamında

kaplanmamış bakıra göre temas açıları artmıştır. Genellikle yüzeyde sıkı ve homojen dağılımlı filmlerde daha yüksek temas açıları gözlenmiştir. En yüksek korozyon inhibisyon etkisi gösteren filmin temas açısı da oldukça yüksek çıkmıştır. SAM kaplamadan sonra temas açısının artması, yüzeyin hidrofobikliğin artması anlamına gelmektedir. Dolayısı ile hidrofilik özelliği daha fazla olan grupların filmin metal kısmına yönlendiği söylenebilir (115M613 No'lu TÜBİTAK Projesi 2018).

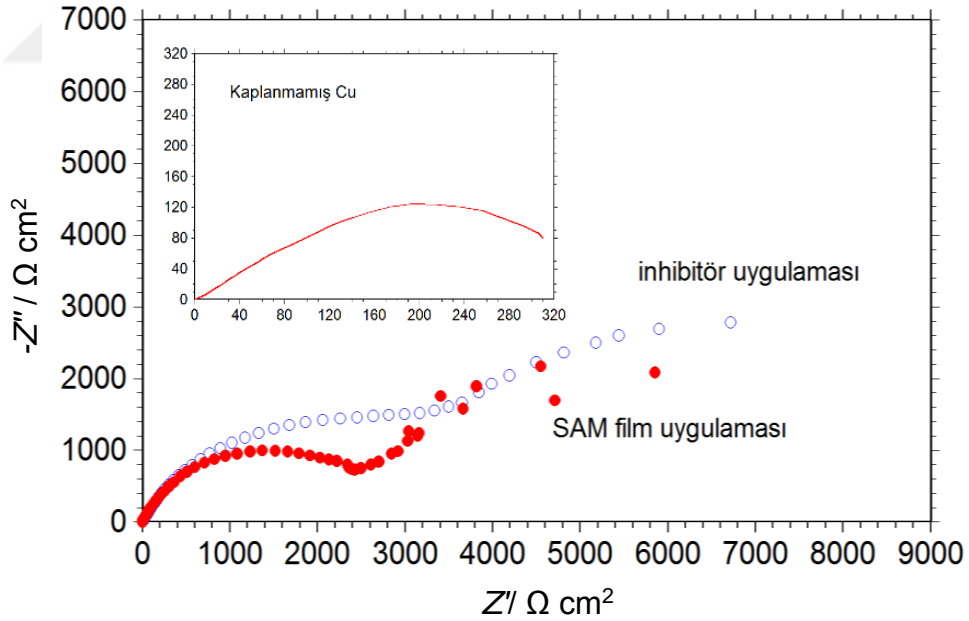


Şekil 3.11. Kaplanmamış ve 0,1 mM AMRh-SA içeren sulu çözelti içerisinde 24 saat sonunda AMRh-SA-SAM kaplanmış bakır yüzeylerinin temas açıları

3.3. İnhibitör Uygulamaları

Organik inhibitörler, metallerin korozyondan korumada en yaygın kullanılan yöntemler arasındadır. Bununla birlikte SAM film uygulamaları ise son zamanlarda popüler olmaya başlamıştır. Bu çalışmada, SB'nin inhibitör uygulaması elektrokimyasal yöntemler ile ayrıca yapılmış ve SAM uygulaması ile kıyaslanmıştır.

AMRh-SA-SAM kaplanmış bakırın %3,5 NaCl içeren çözeltisinde, kaplanmamış bakırın 0,1 mM AMRh-SA içeren ve içermeyen %3,5 NaCl içeren çözeltilerinde 1 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 3.12'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Elde edilen eğriler incelendiğinde her iki yöntemde de bakırın korozyon direncinin son derece arttığı görülmektedir. Korozyon inhibisyon etkileri neredeyse bir birine yakın olmakla birlikte, inhibitör uygulamasında biraz daha yüksektir. Bu durum, korozif ortamda, bozulan filmin ortamdaki moleküllerle tekrar oluşması veya moleküllerin sürekli yüzeye tutunarak filmin kalitesini arttırması ile açıklanabilir.

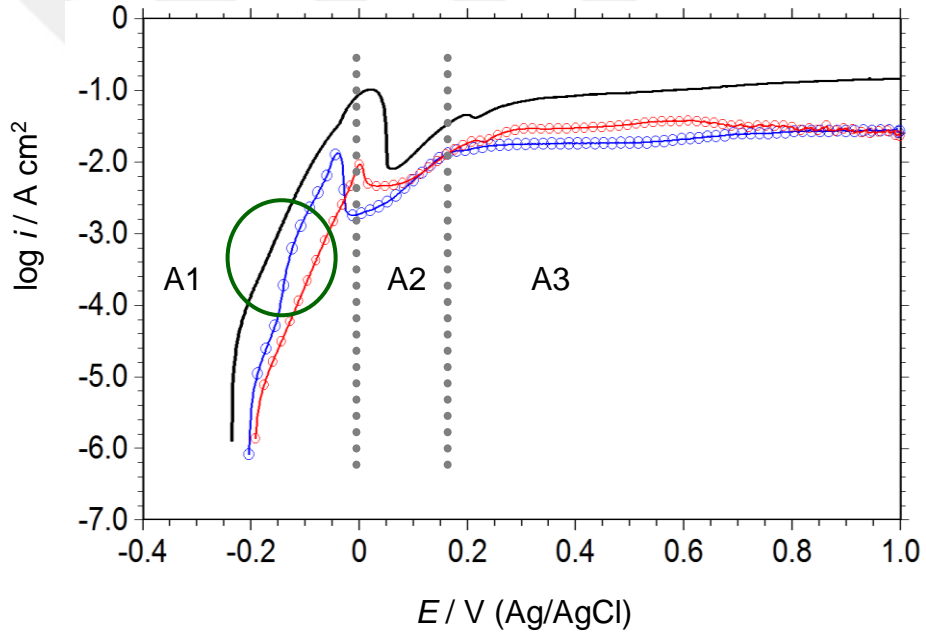


Şekil 3.12. AMRh-SA-SAM kaplanmış bakırın %3,5 NaCl içeren çözeltisinde, kaplanmamış bakırın 0,1 mM AMRh-SA içeren ve içermeyen %3,5 NaCl içeren çözeltilerinde 1 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri

Bakırın iki uygulamadaki korozyon dirençleri LPR ile ayrıca belirlenmiştir. %3,5 NaCl çözeltisinde 1 ssat sonunda film ve inhibitör uygulamalarında polarizasyon dirençleri sırası

ile 2949 ve 3074 $\Omega \text{ cm}^2$ olarak belirlenmiştir. Elde edilen bulgular EIS verileri ile uyumludur.

AMRh-SA-SAM kaplanmış bakırın %3,5 NaCl içeren çözeltisinde, kaplanmamış bakırın 0,1 mM AMRh-SA içeren ve içermeyen %3,5 NaCl içeren çözeltilerinde 1 saat sonunda elde edilen anodik PPE eğrileri Şekil 3.13'te verilmiştir. Elde edilen eğriler EIS ve LPR sonuçları ile son derece uyumlu olup her iki korozyon önleme yöntemi ile korozyon akım yoğunluğunun önemli ölçüde azaldığı görülmektedir. Bununla birlikte SB-SAM kaplı elektrodun korozyon potansiyeli daha soy olup yüzeyde daha iyi bir fiziksel bariyer oluşturduğu görülmektedir. Buna karşın, inhibitör uygulamasında korozyon potansiyeli kaplanmamış bakıra ve inhibitör eklenmemiş ortama göre daha düşük olmaktadır. Bu durum, inhibitör moleküllerinin yüzeyde adsorplanarak hem fiziksel bariyer oluşturarak hem de yük transferini yavaşlatarak korozyonu yavaşlattığını göstermektedir.



Şekil 3.13. AMRh-SA-SAM kaplanmış bakırın %3,5 NaCl içeren çözeltisinde (●), kaplanmamış bakırın 0,1 mM AMRh-SA içeren (○) ve içermeyen (-) %3,5 NaCl içeren çözeltilerinde 1 saat sonunda elde edilen anodik PPE eğrileri

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, aminorodanın ile sinnamaldehitin shiff bazı (AMRh-SA) sentezlenmiş ve Cu metalinin deniz suyunu temsilen %3,5 NaCl içerisindeki korozyonuna en yaygın iki korozyon önleme tekniklerinden olan inhibitör ve SAM uygulamaları yapılmıştır. Korozyon testleri elektrokimyasal yöntemler ile yapılmıştır. Yüzey karakterizasyonları ise SEM, EDX, AFM ve temas açıları ile yapılmıştır. Filmlerin yüzeydeki kararlılıkları ise CV tekniği ile incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- 1) SEM, AFM ve EDX sonuçları, bakır yüzeyinde sulu ortamda son derece yapışkan, homojen dağılımlı ve yüksek kalitede AMRh-SA-SAM filmi oluşturulmuştur.
- 2) Temas açısı ölçümleri, filmin bakır yüzeyinin hidrofobik özelliğini arttırdığını göstermiştir.
- 3) AMRh-SA-SAM filmi yüzeyde elektrokimyasal ve fiziksel olarak son derece kararlıdır.
- 4) AMRh-SA-SAM filmi Cu'nun %3,5 NaCl içerisindeki çözünme hızını yavaşlatmıştır.
- 5) AMRh-SAM ile kıyaslandığında AMRh'nin SB'nin oluşturulması ile korozyon inhibisyon etkinliği arttırılmıştır.
- 6) AMRh-SA-SAM filmi Cu'nun %3,5 NaCl içerisindeki çözünme hızını ve aynı zamanda katodik bölgelerde meydana gelen oksijen indirgenme ile hidrojen gazı oluşumlarına ait reaksiyonların hızını düşürmektedir.
- 7) AMRh-SA-SAM filmi yüzeyde fiziksel bir bariyer oluşturarak bakırın çözülmesini dolayısı ile korozyon hızını yavaşlatmaktadır.

- 8) Korozif ortama çok az miktarda AMRh-SA eklendiğinde bakırın korozyon hızı önemli ölçüde yavaşlamaktadır. Dolayısı ile SB aynı zamanda iyi bir korozyon inhibitörüdür.
- 9) Hem inhibitör hem de SAM film uygulamasında elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrilerinin anodik ve katodik reaksiyonlarına (metal çözünmesi ve oksijen gazı indirgenmesi) karşılık gelen bölgeler hemen hemen paralel olduğu gözlenmiştir. Bu veriler, SAM uygulaması veya korozif ortama inhibitör eklenmesinin anodik ve katodik reaksiyonların mekanizmalarını değiştirmeden inhibisyon sağladığını göstermektedir. Bu nedenle önceden yüzeyde oluşturulmuş SAM filmi, gerekse korozif ortama eklenen Schiff bazı molekülleri yüzeyde koruyucu bir film oluşturarak korozif Cl⁻ iyonlarının Cu yüzeyine difüzenerek korozyona neden olmasını azalttığı söylenebilir. Bunun neticesinde de koruyucu etkileri de metal yüzeyinde oluşturulan filmin yüzeyi kapatma oranına bağlı olmaktadır. Kapanma kesrinin artması koruyucu etkilerini de arttırmaktadır.

Genel olarak değerlendirildiğinde; film uygulaması ile kıyaslandığında, AMRh-SA korozyon inhibitörü olarak çok az miktarda kullanıldığında daha iyi koruma sağlanmaktadır. Buna karşın, SAM uygulamasında daha az SB kullanıldığından ekonomik açıdan avantajlı olmaktadır. Dolayısı ile ekonomik faktörler de dikkate alınarak her iki uygulamanın pratikte güvenli bir şekilde kullanılabilmesi önerilmiştir.

KAYNAKLAR

Alagta A, Felhősi I, Bertoti I, Kálmán E (2008) Corrosion protection properties of hydroxamic acid self-assembled monolayer on carbon steel, *Corrosion Science*, 50 (6): 1644-1649

Antonijevic MM., Milić SM., Petrovic MB (2009) Films formed on copper surface in chloride media in the presence of azoles, *Corrosion Science* 51(6): 1228-1237.

Avcı U (2019) Bakırın Klorürlü Ortamdaki Korozyonuna Rodaninin İnhibitör Etkisinin İncelenmesi Fen Bilimleri Enstitüsü Bingöl s. 9

Carbonella L. Whelan CM. Kinsella M, MKA (2004) Thermal stability study of alkane and aromatic thiolate self-assembled monolayers on copper surfaces, *Superlattices and Microstructures* 36: 149–160

Caprioli F, Decker F, Castro VD (2011) Durable Cu corrosion inhibition in acidic solution by SAMs of Benzenethiol *Journal of Electroanalytical Chemistry* 657: 192–195

Caprioli F, Martinelli A, Castro VD, Decker F (2013) Effect of various terminal groups on long-term protective properties of aromatic SAMs on copper in acidic environment *Journal of Electroanalytical Chemistry* 693: 86–94

Chidiebere MA., Oguzie EE, Liu L, Li Y, Wang F (2015) Ascorbic acid as corrosion inhibitor for Q235 mild steel in acidic environments *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 26: 182–192

Erbil M (2012) Korozyon: İlkeler ve önlemler Korozyon Derneği Ankara s. 87–128

Ehteshamzade M, Shahrabi T, Hosseini MG (2006) Inhibition of copper corrosion by self-assembled films of new Schiff bases and their modification with alkanethiols in aqueous medium *Applied Surface Science* 252: 2949–2959

Fuchs–Godec R, Pavlovic MG, Tomic MV (2013) The Inhibitive Effect of Vitamin-C on the Corrosive Performance of Steel in HCl Solutions *Int. J. Electrochem. Sci.* 8: 1511–1519

Gürten AA (2014) Bakırın Korozyonuna Kendi Kendine Biriken 4-(2-Aminofeniltiyo)-5-(5-Merkapto Pentiltiyo) Ftalonitril Filminin İnhibisyon Etkisinin Belirlenmesi Tübitak KBAG 212T252

Hegazy MA, Badawi AM, Abdelrehim SS, Kamel WM (2013) Corrosion inhibition of carbon steel using novel N-(2-(2-mercaptoacetoxy)ethyl)-N,N-dimethyl dodecan-1-aminium bromide during acid pickling *Corrosion Science* 69: 110–122

Jennings GK, Munro JC, Yong TH, Laibinis PE (1998) Effect of Chain Length on the Protection of Copper by n-Alkanethiols *Langmuir* 14: 6130-6139

Kardaş G, Solmaz R (2006) Electrochemical investigation of barbiturates as green corrosion inhibitors for mild steel protection *Corrosion Reviews* 24: 151-171

Khaled KF (2010) Corrosion control of copper in nitric acid solutions using some amino acids: A combined experimental and theoretical study *Corrosion Science* 52: 3225–3234

Khalid IK, Khaled Z, Mohammed AA, Khamis EA (2015) Assessment of corrosion inhibitive behavior of 2-aminothiophenol derivatives on carbon steel in 1 M HCl *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 23: 57–66

Landolt D (2007) *Corrosion and surface chemistry of metals*. CRC Press Taylor&Francis Group, pp. 513, 514, 516, 524, 528, 531, 532, 563, 567 Baco Raton.

Liang C, Wang P, W Bo Huang N (2010) inhibition of copper corrosion by self assembled monolayers of triazole derivative in chloride-containing solution *J Solid State Electrochem* 14:1391–139

Liao QQ, Yue ZW, Yang D, Wang ZH, Li ZH, Ge HH, Li YJ (2011) Inhibition of copper corrosion in sodium chloride solution by the self-assembled monolayer of sodium diethyldithiocarbamat *Corrosion Science*, 53, 1999–2005

Liao QQ, Yue ZW, Yang D, Wang ZH, Li ZH, Ge HH, Li YJ (2011) Self-assembled monolayer of ammonium pyrrolidine dithiocarbamate on copper detected using electrochemical methods, surface enhanced Raman scattering and quantum chemistry calculations, *Thin Solid Films*, 519, 6492-6498,

MEGEP Korozyon ve Katodik Koruma s.4

Mekhalif Z, Fonder G, Laffineur F, Delhalle J (2008) Comparative assessment of n-dodecanethiol and n-dodecaneselenol monolayers on electroplated copper *Journal of Electroanalytical Chemistry* 621: 245–253

Morales-Gil P, Walczak MS, Cottis RA, Romero JM, Lindsay R (2014) Corrosion inhibitor binding in an acidic medium: Interaction of 2-mercaptobenzimidazole with carbon-steel in hydrochloric acid *Corrosion Science* 85 109–114

Nestor P *Electrochemistry and Corrosion Science* (2004) s. 7

Nestor P *Electrochemistry and Corrosion Science* (2004) s.16

Pan, YC, Wen Y, Guo XY, Song P, Shen S, Du YP, Yang HF (2013) 2-Amino-5-(4-pyridinyl)-1,3,4-thiadiazole monolayers on copper surface: Observation of the relationship between its corrosion inhibition and adsorption structure *Corrosion Science* 73, 274–280.

Quan Z, Chen S, Li S (2001) Protection of copper corrosion by modification of self-assembled films of Schiff bases with alkanethiol *Corrosion Science* 43, 1071-1080.

Qin TT, Li J, Luo Q, Li M, Li NB (2011) Corrosion inhibition of copper by 2, 5-dimercapto-1, 3, 4-thiadiazole monolayer in acidic solution, *Corrosion Science*, 53(3):1072-1078

Rao BVA, Sreedhar B, Iqbal Y, Kumar KC (2008) Corrosion protection of copper by self-assembled monolayers <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.09.007>

Rao BVA, Iqbal Y, Sreedhar B (2010) Electrochemical and surface analytical studies of the self-assembled monolayer of 5-methoxy-2-(octadecylthio)benzimidazole in corrosion protection of copper *Electrochimica Acta* 55-620-631

R. Winston R, Herbet H (2007) Uhlig Corrosion and Corrosion Control s. 2

Roberge PR (2000) Handbook of corrosion engineering. The McGraw-Hill Companies Inc., pp. 1, 577, 578, 833, New York.

Sarıkaya Y (2011) Fizikokimya Gazi Kitap Evi Ankara s.597

Singh AK (2012) Inhibition of Mild Steel Corrosion in Hydrochloric Acid Solution by 3-(4-((Z)-Indolin-3-ylideneamino)phenylimino)indolin-2-one. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51: 3215–3223

Solmaz R (2010) Investigation of the inhibition effect of 5-((E)-4-phenylbuta-1,3-dienylideneamino)-1,3,4-thiadiazole-2-thiol Schiff base on mild steel corrosion in hydrochloric acid *Corrosion Science* 52: 3321–3330

Solmaz R, Altunbaş E, Kardaş G (2011) Adsorption and corrosion inhibition effect of 2-((5-mercapto-1,3,4-thiadiazol-2-ylimino)methyl) phenol Schiff base on mild steel *Materials Chemistry and Physics* 125: 796–801

Solmaz R (2014) Investigation of adsorption and corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by 5-(4-Dimethylaminobenzylidene)rhodanine. *Corrosion Science* 79: 169–176

Solmaz R (2014) Investigation of corrosion inhibition mechanism and stability of Vitamin B1 on mild steel in 0,5 M HCl solution *Corrosion Science* 81: 75–84

Solmaz R (2018) Rodanın türevi bileşiklerin bakırın yüzeyinde kendi kendine biriken tek tabakalı filmlerin oluşturulması ve karakterizasyonu: Korozyon inhibisyon uygulamaları TUBİTAK 115M613

Solmaz, R., Demir, E (2017) Bakır Yüzeyinde B2 Vitamininin Kendi Kendine Biriken Tek Tabakalı Filminin Oluşturulması ve Bakırın Korozyonuna İnhibisyon Etkisinin İncelenmesi 215M021 Nolu TÜBİTAK Projesi

Sung MM, Sung K, Chang Kim G, Lee SS, Kim Y (2000) Self-Assembled Monolayers of Alkanethiols on Oxidized Copper Surfaces *J. Phys. Chem. B*, 104, 2273-2277

Sherif EM, Park SM (2006) Effects of 2-amino-5-ethylthio-1, 3, 4-thiadiazole on copper corrosion as a corrosion inhibitor in aerated acidic pickling solutions *Electrochimica Acta*, 51(28): 6556-6562

Schweitzer PA (2010) *Fundamentals of corrosion. Mechanisms, causes, and preventative methods.* CRC Press Taylor&Francis Group, pp. 1-5, 27-75, 297, 311, Boca Raton

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

URL 1: <https://www.stmcoatech.com/korozyon-turleri> (erişim tarihi: 04.12.2019)

URL 2: <https://images.app.goo.gl/STrktJt2K3MZT4pJ9> (erişim tarihi: 04.12.2019)

URL 3: <https://www.stmcoatech.com/cukurcuk-korozyonu-pitting-corrosion-> (erişim tarihi: 10.12.2019)

URL 4: https://www.researchgate.net/figure/Microstructure-of-Hastelloy-type-alloy-a-after-casting-b-after-homogenizing_fig1_229008440 (erişim tarihi: 10.12.2019)

URL 5: <https://malzemebilimi.net/korozyon-nedir-korozyon-turleri-nelerdir.html> (erişim tarihi: 11.12.2019)

URL 6: <https://www.marinedealnews.com/gmo-ve-dvs-slv-duisburg-frosio-kaplama-boya-enspektorlugu-egitimi-verecek/> (erişim tarihi: 17.12.2019)

Wang CT, Chen SH, Ma HY, Qi CS (2003) Protection of copper corrosion by carbazole and N-vinylcarbazole self-assembled films in NaCl solution. *Journal of Applied Electrochemistry* 33: 179–186

Wang P, Liang C, Wu B, Huang N, Li J (2010) Protection of copper corrosion by modification of dodecanethiol self-assembled monolayers prepared in aqueous micellar solution, *Electrochimica Acta* 55(3):878-883

Whelan CM, Kinsella M, Carbonell L, Ho HM, Maex K (2003) Corrosion inhibition by self-assembled monolayers for enhanced wire bonding on Cu surfaces. *Microelectronic Engineering* 70: 551–557

Yalçinkaya S (2008) Poly(pirrol-ko-o-touidin)in elektrokimyasal sentezi, karakterizasyonu ve demirli malzemeler üzerinde korozyon performansının belirlenmesi Doktora tezi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana s. 26-27

Yang W, Li T, Zhou H, Huang Z, Fu C, Chen L, Li M, Kuang Y (2016) Electrochemical and anti-corrosion properties of octadecanethiol and benzotriazole binary self-assembled monolayers on copper *Electrochimica Acta* 220:245–251

Zeybek B (2010) Bazı İletken Polimerlerin Elektrokimyasal Sentezi ve Uygulamaları Doktora Tezi Fen Bilimleri Enstitüsü Ankara s. 27

Zhang DQ, Cai QR, He XM, Gao LX, Kim GS (2009) The corrosion inhibition of copper in hydrochloric acid solutions by a tripeptide compound, *Corrosion Science*, 51(10): 2349-2354

ÖZGEÇMİŞ

1988 yılında Erzurum ilinde doğdu. İlkokulu Haşim İşcan İlköğretim okulunda orta öğretimi Yıldırım Belediyesi İlköğretim Okulunda tamamladı. Lise eğitimini Bursa Çimento Fabrikası Endüstri Meslek Lisesinde tamamladı. 2007 yılında kazandığı Gazi Üniversitesi Gazi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümünden 2016 yılında mezun oldu. 2010 yılından itibaren Bingöl Üniversitesi Merkezi Laboratuvar Uygulama ve Araştırma Merkezinde kimya teknisyeni olarak görev yapmaya başladı. 2017 yılında Bingöl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisansa başladı.