

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

**BAKIRIN KLORÜRLÜ ORTAMDAKİ KOROZYONUNA
RODANİNİN İNHİBİTÖR ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÜMRE AVCI

KİMYA ANABİLİM DALI

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

BİNGÖL - 2019



T.C.
BİNGÖL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**BAKIRIN KLORÜRLÜ ORTAMDAKİ KOROZYONUNA RODANİNİN
İNİHİTÖR ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

Prof. Dr. Ramazan SOLMAZ danışmanlığında, Ümre AVCI tarafından hazırlanan bu çalışması 04/01/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ *İmza* :
Üye : Prof. Dr. Ramazan SOLMAZ *İmza* :
Üye : Dr. Öğr. Üyesi Ece ALTUNBAŞ ŞAHİN *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.2018.00.001) 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.2018.00.001) desteklenmiştir. Yüksek Lisans öğrencisi TÜBİTAK projesinde kısa bir süre bursiyer olarak çalışmıştır. Desteklerinden dolayı TÜBİTAK ve BÜBAP'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Deneysel çalışmanın 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 çok 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, karakterizasyon ölçümlerinde katkılarından dolayı Dr. Öğr. Üyesi Ece ALTUNBAŞ ŞAHİN'e ve Derya ÖZDEMİR POLAT'a çok teşekkür ederim.

Yüksek Lisans eğitimim esnasında maddi ve manevi her türlü desteği benden esirgemeyen aileme en içten teşekkürlerimi sunuyorum.

Ümre AVCI
Bingöl 2019

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	x
ÖZET.....	xi
ABSTRACT.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Korozyon.....	1
1.2. Korozyon Reaksiyonları.....	1
1.3. Korozyon Türleri.....	1
1.3.1. Homojen Korozyon.....	2
1.3.2. Galvanik Korozyon.....	2
1.3.3. Taneler Arası Korozyon.....	3
1.3.4. Seçimli Korozyon.....	4
1.3.5. Erozyon Korozyonu.....	5
1.3.6. Çukurcuk Korozyonu.....	5
1.3.7. Biyolojik Korozyon.....	6
1.3.8. Gerilmeli Korozyon.....	6
1.4. Korozyon Önleme Yöntemleri.....	7
1.4.1. Malzeme.....	7
1.4.2. Dizayn.....	7
1.4.3. Organik Kaplamalar ve Boyama.....	7
1.4.4. İnhibitör Uygulanması.....	8
1.4.5. Anodik Koruma.....	8
1.4.6. Katodik Koruma.....	8
1.5. Korozyon Hızını Belirleme Yöntemleri.....	8
1.6. Çalışmanın Amacı.....	9
1.7. Kendi Kendine Biriken Tek Tabakalı Filmler.....	9
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	12

3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	19
3.1. Materyal.....	19
3.2. Yöntem.....	21
3.2.1. Elektrotların Hazırlanması.....	21
3.2.1.1. Bakır elektrotlar.....	21
3.2.1.2. Platin Elektrot.....	23
3.2.1.3. Referans Elektrot.....	23
3.2.2. Çözeltilerin Hazırlanması.....	24
3.2.2.1. Korozyon Test Çözeltisi.....	24
3.2.2.2. Rh-SAM Filmleri Hazırlama Çözeltileri	24
3.2.3. Bakır Yüzeyinde Rh-SAM Filmlerin Oluşturulması	25
3.2.4. Elektrot Yüzeylerinin Karakterizasyonu.....	25
3.2.5. Elektrokimyasal Ölçümler.....	27
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	28
4.1. Akım-Potansiyel Eğrileri	29
4.1.1. Bakırın Yarı Logartimik Akım-Potansiyel Eğrileri.....	29
4.1.2. İnhibitör İçeren Ortamda Bakırın Yarı Logartimik Akım-Potansiyel Eğrileri	30
4.2. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi	32
4.2.1. Bakırın %3,5 NaCl Çözeltisindeki İmpedans Eğrisi.....	34
4.2.2. İnhibitör İçeren Ortamda Bakırın İmpedans Eğrisi.....	35
4.3. Lineer Polarizasyon Direnci	36
4.4. Adsorpsiyon İzotermi.....	38
4.5. Elektrot Yüzeyindeki Filmin Kararlılığı.....	39
4.6. Metal Yüzeyindeki Filmin Kararlılığının Zamanla Değişimi.....	41
4.7. Elektrotların Karakterizasyonu.....	43
4.8. Rodaninin Kendi Kendine Biriken Tek Tabakalı Filmlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Korozyon İnhibisyon Uygulamaları	45
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	51
KAYNAKLAR.....	54
ÖZGEÇMİŞ.....	57

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

AFM	: Atomik kuvvet mikroskopu
SEM	: Taramalı elektron mikroskopu
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
Rh : Rodanin
Rh-SAM : Rodaninin kendi kendine biriken tek tabakalı filmi
% *IE* : İnhibisyon etkinliği



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Homojen korozyona uğramış yıldız anahtar (URL-1 2018).....	3
Şekil 1.2.	Sudaki bir teknenin galvanik korozyonu (URL-2 2018).....	4
Şekil 1.3.	Taneler arası korozyona uğramış farklı alaşımların yüzey alanları (URL-3 2018)	5
Şekil 1.4.	Pirinç alaşımı içindeki çinkonun bakırdan önce korozyona uğraması (URL-4 2018)	5
Şekil 1.5.	Erozyon korozyonuna uğramış su borusu (URL-5 2018)	6
Şekil 1.6.	Çukurcuk korozyonuna uğramış metal yüzeyi (URL-6 2018).....	6
Şekil 1.7.	Biyolojik korozyona uğramış su deposu (URL-7 2018).....	7
Şekil 3.1.	Bakır elektrotların hazırlanması (115M613 No'lu TÜBİTAK Projesi 2018)	22
Şekil 3.2.	Karakterizasyon ölçümlerinde kullanılan bakır numuneler (115M613 No'lu TÜBİTAK Projesi 2018)	23
Şekil 3.3.	Rodaninin kimyasal yapısı	24
Şekil 3.4.	Film hazırlanması aşamalarının şematik gösterimi.....	26
Şekil 4.1.	Cu'nun %3,5 NaCl çözeltilerinde 1 saat sonunda elde edilen anodik (a) ve katodik (b) potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.	29
Şekil 4.2.	Cu elektrodun farklı derişimlerde (10: ●, 5: ○, 1: ■, 0,5: ◆, 0,1: □) Rh içeren %3,5 NaCl çözeltilerde elde edilen anodik (a) ve katodik (b) yarı logaritmil akım – potansiyel eğrileri.....	31
Şekil 4.3.	Erbil tarafından önerilen impedans eğrilerinin şematik yaklaşımı (Erbil 2002).....	33
Şekil 4.4.	Cu elektrotun %3,5 NaCl çözeltilisinde 1 saat sonunda elde edilen Nyquist (a) ve (b) $\log f - \theta$ (b) eğrileri.....	34
Şekil 4.5.	Bakır elektrodun farklı derişimlerde 10: ●, 5: ○, 1: ■, 0,5: ▲, 0,1: □ Rh içeren %3,5 NaCl çözeltilerde elde edilen Nyquist (a) ve $\log f - \theta$ (b) eğrileri.....	36

Şekil 4.6.	Rh'nin %3,5 çözeltisindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi	39
Şekil 4.7.	Bakırın inhibitör içermeyen ve 10 mM Rh içeren %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat sonunda -0,1 V'ta elde edilen CA eğrileri.....	39
Şekil 4.8.	Cu'nun inhibitör içermeyen ve 10 mM Rh içeren %3,5 NaCl çözeltilerinde 1 saat sonunda elde edilen CV eğrileri (Tarama hızı: 10 mV/s; Sweep segment: 10)	40
Şekil 4.9.	Cu'nun 10 Mm Rh içeren ve içermeyen %3,5 NaCl çözeltisinde farklı zamanlarda (6 s – 120 s) elde edilen Nyquist eğrileri.....	42
Şekil 4.10.	Bakır elektrotunun 10 mM Rh içeren %3,5 NaCl çözeltilerinde 24 saat sonunda alınmış SEM görüntüleri, 10 mM Rh içeren %3,5 NaCl çözeltisinde 24 saat sonunda alınmış 2D AFM görüntüsü.....	43
Şekil 4.11.	24 saat 10 mM Rh içeren %3,5 NaCl çözeltisi ile muamele edilmiş bakırın elektrotta C, N, O ve Cl elementlerinin yüzeydeki dağılımları (EDX-haritalama)	44
Şekil 4.12.	Kaplanmamış ve yüzeyi ince zımpara kağıdı ile parlatılmış bakır elektrotun (a) ve 10 mM Rh içeren su içerisinde 24 saat bekletilmiş bakır yüzeylerinin (b) 1000x ve 10 000x büyütmelemlerde alınmış SEM görüntüleri, Rh-SAM filmin yüzey fotoğrafı.....	45
Şekil 4.13.	Çözücünün su olduğu 10,0 mM Rh içerisinde 24 saat bekletilmiş bakır yüzeyinin EDX spektrumu; S elementinin yüzeydeki dağılımı (EDX haritalama); S elementinin yüzeyde bir çizgi boyunca değişimi	46
Şekil 4.14.	Kaplanmamış ve yüzeyi ince zımpara kağıdı ile parlatılmış bakır elektrotun (a) ve 10 mM Rh içeren su içerisinde 24 saat bekletilmiş bakır yüzeylerinin (b) 1000x ve 10 000x büyütmelemlerde alınmış SEM görüntüleri, Rh-SAM filmin yüzey fotoğrafı.....	47
Şekil 4.15.	Kaplanmamış bakır ve 10,0 mM Rh içeren değişik sulu çözeltide 24 saat sonunda Rh-SAM kaplanmış bakır elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri.....	48
Şekil 4.16.	Kaplanmamış bakır (○) ve 10 mM Rh içeren su içerisinde 24 saat bekletilerek Rh-SAM kaplanmış bakır (●) elektrotların anodik PPE eğrileri.	48
Şekil 4.17.	10 mM Rh içeren su içerisinde 24 saat bekletilerek Rh-SAM kaplanmış bakır elektrotun dönüşümlü voltamogramı.....	49

Şekil 4.18. Kaplanmamış bakır ve 10,0 mM Rh içeren değişik sulu çözeltilerde 24 saat sonunda Rh-SAM kaplanmış bakır elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde 120 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri..... 50



TABLULAR LİSTESİ

Tablo 4.1. İnhibitör içermeyen ve değişik derişimlerde Rh içeren %3,5 NaCl çözeltilerinde LPR ölçümlerinden belirlenen R_p ve %*IE* değerleri..... 37



BAKIRIN KLORÜRLÜ ORTAMDAKİ KOROZYONUNA RODANİNİN İNHİBİTÖR ETKİSİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Bu tez çalışmasında, bakırın %3,5 NaCl çözeltisindeki korozyonuna rodaninin (Rh) inhibitör etkisi incelenmiştir. İnhibitör uygulamasından elde edilen bulgular aynı molekülün saf su içerisinde bakır yüzeyinde hazırlanan kendi kendine biriken tek tabakalı rodanin filminin (Rh-SAM) inhibisyon etkisi ile kıyaslanarak pratik uygulamalar için en uygun koruma yöntemi önerilmiştir. Korozyon test çalışmaları farklı derişimlerde inhibitör içeren ve inhibitörsüz %3,5 NaCl çözeltilerinde ve ayrıca Rh-SAM kaplanmış bakır elektrotta yapılmıştır. Bunun için elektrokimyasal impedans spektroskopisi, potansiyodinamik polarizasyon eğrileri ve lineer polarizasyon direnci yöntemleri kullanılmıştır. Bakır yüzeyinde oluşan inhibitör filminin kararlılığı dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri teknikleri kullanılarak incelenmiştir. İnhibitör moleküllerinin bakır yüzeyindeki dağılımları enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi kullanılarak belirlenmiştir. Belirli bir süre korozif ortama maruz bırakılan bakır yüzeyleri taramalı elektron mikroskopi ve atomik kuvvet mikroskopu teknikleri ile incelenmiştir. Sonuçlar, Rh'nin %3,5 NaCl çözeltisinde bakırın korozyon hızını önemli ölçüde yavaşlatarak iyi bir inhibisyon sağladığını göstermiştir. Rh molekülleri bakır yüzeyinde sıkı, homojen dağılımlı ve zamanla kararlı hale gelen bir inhibitör filmi oluşturmaktadır. Rh inhibitör olarak kullanıldığında kısa süreli daldırmalarda yüksek inhibisyon sağlarken, daldırma süresinin artması ile inhibitör filminin direnci azalmıştır. İnhibitör uygulamaları ile kıyaslandığında Rh-SAM filmi ise daha iyi bir koruma sağlamakta ve zamanla daha yüksek kararlılık göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Bakır, korozyon, rodanin, inhibitör, kendiliğinden oluşan tek tabakalı filmler.

INVESTIGATION OF THE INHIBITOR EFFECT OF RHODANINE ON THE CORROSION OF COPPER IN CHLORIDE MEDIA

ABSTRACT

In this thesis study, inhibitory effect of rhodanine (Rh) on the corrosion of copper in 3.5% NaCl solution in the absence and presence of different inhibitor concentrations was studied. The data obtained from inhibitor applications were compared to that of self-assembled monolayer of the same molecule (Rh-SAM) assembled on copper from pure water and a suitable protection method for practical applications was proposed. For this, electrochemical impedance spectroscopy, potentiodynamic polarization and linear polarization resistance methods were used. The stability of inhibitor film, which was formed on the copper surface, was investigated with the help of cyclic voltammetry and chronoamperometry techniques. The distribution of inhibitor molecules over the copper surface was determined with energy dispersive X-ray spectroscopy. The surface of the copper which was exposed to the corrosive medium for a certain time was examined with scanning electron microscopy and atomic force microscopy techniques. The results shown that Rh provides good inhibition and reduces sufficiently corrosion rate of copper in 3.5% NaCl solution. Rh molecules form a compact, homogenous distributed, stable and time protective film on the copper surface. Although, Rh is a good inhibitor after short exposure time, the compound losses its protection ability after longer immersion time. By comparing with the inhibitor applications, Rh-SAM could provide superior inhibition efficiency and time stability.

Keywords: Copper, corrosion, rhodanine inhibitor, self-assembled monolayer films.

1. GİRİŞ

Metallerden yapılan malzemeler kullanılmaları sırasında az veya çok ölçüde korozyona uğrarlar. Korozyona uğrayan bir metalik makine parçasının mekanik özellikleri değişerek sağlamlığı gitgide azalmaktadır. Metalik parçaları korozyondan korumak için çeşitli önlemler alınmaktadır. Korozyonu önlemek için metalin bulunduğu ortam ile etkileşmesinin engellenmesi gerekmektedir (Sarıkaya,2011). Korozyonu önlemek amacıyla çeşitli metaller için inhibitör kullanılması yanı sıra metallerin yüzeyi organik filmlerle de kaplanabilir. Korozyonu önleme yöntemlerinden en yaygın ve etkin yollarından bir tanesi de korozyon inhibitörlerinin kullanılmasıdır (Hegazy vd 2013; Kardeş ve Solmaz, 2006).

Korozyon inhibitörleri inorganik ve organik korozyon inhibitörleri olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadır. İnorganik korozyon inhibitörleri genellikle metalleri oksitleyerek metal yüzeyinde koruyucu bir oksit filmi ya da metalin zor çözünen bir tuzunu oluşturarak etkin koruma sağlamaktadır. Bunların içerisinde en yaygın olarak kullanılanları kromatlardır. Ancak bunların oksitleyici özelliklerinden dolayı ortamdaki derişimlerinin sürekli kontrol edilmesi gerekmektedir. Çünkü düşük derişimlerde korozyonun daha da hızlanmasına neden olmaktadır.

Organik korozyon inhibitörleri ise genellikle metal yüzeyine adsorplanarak yüzeyde kalıcı bir film oluşturmaktadırlar. P, N, S ve O atomları içeren moleküllerin metal yüzeyine daha iyi adsorplandıkları ve dolayısı ile daha etkin inhibitörler olduğu literatürde belirtilmektedir (Amin vd 2011; Fuchs–Godec vd 2013).

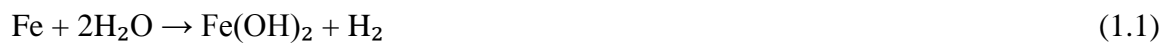
Kullanılan organik inhibitörlerinin büyük bir çoğunluğunun toksit özellikte olması kullanımlarını kısıtlarken, bu alanda insan ve çevreye zararlı etkileri olmayan yeni çevre dostu moleküllerin kullanımı yaygınlaşmaktadır.

1.1. Korozyon

Metalik malzemelerin çevreleri ile etkileşerek elektrokimyasal olarak yükseltgenmesi korozyon olarak tanımlanmaktadır. Doğada rezervleri halinde bulunan metaller alınıp işlendiği sırada kararsız hale gelirler. Maddeler doğası gereği minimum enerji maksimum entropili olma durumunda olmak isterler. Bu durumdan dolayı maddeler üzerindeki fazla enerjiyi atıp kararlı hale gelmek isterler (Solmaz 2011). Fabrikalarda işlenen metalik malzemeler çeşitli alanlarda kullanıldığı sırada hava, nem ve klorür gibi dış etkenler sayesinde korozyona uğrayarak kararlı hale gelmeye çalışırlar. Korozyon sonucunda madde ve enerji kaybı ekonomik açıda dezavantajlı olduğu gibi korozyon ürünleri de insan ve çevre sağlığı açısından ciddi zararlar oluşturmaktadır (Solmaz 2011).

1.2. Korozyon Reaksiyonları

Demir esaslı malzemelerde korozyon, sulu çözeltilerde aşağıda verilen mekanizma ile yürür. Eşitlik 1.1 de görüldüğü gibi, birinci basamakta metal su ile etkileşerek iyon haline geçer. Bu aşamada katodik tepkime ortam koşullarına göre hidrojen ya da oksijen indirgenmesidir. Korozyon ürünleri ise başlıca demir oksit veya hidroksitleri olmakla birlikte ortamdaki kirletici artıklar da korozyon ürünleri içinde yer alır (Erbil, 2012).



1.3. Korozyon Türleri

Korozyon metalik bir malzemenin metal özelliğini kaybetmesidir. Korozyonu denetim altına almanın yolu olayın nasıl ve neden olduğu konusunda bilgi sahibi olmayı gerektirir. Bunu bir doktorun hastasını tedavi edebilmesi için, hastalığı nedenleriyle birlikte tanımlamaya çalışmasına benzetebiliriz. Korozyonu sınıflandırma, korozyonu denetim altına alabilmek açısından son derece önemlidir (Erbil 2012). En yaygın korozyon türleri aşağıda verilmiştir.

1.3.1. Homojen Korozyon

Metaller üzerinde gerçekleşen en yaygın korozyon türüdür. Bu tür korozyonda zamanla gerçekleşen korozyon tepkimelerinin metal üzerinde her yerde aynı hızda olduğu kabul edilmektedir. Burada homojen korozyon meydana gelmesinin en temel sebebi anodik ve katodik bölgelerin metal yüzeyinde devamlı olarak yer değiştirmesinden kaynaklanmaktadır. Bu olay sırasında ortamla temas halinde bulunan metal yüzeyleri sürekli değiştiğinden dolayı korozyonun belli bir alanda devam etmesini engellemektedir. Böylelikle metalin tamamen kullanılamaz hale gelmesini engellemiş olur. Bu tür korozyon olaylarında korozyon hızı genellikle çok rahat tespit edildiğinden dolayı korozyon hızı kavramı homojen dağılımlı korozyonlar için daha anlamlıdır. Böylelikle malzemenin ömrü hakkında kolay tahminde bulunulabilir. Bu tür korozyon diğer türler ile kıyaslandığında daha kolay önlenir (Doruk 2014; Çelik, 2015).



Şekil 1.1. Homojen korozyona uğramış yıldız anahtar (URL-1 2018)

1.3.2. Galvanik Korozyon

Eğer metal ve alaşımları arasında potansiyel farkı yüksekse galvanik korozyon meydana gelmektedir. Sanayide genellikle montaj çalışmaları sırasında farklı metallerin bir araya getirilmesiyle oluşan bu korozyon türünde genellikle metallerin içyapısında meydana gelen hasarlar malzemeyi kısa sürede kullanılmaz hale getirmektedir.

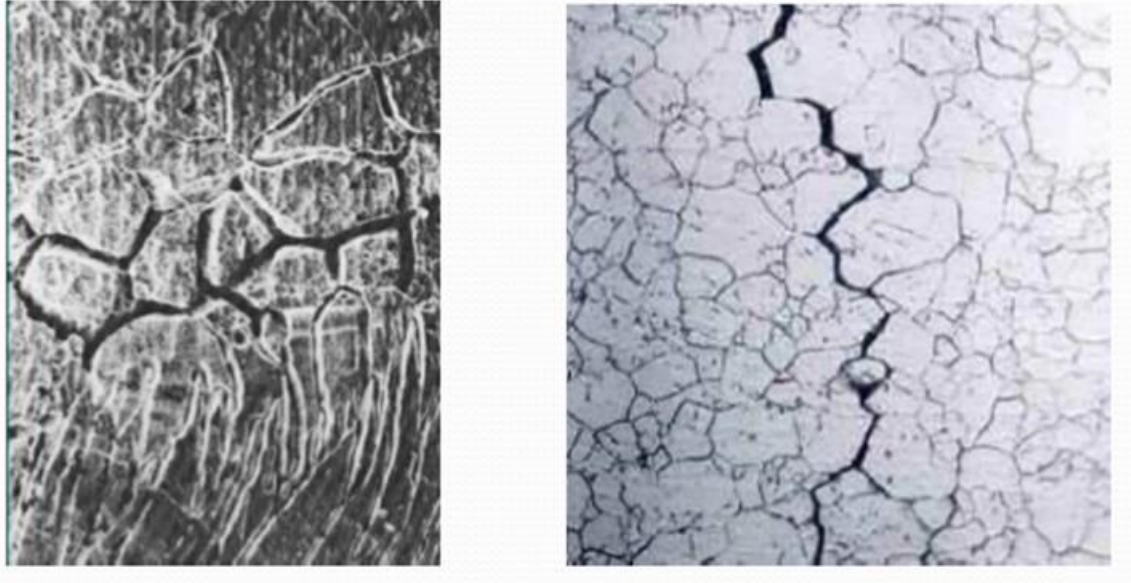


Şekil 1.2. Sudaki bir teknenin galvanik korozyonu (URL-2 2018)

Alaşımı oluşturan metallere potansiyel farkı daha pozitif olan metalin korozyonu zamanla yavaşlarken, potansiyeli daha negatif olan metal korozyonu devam eder ve daha fazla hasara uğrar. Bu korozyon olayını önlemek için genellikle birbirine benzer metallere kullanılması daha uygundur. Eğer galvanik korozyon tespit edilirse alaşımlar arasında yalıtkan maddeler yerleştirilerek galvanik eşleştirme azaltılmış olur ya da ortama korozyon inhibitörleri eklenerek galvanik korozyon yavaşlatılabilir (Doruk 2014; Çelik, 2015).

1.3.3. Taneler Arası Korozyon

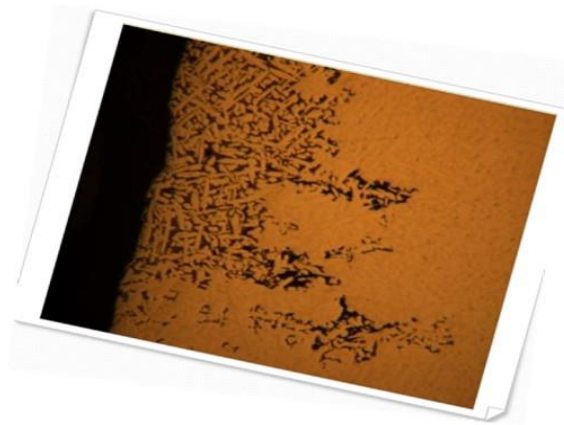
Alaşım ve metallere korozyonunda, aşınma metal yüzeylerin çoğunlukla her bölgesinde aynıdır. Bunun sebebi de metalin diğer kısımlarına göre örgü sınırlarının korozyona yatkınlığı daha fazladır. Bu olayla birlikte taneler arası korozyon meydana gelmektedir. Örgü sınırlarındaki ya da bunlara bağlı bölgelerdeki yerel aşınmalara taneler arası korozyon denir. Korozyon sonucunda metal veya alaşım parçalanır ya da dayanıklılığını kaybeder. Taneler arası korozyonda kütle azalması çok az meydana gelmektedir. Buna rağmen korozyon hızı örgü sınırlarında çok hızlıdır ve alaşım malzemesinin her noktasında gerçekleşmektedir. Fakat malzemenin dış görünümünde herhangi bir değişiklik meydana gelmemektedir (Üneri, 1998).



Şekil 1.3. Taneler arası korozyona uğramış farklı alaşımların yüzey alanları (URL-3 2018)

1.3.4. Seçimli Korozyon

Alaşıımı oluşturan metal karışımlardan bir tanesinin diğerlerinden önce aşınması olayına denir. En iyi bilinen örneklerden biri de pirinç alaşımında çinko metalin seçimli korozyona uğramasıdır. Metal malzeme bilimciler genelde bu olayı kısmi aşınma olarak ifade ediyorlar. Seçimli korozyondan koruma yöntemleri ya korozif ortama inhibitör eklenmesi veya katodik koruma ile sağlanabilir (Üneri, 1998).



Şekil 1.4. Pirinç alaşımı içindeki çinkonun bakırdan önce korozyona uğraması (URL-4 2018)

1.3.5. Erozyon Korozyonu

Metal yüzeyi ile korozif ortam arasındaki hareketlilik nedeniyle yüzeydeki aşınma ve parçalanma hızının artmasıyla oluşan korozyon türüne erozyon korozyonu denir. Korozyon hızındaki artış, korozif ortamda madde alışverişi olmasına bağlıdır. Bu tür korozyona en çok boru ve tesisat sistemlerinde kullanılan T-boruları, bağlantı yerleri, dirsekler gibi malzeme ve ekipmanlar örnek olarak gösterilebilir. Bu malzemelerin dayanıklılığı ne kadar fazla olursa ve ara ekipman sayısı ne kadar az olursa erozyon korozyonu önlenir (Üneri, 1998).



Şekil 1.5. Erozyon korozyonuna uğramış su borusu (URL-5 2018)

1.3.6. Çukurcuk Korozyonu

Metal yüzeyinde korozyon sonucu çukurlar meydana geliyorsa bu tür korozyonlara çukurcuk korozyonu denir. Oluşan bu çukurlar çoğu zaman gözle görülmeyecek kadar küçüktürler ve çapları birbirinden farklıdır.



Şekil 1.6. Çukurcuk korozyonuna uğramış metal yüzeyi (URL-6 2018)

Meydana gelen çukurcuklar bazı türlerde birbirine yakın bazılarının da ise birbirlerine uzaktırlar. Yakın olan korozyon türlerinde yüzey görüntüsünü pürüzlüdür. En tahrip edici korozyon türlerinden biridir. Fark edilmesi çok zordur ve önceden tahmin edilmesi güçtür. Çünkü bu korozyon türü çok uzun zaman sonra da başlayabilir. Yerel ve şiddetli olması, çoğu zaman bir anda ortaya çıkmasından dolayı tehlikelidir. Ortama uygun malzeme kullanımı ve ya ortama inhibitör ilavesi ile çukurcuk korozyonu önlenebilir (Üneri, 1998).

1.3.7. Biyolojik Korozyon

Anaerobik bakteriler çoğunlukla sülfat redükleyici olarak biyolojik korozyona neden olurlar. Metal yüzeyinde kolonilerini oluşturan bazı bakteriler korozif madde oluşumuna veya korozif madde birikmesine sebep olurlar. Makro organizmalar, küfler, mantarlar ve yosunlarda korozyona etkili biyolojik faaliyetlerdir. Metal yüzeyini nemli bıraktıkları için korozyona neden olurlar. Kükürtlü bileşikler uzaklaştırılarak, kaplama yapılarak ya da bakterilerin etkileri azaltılarak biyolojik korozyon önlenir (Erbil, 2012).



Şekil 1.7. Biyolojik korozyona uğramış su deposu (URL-7 2018)

1.3.8. Gerilmeli Korozyon

Mekanik gerilim altında olabilen buhar makinaları, düdüklü tencereler, içten yanmalı motorlar gibi makina parçaları yüksek gerilim altında çatlayabilirler. Çatlayan bu metallerin yüzeyi ile iç kısımları tamamıyla farklı davranırlar. Gerilim varsa eşik gerilimin altına düşürülerek, ortamda korozyona neden olan maddeler uzaklaştırılarak ve ortama inhibitör eklenerek gerilmeli korozyon önenebilir (Üneri, 1998).

1.4. Korozyonu Önleme Yöntemleri

Korozyonun önlenmesi ya da yavaşlatılması bilinçli bir denetim ile olur. Denetlenecek parametreler malzeme ve ortam ile ilgilidir. Korozyon metal/ortam ara yüzeyinde gerçekleşir. Belirtilen parametrelerin denetimi ile bu olay belirli ölçülerde sınırlandırılabilir. Korozyonu önleme yöntemlerinden bazıları şunlardır (Yüce, 2011); Malzeme seçimi, dizayn, organik kaplama ve boyama, inhibitör uygulanması, anodik ve katodik koruma.

1.4.1. Malzeme

Kullanılacak malzeme çalışma ortamına yakın koşullarda test edilmelidir. Çalışma koşulların fiziksel ve kimyasal yapısı, çalışma sıcaklığı, çalışma basıncı, malzemenin kullanacağı tesis, malzemenin kullanılacağı coğrafi koşullar gibi şartları dikkate alarak bir araştırma ve planlama sonucu seçilmelidir. Seçilen malzemenin potansiyel farkına bakılmalıdır. Birbiriyle galvanik çift oluşturmayacak şekilde seçilmelidir. Bu durum korozyonu başlatıcı ve hızlandırıcı olabilir (Yalçınkaya, 2008).

1.4.2. Dizayn

Malzemelerin birden fazla kullanıldığı sistemlerde malzeme diğeri için tehlike oluşturmamalıdır. Tasarım basit olmalı, köşe, sivri uç, denetimsiz dar delikler ya da borular bulundurmamalı. Nemi tutacak çukur noktalar olmamalıdır (Erbil, 2012).

1.4.3. Organik Kaplamalar ve Boyama

Metallerin yüzeyleri organik kaplamalar ile kaplandığında veya boyama yapıldığında metal yüzeyini iletken ortamla bağlantısını kesmektir. Kaplamanın iyi yapılabilmesi için

kapılanılacak metalin kuru ve temiz olması gerekir. Metal yüzeyine uygulanan organik kaplamalar genel olarak boya ve polimerlerle yapılan kaplamalardır (Erbil, 2012).

1.4.4. İnhibitör Uygulanması

Korozyonu önleme yöntemlerinden biri de korozif ortama inhibitör eklenmesidir. İnhibitörlerin etkisi metal ile ortamın arasındaki temasın kesilmesi ya da ortamda bulunan korozif etkenlerin uzaklaştırılması şeklinde olur. Ortama eklenen kimyasal maddeler metal /çözelti ara yüzeyinde oluşan elektriksel etkiyle metal yüzeyine adsorplanır. Adsorpsiyon enerjisi düşük olana “fiziksel adsorpsiyon”, adsorpsiyon enerjisi yüksek olana “kimyasal adsorpsiyon” denir.

İnhibitörlerin nötr ya da asitli ortamlarda kullanılmalarına göre inorganik ya da organik olarak ayırmak biraz keyfidir. Zira, son yıllarda birçok organik inhibitörler nötr ortamlarda, inorganik inhibitörlerde asitli ortamlarda kullanılmışlardır. Bununla beraber, çoğunlukla inhibitörleri yapıları etki mekanizmaları, etkidikleri tepkimenin türü ve doğrudan ya da dolaylı etkimelerine göre sınıflandırmak adet olmuştur.

1.4.5. Anodik Koruma

Metalin potansiyelini korozyon potansiyeline göre daha anodik değerlerde korozyonu azaltma yöntemidir. Anodik koruma da bu yöntemin uygulanabilmesi için metalin pasifleşebilmesi ile bağlantılıdır (Yüce, 2011).

1.4.6. Katodik Koruma

Metalin potansiyelini ölçülen korozyon potansiyelinden daha negatif potansiyellere kaydırılarak yapılan korumaya katodik koruma denir. Katodik koruma dışardan bir potansiyel uygulanır buna “dış akım uygulamalı katodik koruma” ya da koruma yapılacak metalimsi malzemedan daha fazla çözünme isteği olan başka bir bir metal ile bağlantısı yapılır buna da “galvanik anotla katodik koruma” adı verilir (Erbil, 2012).

1.5. Korozyon Hızını Belirleme Yöntemleri

Korozyon hızının önceden ölçülmesi imkansızdır ve korozyon hızını belirlemek üzere, çalışan sistemler üzerinde doğrusal ve deneysel çalışmalar da yapılamaz. Korozyon hızı

değişik ve dolaylı yollardan belirlenir. Bunun için korozyonunun mekanizmasını ve oluşum koşullarını bilmek gerekir. Kütle kaybı yöntemi, gaz ölçüm metodu, Tafel ekstrapolasyonu yöntemi, Lineer polarizasyon yöntemi, alternatif akım impedans yöntemi korozyon hızını belirlemek için kullanılan yöntemlerdir.

1.6. Kendi Kendine Biriken Tek Tabakalı Filmler

Kendi kendine biriken tek tabakalı filmler (SAM) aktif yüzey maddelerin katı bir yüzey üzerine kendiliğinden adsorplanmaları ile oluşan yoğun, sıkı, düzenli tek tabakalı ultra ince organik filmlerdir. Bu filmlerin, kolay oluşma, metal üzerinde güçlü bir şekilde tutunma, değişik şekillerde maddelerin kaplanmasına olanak sağlama gibi diğer metotlara göre önemli üstünlükleri vardır. Ayrıca, bu filmlerin yüzey özellikleri uygun adsorbanlar sentezlenerek değiştirilebilir ve biyosensör, analitik sensör gibi çok değişik amaçlarla kullanılabilir. Bir diğer kullanım alanı ise metalleri korozyona karşı korumadır. Bu filmler metal yüzeyinde sıkı ve düzenli koruyucu bir bariyer filmi oluşturarak korozif iyonların metal ile etkileşimini önlemektedir. SAM filmleri korozif iyonlara karşı bariyer etkisi göstererek korozif iyonların metal yüzeyine difüzyonunu engellemektedir. Korozyon inhibisyon uygulamalarında SAM filmleri diğer metotlara avantajlar sağlamaktadır. Tioller başta olmak üzere özellikle S, N ve O gibi adsorpsiyon merkezleri oldukları kabul edilen atomları içeren düz zincirli veya heteromoleküller metalleri korozyondan korumak amacı ile SAM filmleri oluşturulmaktadır. Ancak bunların çoğu toksit olduklarından, insan ve çevreye zararı olmayan sağlıklı yeni filmlerin oluşturulması son derece önemlidir. Yeni çalışmaların bu dezavantajları gidermesi ve çok fonksiyonlu yeni filmlerin oluşturulması üzerine yapılması gerekmektedir. Rodanin ve türevleri oldukça sağlıklı moleküller olup antibakteriyel, antidiyabetik, antiviral, antimikrobiyal vb gibi birçok biyolojik aktiviteye sahiptir. Ayrıca bazı ağır metallere karşı son derece hassas ve duyarlıdır. Bu maddeler, korozyon inhibitörü olarak ta kullanılabilir (Solmaz vd 2018). Bu nedenle bu çalışmada biyosensör, analitik sensör ve korozyondan koruma gibi yaygın etkisi yüksek olabilecek rodaninin SAM filmleri oluşturulmuştur. Hazırlanan filmlerin bakırı korozyondan koruma uygulaması yapılmıştır.

1.7. Çalışmanın Amacı

Bakır sanayide en çok kullanılan metallere biridir. Yüksek elektrik ve termal iletkenliği sayesinde kimya ve mikroelektronik endüstrisinde de en çok kullanılan bir elementtir (Ehteshamzade vd 2006; Whelan vd 2003; Caprioli vd 2011). Ancak klorürlü, nem ve hava gibi korozif ortamlarda çok kolay metalik iletkenliğini kaybetmektedir (Jennings vd 1998; Caprioli vd 2013).

Rodanin oldukça sağlıklı bir molekül olup antibakteriyel, antidiyabetik, antiviral, antibakteriyel vb gibi birçok özelliğe sahiptir. Rodaninin paslanmaz çelik ve yumuşak çelik için etkin bir korozyon inhibitörü olduğu belirtilmiştir.

Bu tez çalışmasında, bakır metalinin NaCl çözeltisindeki korozyonuna rodaninin inhibitör etkisi incelenmiştir. Çalışma ortamı olarak günlük yaşamda en yaygın korozif ortamlardan biri olan deniz suyunu temsilen %3,5 NaCl seçilmiştir. Deneyle, rodanin içermeyen %3,5 NaCl ve farklı derişimlerde rodanin içeren %3,5 NaCl çözeltilerinde yapılmıştır. Rodaninin inhibitör etkisi elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), lineer polarizasyon direnci (LPR) ve potansiyodinamik polarizasyon direnci teknikleri ile belirlenmiştir. Elektrokimyasal kararlılığı ise dönüşümlü voltametri (CV) ve kronoamperometri (CA) teknikleri ile incelenmiştir. Bakırın inhibitör içeren ve içermeyen ortamlardaki yüzeyi taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (XRD) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) yöntemleri ile yapılmıştır. Pratik uygulamalarda değer kazanması için en etkin rodanin derişiminde bakırın korozyon dayanımının zamanla değişimi ayrıca incelenmiştir.

Çalışma sonunda inhibitör uygulaması deneylelerinden elde edilen bulgular aynı maddenin kendi kendine biriken tek tabakalı filmi (Rh-SAM) için rapor edilen sonuçlar ile kıyaslanmış ve en uygun yöntem önerilmiştir. Rh-SAM filmi havasız ortamda saf suyun çözücü olarak kullanıldığı 10 mM Rh çözeltisinde 24 saat bekleme sonucunda hazırlanmıştır. Filmler değişik elektrokimyasal, mikroskobik ve spektroskopik teknikler ile incelenmiştir. Korozyon inhibisyon etkileri inhibitör uygulamalarındaki aynı teknikler ile incelenmiştir.

4. KAYNAK ÖZETLERİ

Wang vd (2003), bakır metali üzerinde karbazol (CZ) ve N-vinilkarbazol (NVC) SAM filmleri oluşturmuş ve 0,5 M NaCl çözeltisinde korozyon dirençlerini incelenmişlerdir. Karbazol halkasına vinil grubunun bağlanması aromatik halkanın delokalizasyonunu arttırarak filmin korozyon dayanımını arttırmaktadır. NVC filmleri bakır yüzeyine açılı bir şekilde yönlenecek tutunmaktadır. NVC filmleri CZ'ye göre daha kısa sürede oluşmaktadır. Bu filmler, bakır yüzeyine Cu-N bağı üzerinden tutunmaktadır.

Ehteshamzade vd (2006), N,N'-etilen-bis(salisildenimin) ve N,N'-orto-fenilen-bis(salisildenimin) Schiff bazlarının bakır metali üzerinde SAM filmlerini oluşturmuş, HCl ve NaCl'deki korozyon inhibisyon etkilerini incelenmişlerdir. Schiff bazlarının derişimlerinin artması ile elde edilen SAM filmlerinin inhibisyon etkisi artmıştır. Her iki Schiff bazının yüzeye tutunması Langmuir adsorpsiyon izotermine uymaktadır. Filmler, 1-dodekantiol ve propantiol ile modifiye edildiğinde kompleks film yüzeyi daha da kapatarak korozyon direncini önemli ölçüde arttırmaktadır.

Solmaz (2010), 0,5 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin korozyonuna 5-((E)-4-phenylbuta-1,3-dienylideneamino)-1,3,4-thiadiazole-2-thiol'ün inhibisyon etkisini çeşitli elektrokimyasal ve spektroskopik teknikleri kullanarak incelemiştir. Çalışılan inhibitörün çeliğin asidik ortamdaki korozyonunu önemli ölçüde azalttığı belirlenmiştir. Yüksek etkinlik, inhibitör molekülünün metal yüzeyine adsorplanarak koruyucu bir film oluşturması ile açıklanmıştır.

Khaled (2010), bakır metalinin nitrik asit çözeltisi içindeki korozyonuna bazı aminoasitlerin inhibisyon etkilerini deneysel ve teorik olarak çalışmıştır. Bu

kimyasalların korozif ortama eklenmesinin bakırın korozyon hızını önemli ölçüde azalttığını belirlemiştir.

Singh (2012), 3-(4-((Z)-indolin-3-ylideneamino)phenylimino)indolin-2-one Schiff bazının yumuşak çeliğin korozyonuna inhibisyon etkisini 1,0 M HCl çözeltisinde değişik elektrokimyasal teknikleri kullanarak incelemiştir. Çalışılan bileşiğin yumuşak çeliğin korozyonu için çok iyi bir inhibitör olduğunu ve bileşiğin karma inhibitör olarak davrandığını belirlemiştir. Bileşiğin metal yüzeyine adsorpsiyonu Langmuir adsorpsiyon izotermine uymaktadır.

Hegazy vd (2013), yeni bir yüzey aktif madde, N-(2-(2-mercaptoacetoxy)ethyl)-N,N-dimethyl dodecan-1-aminium bromide, sentezleyerek karbon çeliğinin 1,0 M HCl çözeltisinde korozyonuna inhibisyon etkisini farklı sıcaklıklarda değişik teknikler kullanarak incelemiştir. İnhibitörün etkinliğinin sıcaklıkla biraz azaldığını belirlemiştir. İnhibitör karma inhibitör olarak etki etmektedir. Çalışılan molekülün metal yüzeyine kimyasal olarak tutunduğu deneysel verilerden belirlenmiştir.

Fuchs–Godec vd (2013), doğa dostu diğer bir ifadeyle yeşil inhibitör olarak C vitamini (Askorbik Asit) kullanarak, bu vitaminin paslanmaz çeliğin farklı derişimlerde HCl çözeltilerindeki korozyonuna inhibisyon etkisini çalışmışlardır. Bu çalışmada potasyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi teknikleri kullanılmıştır. C vitamininin paslanmaz çeliğin korozyonunu yavaşlattığını belirlemiştir.

Solmaz (2014), B grubu vitaminlerinden B1 vitamininin demirin yüzeyindeki kararlılığı ve inhibisyon mekanizmasını çalışmıştır. İnhibitörlü ve inhibitörsüz HCl çözeltilerine daldırılmış çelik numunelerin yüzeyleri AFM, SEM ve EDX teknikleri ile incelenmiştir. Metal yüzeyinde oluşan B1 vitamini filminin korozif ortamdaki kararlılığı elektrokimyasal impedans spektroskopisi, dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri teknikleri ile belirlenmiştir. İnhibitör filmi metal yüzeyine oldukça homojen bir şekilde dağılmakta ve korozif ortamda oldukça kararlı bir davranış sergilemektedir.

Solmaz (2014), 5-(4-Dimetilaminobenziliden)rodanin'in (DABRh) 0,5 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin yüzeyine adsorpsiyonunu ve korozyon inhibisyon mekanizmasını çalışmıştır. Bu amaçla çok sayıda elektrokimyasal teknik ve taramalı elektron mikroskopu kullanılmıştır.

Metalin sıfır yük potansiyeli belirlenerek adsorpsiyon mekanizması ayrıca tartışılmıştır. Elde edilen deneysel bulgular DABRh'nin asidik ortamda yumuşak çeliğin korozyonuna karşı çok iyi bir korozyon inhibitörü olduğunu göstermiştir. İnhibisyon, sıcaklığın azalması ve inhibitör derişiminin artması ile artmaktadır. İnhibitör daha çok katodik mekanizmaya etki etmekle birlikte karma inhibitör olarak etki etmektedir. Yüksek inhibisyon etkisi DABRh moleküllerinin metal/çözelti ara yüzeyine adsorplanması ve koruyucu bir film oluşturması ile açıklanmıştır. Kronoamperometri ölçümleri yüzeyde oluşan filmin oldukça kararlı ve yüzeyde iyi tutunduğunu göstermiştir. İnhibitörün metal yüzeyine adsorpsiyonu Langmuir modeline uymaktadır. DABRh moleküllerinin metal yüzeyine tutunması elektrostatik etkileşimler ve molekül yapısında bulunan ortaklanmamış elektron çiftleri ile metalin boş d orbitalleri arasında koordine kovalent bağ oluşumu ile gerçekleşmektedir.

Ekinci vd (2008), 4-(9H-floren-9-ylmetil)-fenil-metantiol, [4-(2-nitro-9H-floren-9-ylmetil)-fenil]-metantiol ve [4,4'-(2-nitro-9H-floren-9,9-diyl) bis metilen bis(4,1-fenilen)] - dimetanetiol moleküllerinin altın yüzeyinde kendi kendine biriken tek tabakalı filmler oluşturduğunu belirlenmişlerdir. (). Karakterizasyon çalışmaları, temas açısı ölçümleri ve ATR-FTIR sonuçları, tek tabakalı filmlerin paketlenmiş ve iyi düzenlenmiş bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Araştırmacılar, tiollerin yüzey özelliklerini taramalı tünelleme mikroskobu kullanarak Au(111) üzerinde çalmışlardır. Moleküler skala görüntüleri SAM'lerin her ikisinin de oldukça iyi düzenlenmiş tabakalar oluşturduğunu ortaya çıkarmıştır. SAM'ler için yüzey floresans spektrumları aynı maddelerin asetonitril çözeltisinde ölçülen spektrumlarına kıyasla kırmızıya kaydığını, üstelik SAM'deki floroforların uyarılmış halleri hem enerji transferi hem de elektron transfer prosesi yoluyla metal destek ile kuençleştiğini ve böylece maddelerin emisyon şiddetinin azaldığını rapor etmişlerdir. Altın yüzeylerde SAM'lerin elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri ile belirlenmiştir. Sonuçlar, SAM'lerin moleküler yapılarının SAM içindeki elektron transfer davranışında önemli rol oynadığını göstermiştir. Diğer bir çalışmada oligo(phenylene-ethynylene) moleküllerinin Au(111) yüzeyinde kendi kendine biriken tek tabakalı filmler oluşturduğunu belirlenmiştir.

Fuchs–Godec and Zerjav (2015), çevre dostu inhibitör olarak E vitaminin (α -tokoferol) Cu ve Cu₄₀Zn yüzeylerine inhibisyon etkisini incelemişlerdir. İnhibitörlü ve inhibitörsüz stearik asidin etanol çözeltilerine daldırılmış Cu ve Cu₄₀Zn numunelerin yüzey modifikasyonları incelenmiştir. Yüzey morfolojileri, ıslanabilirlik ve korozyon direnci SEM, su temas açısı,

potentiodynamik polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi teknikleri ile karakterize edilmiştir. Korozif ortam olarak, 25°C'de yapay olarak hazırlanmış asit yağmuru kullanılmıştır. Temas açısının belirgin bir şekilde artması, biyomimetik morfolojinin suyu metal yüzeyinden etkili bir şekilde ittiğini göstermiştir. Elektrokimyasal ölçümler, E vitamininin ek olarak hazırlanan hidrofobik tabakanın korozyona karşı inhibitör özelliklerini geliştirdiğini göstermiştir. İnhibitör etkinliği % 99'dan fazla artış göstermiştir.

Khalid vd (2015), N-(2-karboksiletiletiltiyofenil)-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 sentezleyerek karbon çeliğinin 1 M HCl çözeltisindeki korozyonunu önlemek amacıyla ile inhibitör olarak kullanmışlardır. Bu amaçla çeşitli elektrokimyasal teknikler kullanılmış ve bazı kuantum kimyasal hesaplamalar yapılmıştır. Deneysel bulgular 3 bileşiğin de etkin korozyon inhibitörleri olduklarını göstermiştir. İnhibisyon etkinlikleri derişim ile artmaktadır. İnhibitörler karma etki göstererek hem anodik hem de katodik reaksiyonların hızlarını yavaşlatmaktadır. Elektrokimyasal ölçümler ve teorik hesaplamalar son derece uyumlu çıkmıştır.

Chidiebere vd (2015), Q235 çeliğinin HCl ve H₂SO₄ çözeltilerindeki korozyonuna askorbik asitin (AA) inhibisyon etkisini çeşitli elektrokimyasal ve prob teknikler ile incelenmişlerdir. Potansiyodynamik polarizasyon ölçümlerinden AA'nın her iki çözeltide de karma inhibitör etkisi gösterdiği belirlenmiştir. İmpedans ölçümleri AA'nın metal yüzeyine adsorplandığını göstermiştir. AA korozyon potansiyeline etki etmediği halde anodik ve katodik akımları yavaşlatmaktadır. AFM ve SEM ölçümlerine göre AA metal yüzeyinde koruyucu bir film oluşturmaktadır. İnhibitör ilavesi çukur oluşumunu ve porozite faktörünü azaltmakta ve metalin aktif olarak çözünme hızını yavaşlatmaktadır. HCl çözeltisinde direnç zamanla artmakta, 72. saatte maksimuma ulaştıktan sonra bir miktar tekrar azalmaktadır. Buna karşın H₂SO₄ çözeltisinde çözelti ile temas süresi arttıkça direnç azalmaktadır. Çalışma kapsamında kuantum kimyasal hesaplamalar ile AA'nın metal yüzeyine adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir.

Yanga vd (2016), bakır yüzeyinde oktadekantiyol (C₁₈H₃₇-SH) ve benzotriazol (BTA) (C₁₈H₃₇-SH & BTA SAM'lar) ile kendi kendine biriken tek tabakalı (SAM) filmler oluşturmuş ve korozyona karşı korumada etkin olduğu belirlemişlerdir. Filmlerin karakterizasyonu yüzey zenginleştirilmiş Raman spektroskopisi (SERS), Fourier dönüşümlü

infrared spektroskopisi (FTIR), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile yapılmıştır. C₁₈H₃₇-SH ve BTA bakır yüzeyinde kendiliğinden birikerek, yüzeyde sıkı SAM filmleri oluşturmuştur. SAM'ların korozyona karşı dirençleri, potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile incelenmiştir. C₁₈H₃₇-SH ve BTA ile oluşturulan kompozit SAM'ların korozyon etkinliklerinin moleküllerin birikme sırasına bağlı olduğu belirtilmektedir. C₁₈H₃₇-SH & BTA SAM'lar bakırın korozyonuna karşı en yüksek korozyon önleme etkinliği göstermiştir. Yük transfer direnci $5.0 \times 10^5 \text{ohm cm}^2$ olarak belirlenmiştir.

Huang vd (2017), 3D devrenin ara bağlantı cihazı (MID) genellikle çok katmanlı metallere, örneğin, akımsız bakır kaplamadan (Cu), akımsız kaplamadan (EN veya NiP) ve daldırma altın kaplamadan (IG veya Au) oluşur, yani Cu / ENIG olarak adlandırılır. İnsan teriyle temas gibi ortamlarda MID'lerin korozyondan korunması zordur. Çünkü üç metalin elektrot potansiyelinde büyük farklılıkları vardır ve devrenin bir kısmı operasyon sırasında pozitif olarak polarize olmaktadır. Çalışmada, korozyon mekanizmalarını anlamak için ter ortamında 3D MID cihazlarının analizi yapılmıştır. EN kaplamasının, NiP alaşımlı materyaldeki fosforun pasifleştirme etkisine bağlı olarak Cu substrattan daha iyi bir korozyon direnci gösterdiği belirlenmiştir. Korozyon nedenleri arasında hem Au hem de EN kaplamalarında kaplama kusurlarının varlığı, Cu'nun terin zayıf aşınma direnci ve üç metal arasında elektrot potansiyelinde büyük farklılıklardan olduğu belirtilmiştir. 3D MID kusur analiz sonuçlarına göre, 2-merkaptobenzotiazol (MBT) ve hidrofobik konformal kaplamadan oluşturulan kendi kendine biriken tek tabakalı (SAM) yüzey pasivasyonunda etkin olmuştur. Ter testleri, SAM ve hidrofobik konformal kaplamasının bir kombinasyonunun, 3D MID'lerde Cu substratının korozyonu etkili bir şekilde önlediğini göstermektedir.

Kov vd (2017), Yüzey aktif maddelerin adsorpsiyonu ile metal-su ara yüzlerinin özelliklerini modifiye etmek elektrokimya ve katalizde uygulama alanlarına sahiptir. Yüzey aktif madde moleküllerinin metal yüzeyler üzerinde adsorpsiyonu çalışılmış ve burada yüzey aktif madde molekülünün kuyrukları ve polar baş grupları arasındaki etkileşimler molekül büyüklüğü ile değişimi belirlenmiştir. Bir yüzey aktif madde molekülü, bir polar "kafa" ve bir hidrofobik "kuyruk" zinciri ile doğrusal yapıdadır. Metal yüzeyi kutup noktaları için oldukça çekici olan pürüzsüz bir yüzeye sahiptir. Elde edilen sonuçlar, (1) hidrofobik etkileşimler adsorbe moleküller ve kendi kendine biriken katmanlar arasında olmaktadır ve (2) adsorbe katmanın morfolojisi, moleküllerin geometrisine bağlı olduğu belirlenmiştir. Adsorbe olmuş SAM için, tabaka düzensizdir, polar uçları ile yüzeye doğru dönük olarak adsorbe edilen moleküllerin

önemli bir kısmına sahiptir. Bu sonuçlar, deneysel bulguları desteklemektedir ve adsorbe katmanların moleküler yapısına yeni bakış açısı getirmiştir.

Flores vd (2018), düşük yüzey pürüzlülüğü ve düşük elektrik direncine sahip ince polikristal bakır filmleri, mika üzerine oda sıcaklığında ve 10 ila 80 nm arasında değişen kalınlıklarda fiziksel buhar biriktirme ile çöktürülmüştür. Filmlerin kristal yönelimi, kalın filmler için 8,0 nm'nin altında yüzey pürüzlülüğünde [111] yönünde olmuştur. Bakır filmler, milimolar dodekantiyol (DDT), $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{HS}$ ün etanol ile hazırlanan çözeltisine doğrudan 20 saat boyunca daldırılarak kaplanmıştır. XPS sonuçlarından, kendi kendine biriken tek tabakalı (SAM) film oluşumu desteklemiştir. DDT-SAM'lerin, metal yüzeyin oksidasyonuna karşı etkili bir bariyer olduğunu ve film kalınlığına bağlı olarak, direncin %15 ile %70 arasında arttığını göstermiştir.

Chem vd (2018), hidrokarbon ve florokarbon zincirlerinden oluşan bir dizi yeni tiazol kullanılarak bakır substratlar üzerinde kendi kendine biriken tek tabakalı filmleri hazırlamışlardır. SAM'ler, fourier transform infrared spektroskopisi, X-ışını fotoelektron spektroskopisi ve temas açısı ölçümleri ile araştırılmış ve sonuçlar, çalışılan tiazollerin, bakır substratlar üzerinde başarılı bir şekilde adsorbe olarak, hidrofobik filmler oluşturduğunu göstermiştir. SAM'lerin korozyondan koruma etkisi kütle kaybı, taramalı elektron mikroskopu ve elektrokimyasal yöntemlerle belirlenmiştir. SAM'lerin korozyondan koruma özellikleri, tiazollerin derişimi, daldırma süresi ve florokarbon zincir uzunluğu ile ilişkili olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon mekanizmasını tiazol moleküllerinin yapısı ile ilişkilendirmek için kuantum kimyasal hesaplamalar yapılmıştır.

Durainatarajan vd (2018), bakır yüzeyinde 1- (3-aminopropil) imidazol'ün (API) kendi kendine biriken tek tabakalı (SAM) filminin % 3 NaCl çözeltisi içinde korozyonuna karşı inhibisyon etkisini incelemişlerdir. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi kullanılarak bakır üzerinde API'nin oluşumu için uygun derişim ve birikme süresi belirlenmiştir. 1.0 mM API konsantrasyonu ile oluşturulan API SAM filmi 24 saat sonunda % 93.10 maksimum inhibisyon etkinliği göstermiştir. Bakır üzerine oluşturulan API SAM filmi, Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi, EDX, X-ışını fotoelektron spektroskopisi, atomik kuvvet mikroskopu ve temas açısı ölçümü ile karakterize edilmiştir. XPS ve EDX'deki N ve C sinyallerinin varlığı, API moleküllerinin bakır yüzeyinde başarılı bir şekilde API SAM oluşumunu göstermektedir. Elektrokimyasal polarizasyon çalışması ve taramalı elektron

mikroskobu ile API ile modifiye edilmiş bakırın % 3 NaCl çözeltisinde korozyon direncinin daha iyi olduğu belirlenmiştir.

Hu vd (2018), Cu yüzeyine kendi kendine biriken n-oktadekanetiyol'ün ($C_{18}SH$) kalitesine çözücü polaritesinin etkisini sistematik olarak analiz etmişlerdir. Sonuçlar, Cu yüzeyindeki $C_{18}SH$ için adsorpsiyon enerjisinin $-3,37$ eV çözücü moleküllerinin adsorpsiyon enerjisinden daha yüksek olduğunu göstermiştir. $C_{18}SH$ 'nin yüksek adsorpsiyon enerjisi, kendi kendine biriken tek tabakalı Cu (111) yüzeyinde yarışmalı olarak adsorblanmaktadır. Ayrıca, $C_{18}SH$ için birim yüzey alanı başına adsorpsiyon enerjisi -3.24 eV Å⁻² den -3.37 eV Å⁻² düşerken, dielektrik sabiti 1 den 78,54 artmaktadır. Detaylı enerji analizi, elektrostatik enerjinin kademeli olarak arttığını gösterirken, kinetik enerji artan dielektrik sabitiyle azalmıştır. Artan elektrostatik enerjiler $C_{18}SH$ 'nin kükürt ucu üzerindeki elektrostatik etkileşimlerin ortadan kalkmasına bağlanmıştır. Kinetik enerji azalması, $C_{18}SH$ 'nin hareketliliğini sınırlayan polar çözücüdeki oluşturulan itme kuvvetine bağlı olduğu belirtilmiştir. Moleküler dinamik simülasyonu $-CH_3$ ucu $CH_3(CH_2)_4CH_3$ molekülleriyle güçlü etkileşirken, CH_3CH_2OH molekülleriyle zayıf bir etkileşmesi de sonuçları doğrulamıştır. Farklı tipteki etkileşimler, yüksek polariteli etanol çözeltisi içindeki $C_{18}SH$ 'nin Cu yüzeyindeki kaplamasının, düşük polariteli bir n-hekzan çözeltisine kıyasla daha büyük olduğunu göstermektedir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Rodanin (Rh): Bakır yüzeyine SAM filmi oluşturmada, amonyum okzalat içerisinde film oluşturulmasında ve inhibitör olarak değişik derişimlerde kullanılmıştır.

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

Aseton (Teknik): Cam malzemelerin temizlenmesinde kullanılmıştır.

NaCl: Korozyon test çözeltisinin (% 3,5 'luk NaCl) hazırlanmasında kullanılmıştır.

HNO₃: SAM oluşturma çözeltilerine daldırılmadan önce bakır elektrotların yüzeylerinin aşındırılmasında ve oksitlerin temizlenmesinde 7 M'lık nitrik asit çözeltisi kullanılmıştır.

Pt elektrotların temizlenmesinde HNO₃:H₂O = 1:1 oranında seyreltilmiş çözelti kullanılmıştır.

H₂S0₄: Pt elektrotun elektrokimyasal olarak temizlenmesinde kullanılmıştır.

Azot Tüpü ve Gazı: SAM film kaplamalar sırasında inert ortam oluşturmak için kullanılmıştır.

Poliester: Bakır elektrotların ölçüm yapılmayan kısımlarının kapatılmasında kullanılmıştır.

Potasyum dikromat (teknik): Cam malzemelerin temizlenmesinde kullanılmıştır.

Destile Su: Korozyon test çözeltisinin hazırlanmasında, elektrot ve diğer malzemelerin temizlenmesinde kullanılmıştır.

Ultra Saf Su: Referans elektrotun iç çözeltisinin (3 M KCl) hazırlanmasında ve SAM filmleri hazırlanmasında çözücü olarak kullanılmıştır.

Korozyon Test Çözeltisi: %3,5 NaCl çözeltisi kullanılmıştır.

Çalışma Elektrotları:

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

Referans Elektrot : Gümüş- gümüş klorür elektrot (Ag, AgCl/KCl, 3 M)

Karşı Elektrot : Platin

Su banyosu (Nüve): Çözeltilerin sıcaklıklarının ayarlanmasında kullanılmıştır.

Termostat/Kriyostat (Lab. Compaion RW1025G): Çözeltilerin sıcaklıklarının ayarlanmasında kullanılmıştır.

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

Etüv (Nüve): Elektrotların kurutulmasında kullanılmıştır.

Desikatör: Elektrotların muhafaza edilmesi için kullanılmıştır.

Manyetik Karıştırıcı: Çözeltileri karıştırmak için kullanılmıştır.

Mekanik Parlatici (Imro Propol-VTD): Elektrotların yüzeylerinin parlatılmasında kullanılmıştır.

Elektrokimyasal Cam Hücre: Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılmıştır.

Cam Hücre: SAM filmlerin hazırlanmasında kullanılmıştır. SAM filmlerin oluşturulabilmesi için gerekli atmosfere kapalı ortamı oluşturmak için özel olarak tasarlanmıştır.

Ultrasonik Banyo (Elma S60H Elmasonic): Bakır elektrotun yüzeyinin temizlenmesi ve Rh'nin çözülmesi için kullanılmıştır.

Kronometre: Süreyi ölçmek için kullanılmıştır.

Potansiyostat-Galvanostat (CHI 660D ve CHI 6096E): Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) (JEOL 6510): Elektrotların yüzeylerinin incelenmesinde kullanılmıştır.

Enerji Dağılımlı X-Ray Spektroskopisi (EDX) (JEOL 6510): Bakır elektrotların yüzeylerinin elementel analizlerinde ve filmlerin metal yüzeyindeki dağılımının belirlenmesinde kullanılmıştır (EDX-haritalama).

Atomik Kuvvet Mikroskopu (Nanoteknoloji Park System XE-100): Elektrotların yüzey yapılarının ve porozitelerinin incelenmesinde kullanılmıştır.

D.C. Doğru Akım Kaynağı (GW INSTRUK): Platin elektrotların yüzeylerinin elektrokimyasal olarak temizlenmesinde kullanılmıştır.

Metal Testere: Bakır elektrotların kesilmesi için kullanılmıştır.

Analitik Terazisi (Denver Instrument S1-234): Kimyasalların tartılmasında kullanılmıştır.

Zımpara Kağıtları (Değişik gritlerde): Bakır elektrotların yüzeylerinin parlatılmasında kullanılmıştır.

Fotoğraf Makinesi: Elektrot yüzeyleri ve deney düzeneklerinin fotoğraflarının çekilmesinde kullanılmıştır.

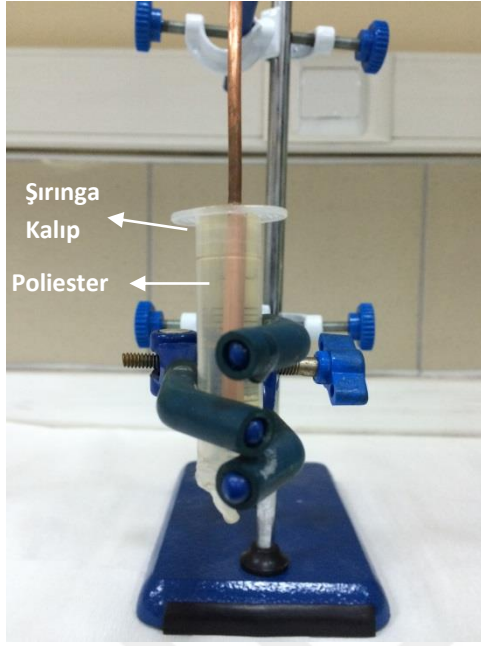
3.2. Yöntem

3.2.1. Elektrotların Hazırlanması

3.2.1.1. Bakır elektrotlar

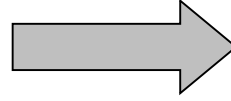
Bakır metali çalışma elektrotu olarak kullanılmıştır. Bakır elektrotlar, silindirik şekilde ve 3 mm çapındaki bakır çubuklardan yaklaşık 20 cm uzunluğunda kesilip sadece filmlerin oluşturulacağı ve ölçümlerin yapılacağı ucu açıkta kalacak şekilde poliester içerisine gömülerek hazırlanmıştır. Çalışma elektrotu olarak kullanılan bakırın çözelti ile temas eden yüzey alanı $0,0707 \text{ cm}^2$ 'dir (Şekil 3.1).

Elektrotların çözelti ile temas eden açık yüzeyleri deneylerden önce mekanik parlaticıda 320 - 2000 gritlik zımpara kağıtları ile parlatılmıştır. Hazırlanan elektrotlar, korozyon testlerinde doğrudan kullanılmıştır. SAM ve inhibitör filmlerinin oluşturulmasında kullanılan elektrotun yüzeyi parlatıldıktan sonra saf su ile yıkanmış, 7 N HNO_3 çözeltisinde karıştırılarak 10 s bekletilmiş ve yüzeyindeki oksitler temizlenerek çözülmüştür. Bu prosedür ile moleküllerin yüzeye daha iyi tutunduğu gözlenmiştir. Sonrasında, elektrot yüzeyi tekrar saf su ile yıkanarak kurutulmuş, mutlak etanol ile yıkanmış ve mutlak etanol içerisinde 3 - 4 dakika ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Böylece parlatmadan sonra veya asit ile kimyasal çözülmeden sonra yüzeyde kalan metal partikülleri yüzeyden uzaklaştırılmış ve film için uygun, temiz bir yüzey elde edilmiştir. Ultrasonik banyodan çıkarılan elektrotun yüzeyi tekrar mutlak etanol ile yıkanmış, kurutulmuş ve zaman kaybetmeden yarım saat öncesinden azot gazı geçirilmiş film oluşum çözeltilerine/korozyon test çözeltisine daldırılmıştır.



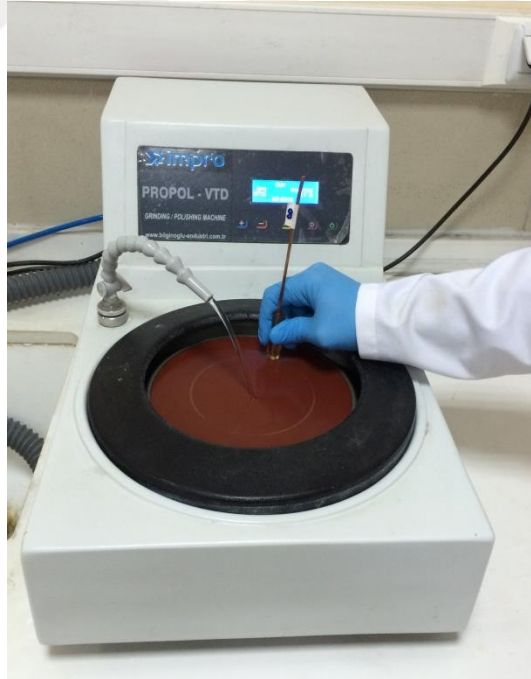
Cu çubuk, şırınga kalıp içerisine dik olarak yerleştirilmiş ve içerisine yaklaşık 5 cm yüksekliğe kadar poliester dökülmüştür. 2 saat sonunda poliester donduktan sonra elektrot kalıp içerisinden çıkarılarak çalışma elektrotu hazırlanmıştır.

Poliester



Elektrotların yüzeyi mekanik parlaticıda zımpara kağıtları ile parlatılmıştır

Elektrotun çalışma yüzeyi
(Toplam yüzey alanı
0,0707 cm²)



Şekil 3.1. Bakır elektrotların hazırlanması (115M613 No'lu TÜBİTAK Projesi 2018)



Şekil 3.2. Karakterizasyon ölçümlerinde kullanılan bakır numuneler (115M613 No'lu TÜBİTAK Projesi 2018)

SEM, EDX ve AFM ölçümlerinde kullanılmak üzere 3 mm çaplı bakır çubuktan yaklaşık 1 cm uzunluğunda kesilen örnekler sadece ölçüm yapılan ucu açık kalacak şekilde poliester (Şekil 3.2) içerisine gömülerek hazırlanmıştır. Bu şekilde hazırlanmış elektrotlar her defasında aynı yüzey alanına sahip olacağından tekrar tekrar parlatılarak kullanılmıştır. Film oluşturulmadan önce bakır numunelerin yüzeyi, Bölüm 3.2.1'de detaylı bir şekilde verilen prosedüre göre temizlenmiştir.

3.2.1.2. Platin Elektrot

Elektrokimyasal ölçümlerde karşı elektrot olarak Pt (% 99,999 saflıkta) kullanılmıştır. Platin elektrotlar ölçümlerden önce 1:1 HNO₃:H₂O çözeltisinde bir süre bekletilmiş ve saf su ile yıkanmıştır. Daha sonra 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde hidrojen gazının çıktığı uygun bir katodik sabit potansiyel veya akım uygulanarak elektrokimyasal olarak temizlenmiştir. Pt yüzeyinin temiz olduğundan emin olmak için Pt'in 1,0 KOH çözeltisindeki standart dönüşümlü voltamogramı alınarak kontrol edilmiştir. Proje süresince bu işlem kontrol amaçlı tekrarlanmıştır.

3.2.1.3. Referans Elektrot

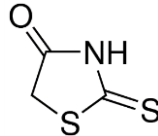
Bu çalışmada referans elektrot olarak Ag/AgCl (3,0 M KCl) kullanılmıştır. Bütün potansiyeller bu elektrota karşı verilmiştir. Referans elektrotlar satın alınmıştır. Referans elektrotların çözeltisi zamanla kirlenebileceğinden veya içerisindeki çözelti derişimi değişebileceğinden potansiyelinde değişmeler olabilmektedir. Bu nedenle belirli periyotlarla çözeltisi dökülmüş, içi iyice yıkanmış ve yeni hazırlanmış 3,0 M KCl

çözeltisi ile tekrar doldurulmuştur. Çözeltisi doldurulduktan sonra elektrot potansiyeli, deneylerde kullanılmamış ve referans amaçlı kullanılan (potansiyelin sabit olduğu varsayılan) başka bir Ag/AgCl referans elektrot ile kıyaslanarak aynı potansiyel elde edildiği tespit edilmiştir. 3,0 M KCl çözeltisi hesaplanan miktarda analitik saflıkta KCl yaklaşık 90 mL ultra-saf suda çözülmüş ve bir süre kaynatılmıştır. Soğutulduktan sonra 100 mL'lik bir balonjojede başka bir yerde kaynatılıp soğutulmuş saf su ile 100 mL'ye tamamlanarak hazırlanmıştır.

3.2.2. Çözeltilerin Hazırlanması

3.2.2.1. Korozyon Test Çözeltisi

Korozyon deneyleri %3,5 NaCl ve değişik derişimlerde (10,0; 5,0; 1,0; 0,5; 0,1 m M) Rh içeren %3,5 NaCl çözeltilerinde gerçekleştirilmiştir. Test çözeltileri yüksek saflıktaki Rh'nin uygun miktarının tartılarak (Merc) destile suda çözülmesi ile hazırlanmıştır. Bu amaçla öncelikle 10 mM stok çözeltisi hazırlanmış, diğer derişimler stok çözeltilerin destile su ile seyreltilmesi ile hazırlanmıştır. Ölçümler esnasında çözeltilerin sıcaklığı termostat ile sabit tutulmuştur. Kullanılan inhibitörün kimyasal yapısı Şekil 3.3'te verilmiştir.



Şekil.3.3. Rodaninin kimyasal yapısı

3.2.2.2. Rh-SAM Filmleri Hazırlama Çözeltileri

SAM filmleri 10 mM Rh'nin ultra saf suda hazırlanan çözeltisinde hazırlanmıştır. Çözeltiler Rh uygun miktarda tartıldıktan sonra çözücü ile istenilen hacme seyreltilerek hazırlanmıştır.

Filmler oksijeni uzaklaştırılmış ortamda azot atmosferinde hazırlanmıştır.

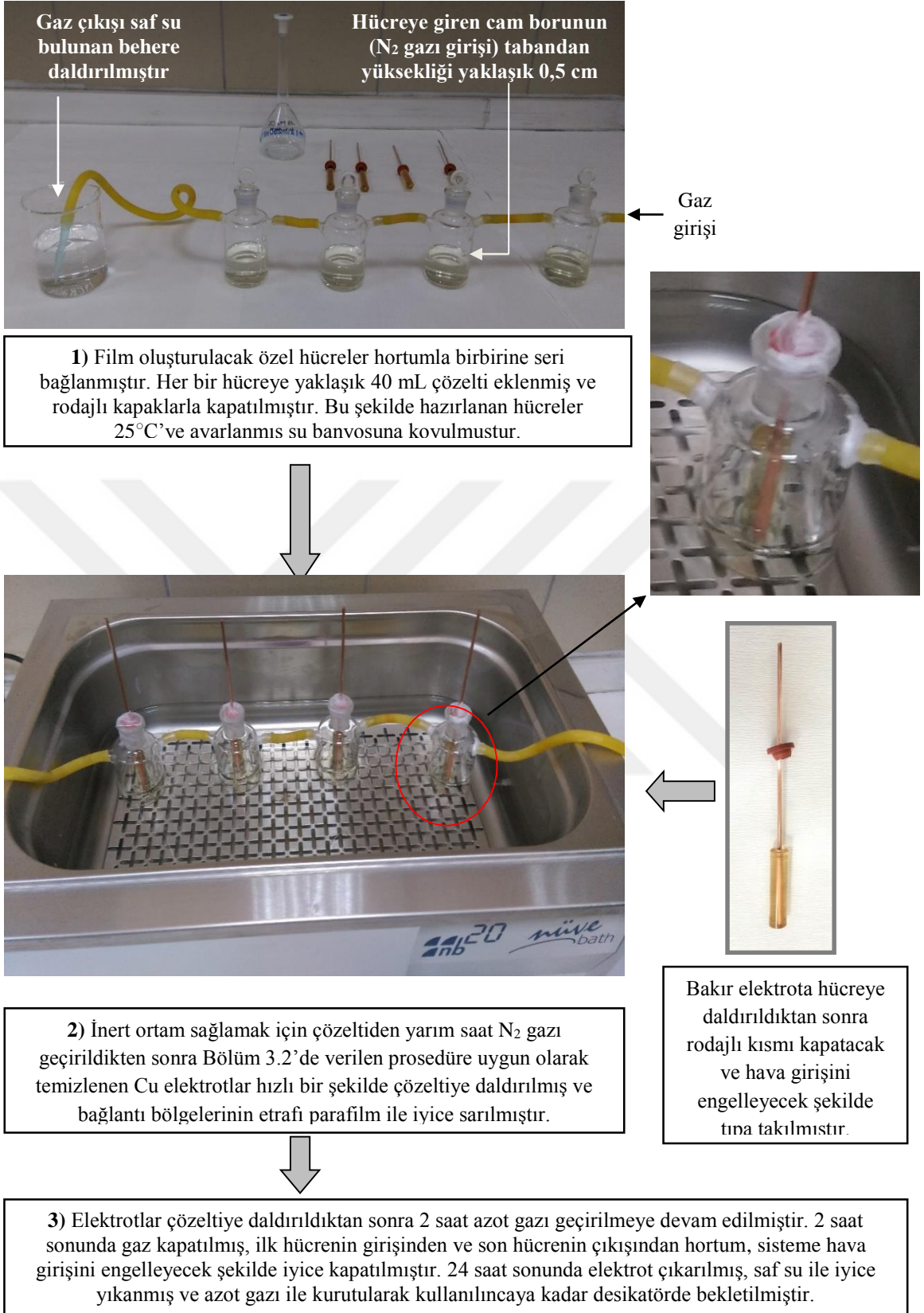
3.2.3. Bakır Yüzeyinde Rh-SAM Filmlerin Oluşturulması

Metal yüzeyinde kaliteli SAM filmlerin oluşturulmasının birinci ve en önemli aşamalardan bir tanesi metal yüzeyinin uygun bir şekilde hazırlanmasıdır. Bakır yüzeyinde oksit oluşması durumunda, filmler yoğun ve sıkı bir şekilde oluşturulamamakta ve zamanla kararlılıkları arzu edilen düzeyde olamamaktadır (Mekhalif vd., 2008; Carbonella vd., 2004; Sung vd., 2000). Bu durum, SAM filmlerin uygulamalarında arzu edilmeyen sonuçlar doğurmaktadır (Örneğin korozyon uygulamalarında direnç azalmaktadır). Bu nedenle bakır yüzeyi yukarıda detaylı bir şekilde verildiği gibi temizlenmiş ve zaman kaybetmeden hızlıca film oluşturulacak çözeltiye (10 mM Rh içeren saf su) daldırılmıştır (Pan vd., 2013; Quan vd., 2001). Film oluşumları bu amaç için özel olarak hazırlanan kapalı hücrelerde yapılmıştır. Metal yüzeyinde oksit oluşumunu önlemek amacı ile bakır daldırılmadan yarım saat öncesinden başlayarak ve daldırmadan 2 saat sonrasına kadar çözeltiden azot gazı geçirilerek inert bir ortam oluşturulmuştur. Bakır yüzeyinde film hazırlanması aşağıda özetlenmiştir. Film oluşumları su banyosu içerisine yerleştirilmiş hücrelerde 25°C'de yapılmıştır.

Rh-SAM-modifiye edilmiş elektrotların yüzeyleri hücreden çıkartıldıktan hemen sonra hazırlandıkları çözücü ile iyice yıkanmış ve hemen azot gazı ile kurutulmuştur. Film kaplanmış elektrotlar ölçüm yapılıncaya kadar desikatörde muhafaza edilmiştir.

3.2.4. Elektrot Yüzeylerinin Karakterizasyonu

Cu elektrotlar belirli bir süre inhibitörlü ve inhibitörsüz NaCl çözeltilerinde bekletildikten sonra ve ayrıca Rh-SAM modifiye yüzeylerinin yapısı SEM-EDX ve AFM ile incelenmiştir. Metalin yüzey bileşimi SEM cihazı ile kombine EDX cihazı ile belirlenmiştir. Ayrıca inhibitör moleküllerinin yapısında bulunan adsorpsiyon aktif merkezleri oldukları bilinen bazı atomların metal yüzeyindeki dağılımları EDX-haritalama yöntemi ile incelenmiştir. Elde edilen verilerden inhibitör filminin yüzeydeki dağılımı hakkında bilgi edinilmiştir.



Şekil 3.4. Film hazırlanması aşamalarının şematik gösterimi

3.2.5. Elektrokimyasal Ölçümler

Bakırın korozyon davranışı deniz suyunu temsilen %3,5 NaCl çözeltisinde 25°C'de elektrokimyasal teknikler ile incelenmiştir. Elektrokimyasal ölçümlerde üç elektrot tekniği kullanılmıştır (Çalışma elektrotu olarak bakır, referans elektrot olarak Ag/AgCl (3 M KCl) ve karşı elektrot olarak Pt).

Elektrot potansiyeli dengeye geldikten sonra EIS ölçümleri açık devre potansiyelinde 100 kHz frekanstan başlayarak 5 mV genlik ile yapılmıştır. EIS ölçümleri bitir bitmez aynı sitemde LPR ölçümleri yapılmıştır. Lineer polarizasyon direnci belirleme ölçümleri açık devre potansiyelinden 10 mV daha negatif potansiyelden başlanarak +10 mV daha pozitif potansiyele kadar 1 mV s⁻¹ tarama hızı ile yapılmıştır. Elde edilen akım-potansiyel eğrilerin eğiminden polarizasyon dirençleri (R_p) hesaplanmıştır. LPR ölçümleri bitir bitmez aynı sitemde polarizasyon ölçümleri yapılmıştır. Ölçümler açık devre potansiyelinden itibaren anodik veya katodik potansiyellere doğru 1 mV s⁻¹ tarama hızı ile yapılmıştır (anodik ve katodik eğriler ayrı ayrı alınmıştır). Bakır elektrotun inhibitör içermeyen ve içeren %3,5 NaCl çözeltilerinde açık devre potansiyeli dengeye geldikten sonra (1 saat) bakırın aktif olarak çözüldüğü 0,1 V potansiyel 1 saat boyunca sisteme uygulanmış ve geçen akım grafiğe geçirilmiştir. Bakır elektrotun inhibitör içermeyen ve içeren %3,5 NaCl çözeltilerinde açık devre potansiyeli dengeye geldikten sonra (1 saat) hidrojen ve oksijen gazı çıkış potansiyelleri aralığında 10 mV s⁻¹ tarama hızı ile CV ölçümleri yapılmıştır.

İnhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlarda yapılan ölçümler, koruma tekniklerinin kıyaslanması için Rh-SAM modifiye elektrotlar için de tekrarlanmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

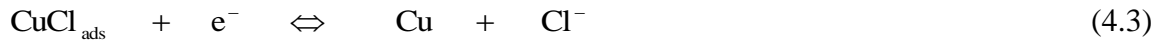
4.1. Yarı Logartimik Akım-Potansiyel Eğrileri

4.1.1. Bakırın Yarı Logartimik Akım-Potansiyel Eğrileri

Klorür içeren ortamlarda, bakırın anodik çözünmesi, Cu'nun, Cu(I)'e ve daha sonra çözünür Cu(II)'ye oksidasyonu gerçekleşmektedir (Sherif vd 2006; Antonijevic vd 2009; Zhang vd 2009). Klorür çözeltisi içerisinde Cu'nun anodik çözünmesine ait mekanizma aşağıda eşitlik 4.1 ve 4.2'de verilmektedir (Liao vd 2011).



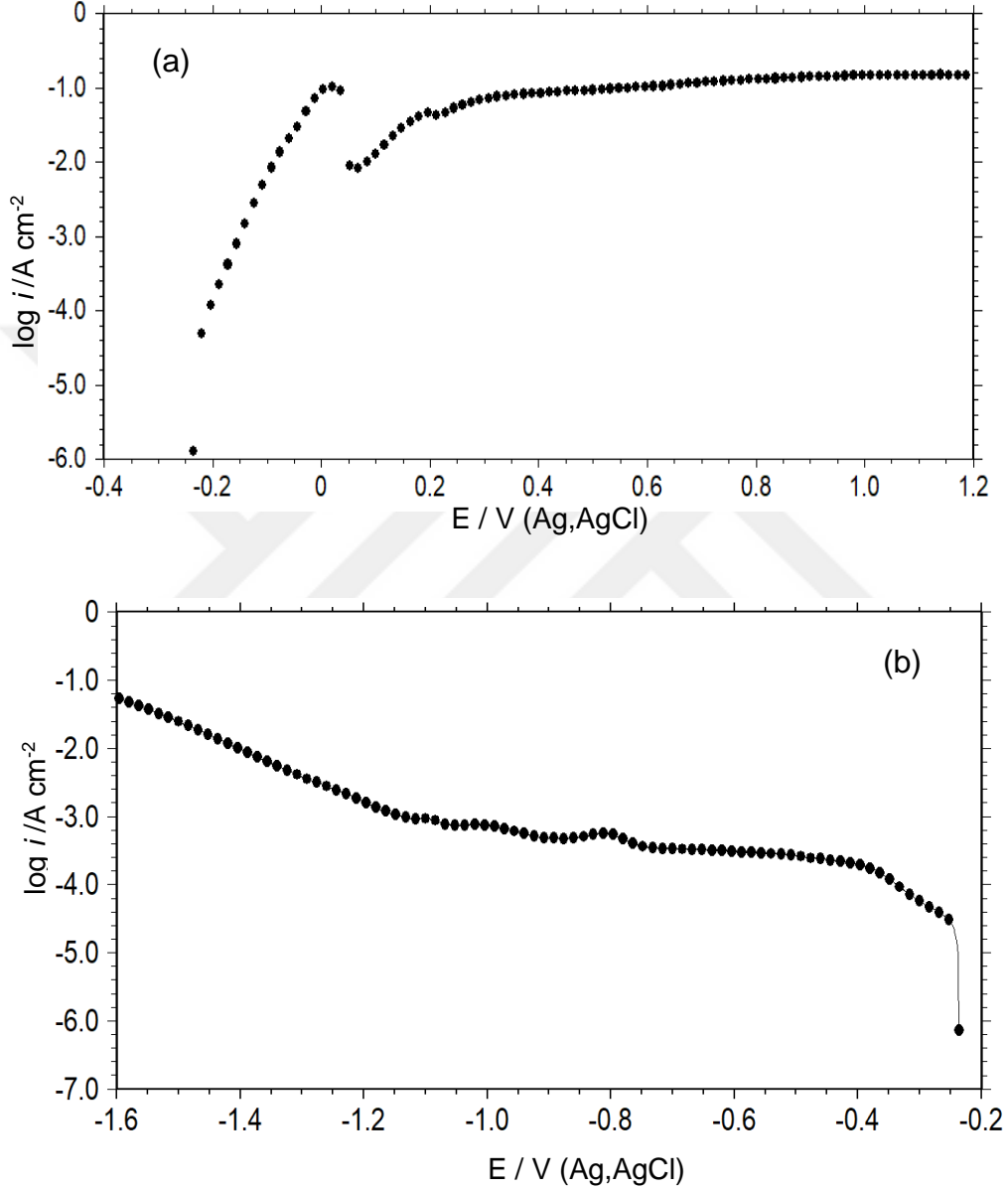
Eşitliklerden görüleceği gibi, CuCl_2^- kompleksi daha sonra çözünür Cu(II), bakır oksit veya hidrosiklorüre yükseltgenmektedir. Ters yönde tarama yapılması durumunda, bakır yüzeyinde adsorplanmış CuCl ürünü metalik bakıra kısmen indirgenmektedir (Eşitlik 4.3).



Cu elektrodun %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat sonundaki elektrokimyasal davranışları, anodik ve katodik yarı logaritmik akım-potansiyel eğrilerinden (Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri, PPE) yararlanılarak elde edilmiştir (Şekil 4.1a ve b).

Cu elektrotun %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat sonunda ölçülen E_{ocp} değeri -0,236 V'tur. Açık devre potansiyelinden (E_{ocp}) daha anodik potansiyellere doğru potansiyelin artırılması ile birlikte (Şekil 4.1a) anodik akımın hızlı bir şekilde arttığı görülmektedir.

Akımdaki artış bakırın hızla çözünmesinden ($\text{Cu}/\text{Cu(I)}$ dönüşümü) kaynaklanmaktadır. Bu bölgedeki oldukça geniş bir alanda E - $\log i$ değişimi doğrusal olup Tafel davranışı gösterdiği açık bir şekilde görülmektedir. Doğrusal değişim bakırın çözünmesinin aktivasyon kontrollü olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.1. Cu'nun %3,5 NaCl çözeltilerinde 1 saat sonunda elde edilen anodik (a) ve katodik (b) potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

Potansiyelin daha da arttırılması ile yaklaşık 0,02 V'ta bir pik oluşmaktadır Bu pikin akım yoğunluğu 103,1 mA cm⁻² olarak ölçülmüştür. Bu potansiyelden itibaren oluşan düşük çözünürlüklü CuCl 'ün yüzeyi kapatmasından dolayı akım tekrar azalmıştır. Ancak potansiyeli arttırıldığında CuCl_2^- oluşumu ile birlikte akım tekrar artarak yaklaşık +0,2 V

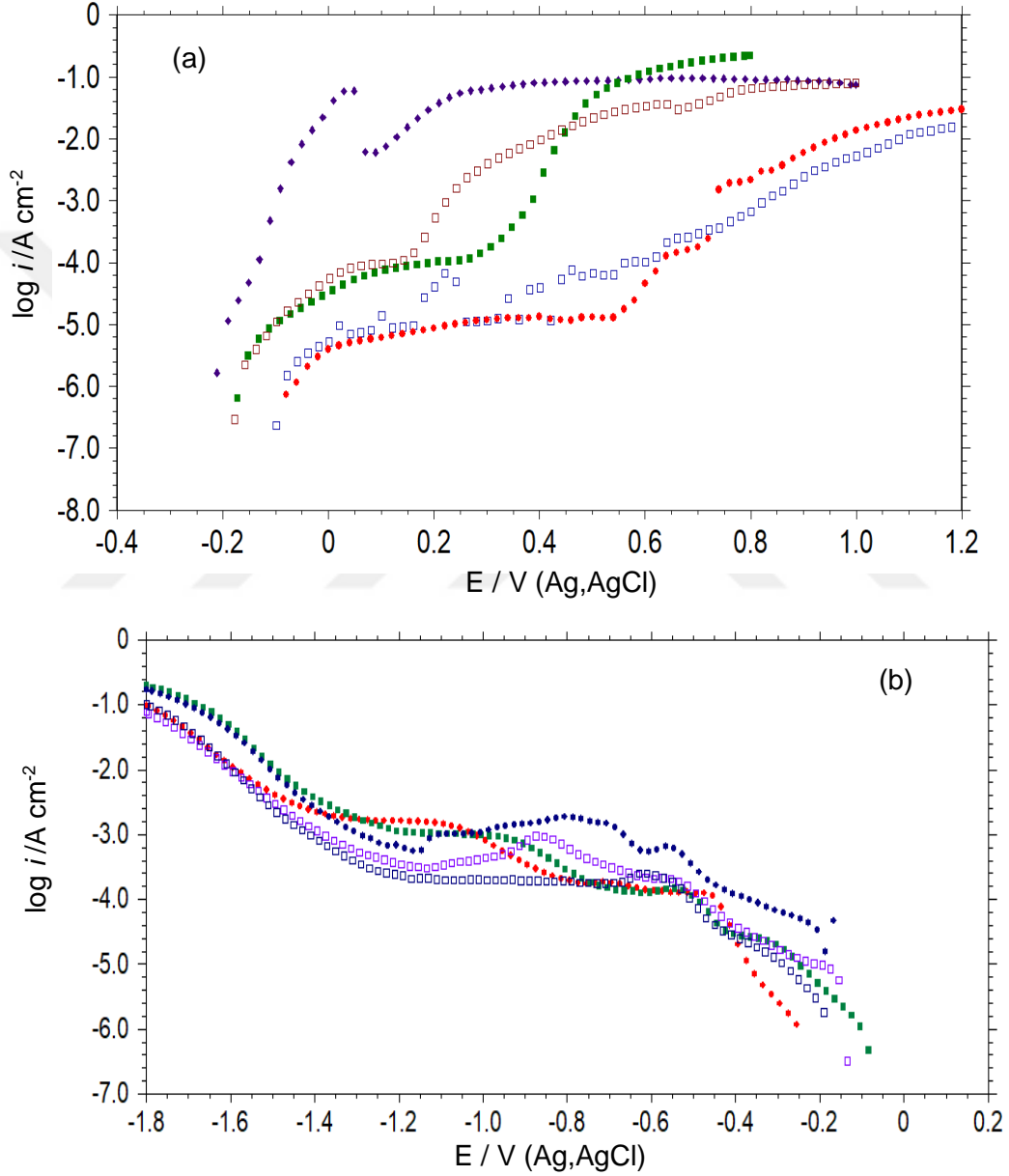
dolayında ikinci bir pik vermiştir. Bu pikin akım yoğunluğu $45,97 \text{ mA cm}^{-2}$ 'dir. Bu potansiyelden itibaren Cu(II) oluşumu ile birlikte akım tekrar artmıştır.

Cu elektrotun %3,5 NaCl çözeltilerinde 1 saat sonunda elde edilen katodik yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.1b'de verilmiştir. Bakır elektrotun potansiyelinin açık devre potansiyelinden itibaren itibaren daha katodik potansiyellere doğru artırılması ile gözlenen akım artışı çözelti içerisindeki çözünmüş oksijen moleküllerinin indirgenmesinden kaynaklanmaktadır. Bu bölgede her ne kadar belirli bir potansiyel aralığında $E\text{-log}i$ değişimi doğrusal olsa da tam olarak Tafel davranışı gözlenmemiştir (Teorik olarak açık devre potansiyelinden 50 mV aşırı gerilimden itibaren akımın 10 kat arttığı bölgede doğrusallığın gözlenmesi). Dolayısı ile bakır katodik bölgede oksijen gazı indirgenmesinin gerçekleştiği bölgede Tafel davranışı göstermemiştir. Bununla birlikte bu bölgede gözlenen doğrusal değişim, bakır yüzeyinde çözünmüş oksijenin indirgenmesinin aktivasyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Yaklaşık -0,40 V ile -1,175 V aralığında akım yoğunluğu hemen hemen sabit kalmıştır. Bu davranış, reaksiyonun bu potansiyel aralığında oksijen gazının çözünerek elektrot yüzeyine difüzyonu kontrolünde olduğunu göstermektedir. Yani reaksiyon hızı, oksijen moleküllerinin çözültide çözülmesi ve elektrot yüzeyine difüzyon hızına bağlıdır. -1,175 V'tan itibaren tekrar gözlenen akım yoğunluğu artışı elektrot yüzeyinde hidrojen gazının da oluşmaya başlamasından kaynaklanmaktadır (Solmaz ve Demir 2016).

4.1.2. İnhibitör İçeren Ortamda Bakırın Yarı Logartimik Akım-Potansiyel Eğrileri

Farklı derişimlerde (0,1 mM - 10 mM) Rh içeren %3,5 NaCl çözeltilerinde 1 saat sonunda elde edilen anodik ve katodik PPE eğrileri Şekil 4.2a ve b de verilmiştir. Şekil 4.2a'da verilen anodik yarı logaritmik akım potansiyel eğrileri, inhibitörsüz ortamda Cu'nun anodik yarı logaritmik akım potansiyel eğrileri ile kıyasladığımızda (Şekil 4.1) E_{ocp} değerlerinin daha pozitif potansiyellere kaydığı görülmektedir. Bu durum yüzeyde fiziksel bariyer etkisi gösteren bir filmin oluşumu ile açıklanabilir. Şekil 4.2a'da görüldüğü gibi artan derişimle birlikte çözelti ortamındaki Rh miktarı artmakta ve E_{ocp} değerleri daha da pozitif bölgelere kaymaktadır. Bu kayma, filmin daha da iyileşmesi ile açıklanabilir. İnhibitör içermeyen ortam ile kıyaslandığında akım yoğunluğunun inhibitörlü ortamda azalması inhibitör filminin koruyucu özelliğinden

kaynaklanmaktadır. Cu metali, korozif iyonların yüzeye ulaşabildiği kadar çözüneceği söylenebilir. Şekil 4.2a'da görüldüğü gibi artan derişimle Eşitlik 4.1 ve 4.2'de belirtilen piklerin şiddetlerinde azalma meydana gelmiştir. Bu azalma inhibitör filminin bakırın yükseltgenme reaksiyonlarını yavaşlattığının işaretidir. Bu yavaşlama, artan derişimle artmaktadır.



Şekil 4.2. Cu elektrodun farklı derişimlerde (10: ●, 5: ○, 1: ■, 0,5: ◆, 0,1: □) Rh içeren %3,5 NaCl çözeltilerde elde edilen anodik (a) ve katodik (b) yarı logaritmil akım – potansiyel eğrileri

Cu elektrodun farklı derişimlerde Rh içeren %3,5 NaCl çözeltisindeki katodik yarı logaritmik akım potansiyel eğrileri Şekil 4.2b'de verilmiştir. İnhibitör içermeyen ortam

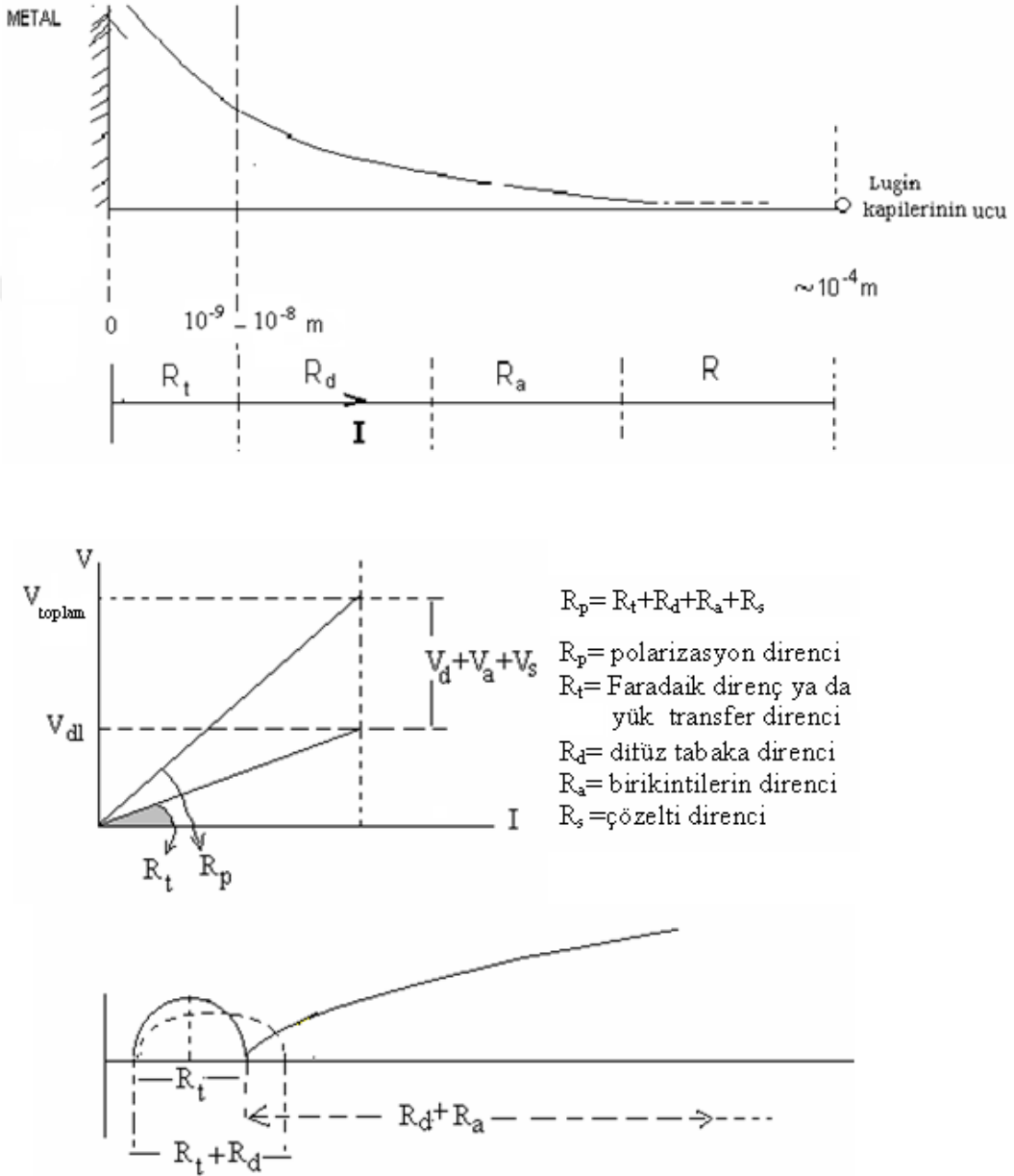
ile (Şekil 4.1b) kıyaslandığında Cu elektrotun potansiyelinin E_{ocp} 'den itibaren daha katodik potansiyellere doğru artması ile gözlenen akım artışı çözelti içerisindeki oksijen moleküllerinin indirgenmesinden kaynaklanmaktadır. Katodik yönlü taramada gözlemlenen doğrusal değişim, bakır yüzeyinde çözülmüş oksijenin indirgenmesinin aktivasyon kontrollü olduğunu göstermektedir. İnhibitör içermeyen ve farklı derişimlerde Rh içeren ortamlarda yaklaşık -0,40 V ile -1,175 V aralığında akım hemen hemen sabit kaldığı görülmektedir. Bu davranış, reaksiyonun bu potansiyel aralığında difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Yani reaksiyon hızı, oksijen moleküllerinin çözeltide çözülmesi ve elektrot yüzeyine difüzyon hızına bağlıdır. -1,175 V'tan itibaren tekrar gözlenen akım artışı elektrot yüzeyinde hidrojen gazının da oluşmaya başlamasından kaynaklanmaktadır (Solmaz ve Demir 2016). Ortama inhibitör ilave edilmesi ile bütün potansiyellerde akım yoğunluğu azalmıştır.

Şekil 4.2b'de görüldüğü gibi akım yoğunluğu artan derişim ile birlikte azalmaktadır. Bu durum ortamda bulunan madde miktarının artması ve daha fazla inhibitörün yüzeye tutunması ile açıklanabilir. Bu etki, filmin oksijen indirgenme ve hidrojen gazı oluşumu reaksiyonlarını yavaşlattığını göstermektedir. Hem oksijen indirgenme hem de hidrojen gazı oluşumu reaksiyonlarına karşılık gelen yarı logaritmik eğrilerin hemen hemen bir birine paralel olması, filmin bu iki reaksiyonun mekanizmasına etki etmediğini göstermektedir. Dolayısı ile Rh filminin yüzeyi kapatarak iyonların yüzeye difüzlenerak indirgenmesini yavaşlatarak etki ettiği söylenebilir. Yani, yüzey kapanabildiği ölçüde inhibisyon sağlanmaktadır (Solmaz ve Demir 2016).

4.2. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) tekniği, metal yüzeylerinin incelenmesinde özellikle korozyon çalışmalarında son dönemlerde oldukça yaygın kullanılmaktadır. Bu teknikte metale küçük genlikli alternatif akım (veya potansiyel) uygulanmakta ve metalin davranışları incelenmektedir. Doğrusal akım (veya potansiyel) uygulanmadığından yüzey polarize olmamakta ve bozulmamaktadır. Bu durum son derece avantajlar sağlamaktadır. Metal yüzeyine uygulanan küçük genlikli alternatif akım yüzey yapısını fazla değiştirmedığından metalin direnci ve yüzey yapısı ile ilgili daha doğru sonuçlar elde edilebilmektedir. Bu yöntem ile belirlenen direnç polarizasyon

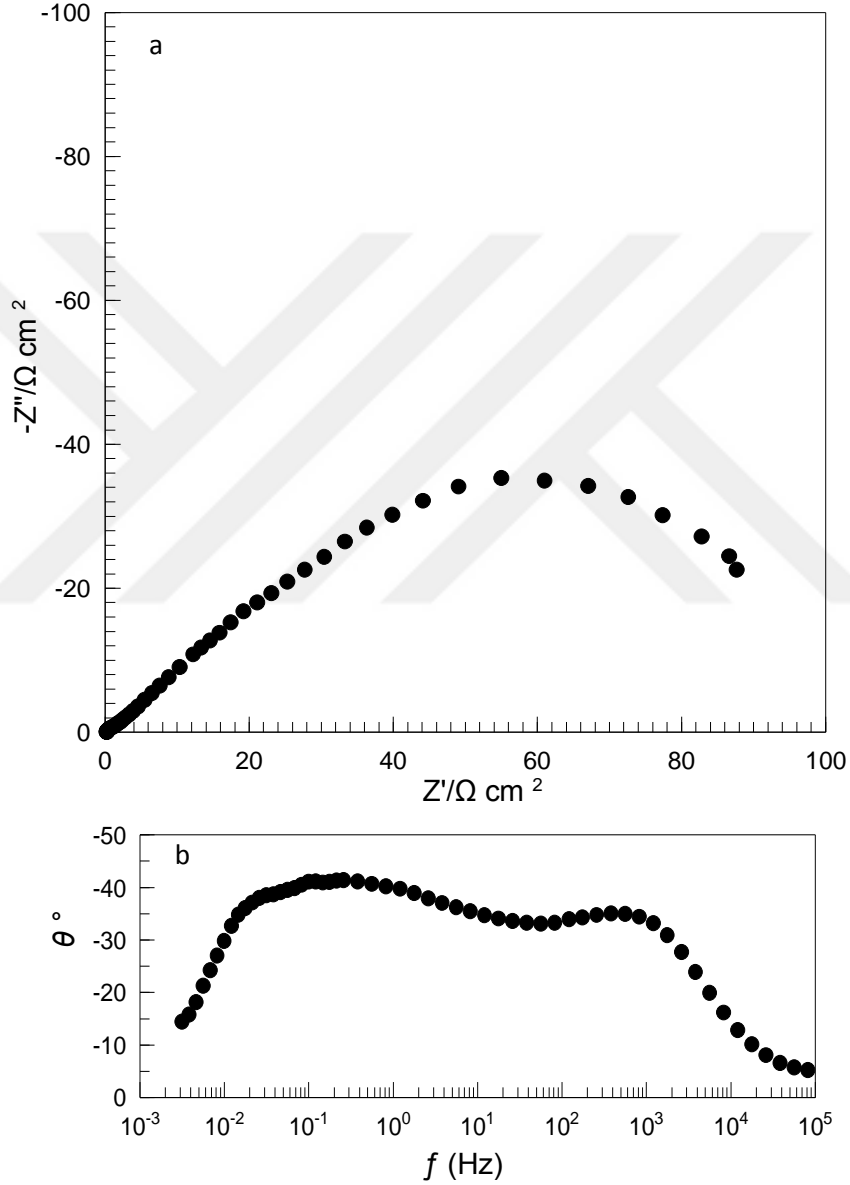
direnci olup, buna ilave olarak yük transfer direnci, yüzeydeki kaplama veya film direnci ve iyon difüzyonuna karşı gösterilen dirençler ile ilgili ayrıca bilgi edinilebilmektedir. Bu çalışmada elde edilen impedans eğrilerini açıklamak için Erbil tarafından ileri sürülen Şekil 4.3'te modellenen yarım-elips modeli kullanılmıştır (Erbil 1987, 1988, 2002).



Şekil 4.3. Erbil tarafından önerilen impedans eğrilerinin şematik yaklaşımı (Erbil 2002)

4.2.1. Bakırın %3,5 NaCl Çözeltisindeki Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi Ölçümleri

Cu elektrotun % 3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat sonunda elde edilen Nyquist ve faz açısı eğrileri Şekil 4.4a ve b'de verilmiştir. Nyquist eğrilerinin başlangıç ve bitiş noktalarının x eksenine ekstrapolasyonu (eğrinin çapı) polarizasyon direncini vermektedir.



Şekil 4.4. Cu elektrotun %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat sonunda elde edilen Nyquist (a) ve $\log f - \theta$ (b) eğrileri

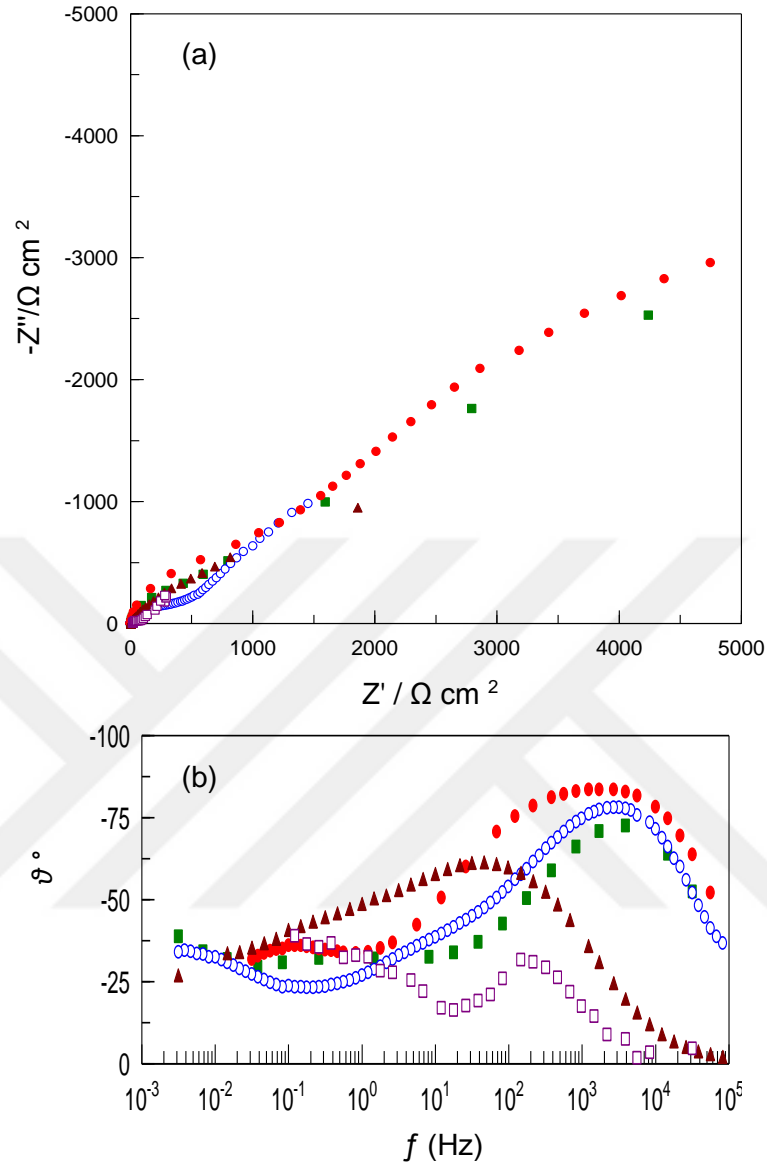
Şekil 4.4'ten görülebileceği gibi elde edilen grafiklerde Nyquist eğrisinde biri yüksek frekans bölgesinde doğrusal diğeri düşük frekans bölgesinde olmak üzere iki lup oluşmuştur. Aynı davranışlar Bode diyagramlarında da gözlenmiştir (Şekil 4.4b). Yüksek

frekans bölgesindeki birinci lup difüz tabaka direnci ve yük transfer direnci, ikinci lup ise bakır tyüzeyinde oluşan oksit/hidroksit filmi ve birikintilerin direncine karşılık gelmektedir. İkinci lupun tam olarak kapanmaması korozyon reaksiyonunun difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir.

4.2.2. Bakırın İnhibitör İçeren Ortamdaki Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi Ölçümleri

Farklı derişimlerde inhibitör içeren %3,5 NaCl çözeltilisinde elde edilen Nyquist ve faz açısı eğrileri Şekil 4.5a ve b'de verilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi tüm inhibitör derişimlerinde inhibitörlüsüz ortama benzer davranış göstermektedir. Şekil 4.5a ve b incelendiğinde, yüksek frekans bölgesinde bir yarım daire, düşük frekans bölgesinde ise lineer bir kısım oluşmaktadır.

Yüksek frekans bölgesinde bulunan yarım daire, yük transfer direnci ve difüz tabaka dirençleri toplamına, lineer kısım ise bakırın yüzeyde oluşan korozyon ürünlerinin oluşturduğu direnç ve yüzeydeki diğer birikintilerin toplam direncine karşılık gelmektedir. Şekilde görüldüğü gibi inhibitör derişimi artıkça yük transfer direnci artmaktadır. Bu durum, ortamda bulunan inhibitör moleküllerinin fazlaca olması ile açıklanabilir. İnhibitör molekülleri yüzeyde bir bariyer oluşturarak metalin korozif ortam ile etkileşimini azaltmaktadır.



Şekil 4.5. Bakır elektrodun farklı derişimlerde 10 mM: ● , 5 mM: ○, 1 mM ■, 0,5 mM: ▲ ve 0,1 mM □ Rh içeren %3,5 NaCl çözeltilerde elde edilen Nyquist (a) ve $\log f - \theta$ (b) eğrileri

4.3. Lineer Polarizasyon Direnci

Organik filmlerin korozyon dirençlerini belirlemek için kullanılan bir diğer önemli teknik lineer polarizasyon direncidir (LPR). LPR tekniğinde, hemen hemen doğrusal bir değişimin gözlemlendiği elektrotun açık devre potansiyeline çok yakın potansiyel aralığında düşük bir potansiyel tarama ile akım-potansiyel eğrileri elde edilir. Elde edilen akım-potansiyel eğrilerinin eğiminden polarizasyon dirençleri (R_p) hesaplanmıştır (Eşitlik 4.4).

$$R_p = \frac{SdE}{di} \quad (4.4)$$

Burada R_p , S , E ve i sırası ile elektrotun polarizasyon direnci, yüzey alanı sisteme uygulanan potansiyel ve sistemden geçen akımdır.

Belirlenen R_p değerlerinden SAM filmlerinin inhibisyon etkinliği (%IE) Eşitlik (4.5) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\%IE = \left(\frac{R_p' - R_p}{R_p'} \right) \times 100 \quad (4.5)$$

Burada R_p ve R_p' sırası ile inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlarda bakır elektrotun polarizasyon direncidir. LPR tekniğinde hesaplanan direnç sistemdeki bütün dirençlerin toplamıdır.

Cu elektrotun %3,5 NaCl çözeltisine 1 saat daldırıldıktan sonra elde edilen akım-potansiyel eğrilerinden belirlenen R_p değerleri Tablo 4.1 de verilmiştir.

Tablo 4.1. İnhibitör içermeyen ve değişik derişimlerde Rh içeren %3,5 NaCl çözeltilerinde LPR ölçümlerinden belirlenen R_p ve %IE değerleri

C_{Rh} (mM)	R_p (Ω cm ²)	%IE
Kaplanmamış Cu	188	
0,1	5441,20	%96,54
0,5	8149,15	%97,69
1	9383,36	%97,99
5	14626,30	%98,71
10	25962,10	%99,27

Tablo 4.1'de verilen veriler incelendiğinde derişimin artması ile direnç ve inhibisyon etkinliğinin arttığı görülmektedir. Etkinlikteki artışın derişimle artması, daha fazla inhibitör molekölünün yüzeye tutunması ve inhibitörün yüzeyi kapattığını göstermektedir.

4.4. Adsorpsiyon İzotermi

Organik inhibitörler genellikle metal yüzeylerine adsorplanarak koruyucu bir film oluşturmakta ve korozyonu önlemektedirler. Bu nedenle korozyon inhibitörlerinin adsorpsiyon mekanizmalarının bilinmesi son derece önemlidir. LPR ölçümlerinden değişik derişimlerde elde edilen verilerden Rh moleküllerinin bakır yüzeyine adsorpsiyonu için çeşitli adsorpsiyon izotermi denenmiş ve en iyi Langmuir izotermine uyduğu belirlenmiştir (Şekil 4.6). Langmuir izotermi aşağıdaki eşitlik ile verilmektedir.

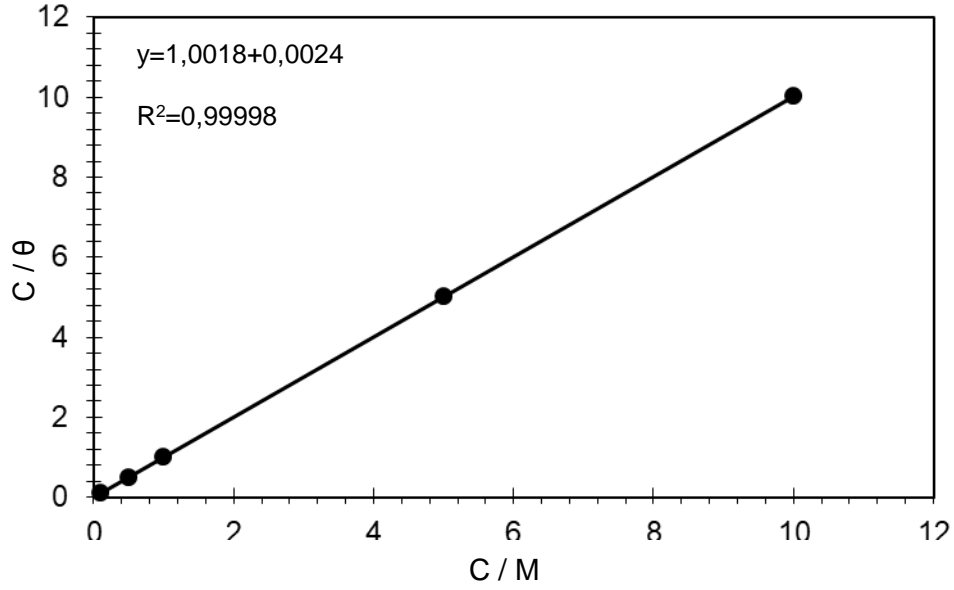
$$\frac{C_{(inh)}}{\theta} = \frac{1}{K_{(ads)}} + C_{(inh)} \quad (4.6)$$

Burada, C_{inh} inhibitör derişimi ve K_{ads} adsorpsiyon-desorpsiyon denge sabitidir. Adsorpsiyon standart enerjisi ile K_{ads} aşağıdaki eşitlik ile birbirlerine bağlıdır.

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln(55.5 K_{ads}) \quad (4.7)$$

Şekil 4.6'de verilen eğrinin R^2 değeri 1'e oldukça yakın olup Rh moleküllerinin NaCl çözeltisinden bakır yüzeyine adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uyduğunu göstermektedir. Buna göre, Rh molekülleri metal yüzeyinde tek tabakalı bir inhibitör filmi oluşturmakta ve metal yüzeyinde adsorplanmış inhibitör molekülleri arasındaki etkileşim ihmal edilmiştir. Elde edilen eğrinin eğimi 1'e yakın olup bu varsayımı desteklemektedir.

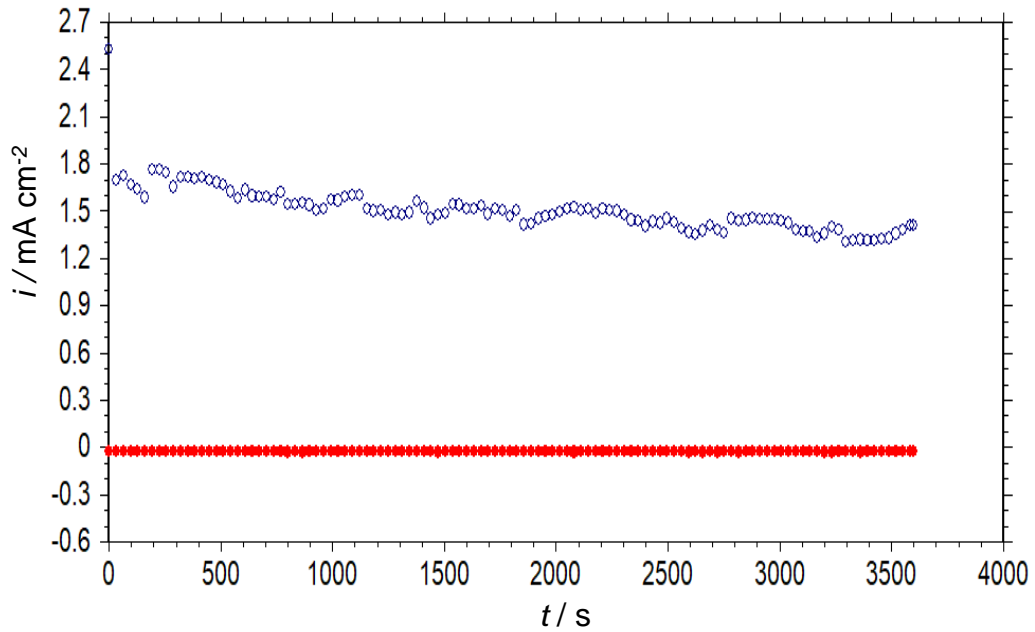
Şekil 4.6'de verilen adsorpsiyon izoterminden K_{ads} değeri $0,992 \text{ M}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. K_{ads} değerinin pozitif ve yüksek çıkması adsorpsiyonun son derece güçlü olduğunu göstermektedir. Eşitlik (4.7) yardımı ile ΔG°_{ads} değeri $-27,62 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. ΔG°_{ads} değerinin negatif olması adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Bütün organik moleküllerin metal yüzeylerine adsorpsiyonlarının kendiliğinden olduğu bilinmektedir. ΔG°_{ads} değerinin -40 kJ mol^{-1} den daha düşük olması adsorpsiyonun daha çok fiziksel etkileşimler ile gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 4.6. Rh'nin %3,5 çözeltisindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi

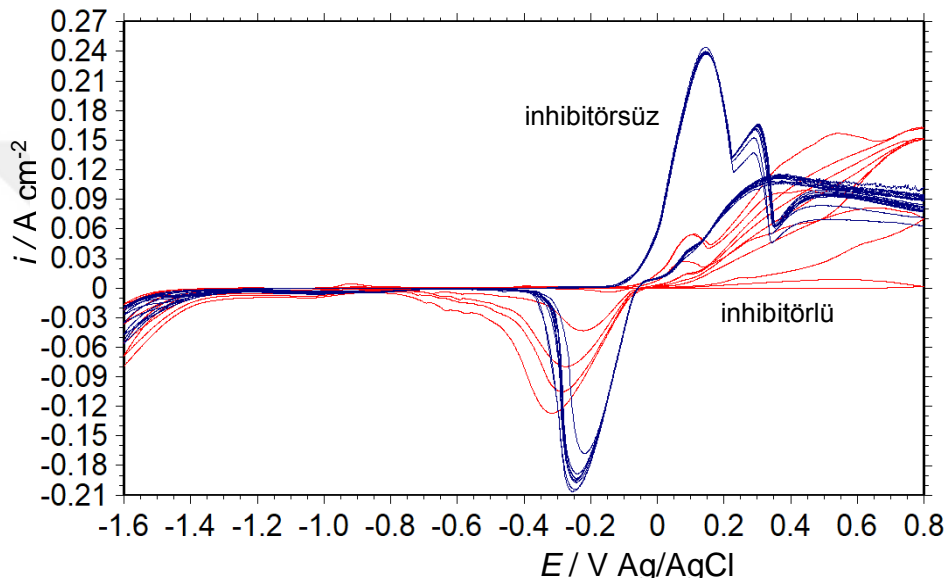
4.5. Elektrot Yüzeyindeki Filmin Kararlılığı

Bakır elektrotu yüzeyinde oluşan filmin kararlılığını belirlemek için en etkin derişim olan 10 mM da bakır yüzeyinde oluşan filmin kararlılığı dönüşümlü voltametri (CV) ve kronoamperometri (CA) teknikleri ile belirlenmiştir. Cu'nun inhibitörsüz ve 10 mM Rh içeren korozif ortamlarda -0,1 V (PPE eğrilerinden belirlenen ve bakırın çözünmesine karşılık gelen) potansiyelde elde edilen CA eğrileri Şekil 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.7. Bakırın inhibitör içermeyen (○) ve 10 mM Rh içeren (●) %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat sonunda -0,1 V'ta elde edilen CA eğrileri

Bakırın 10 mM Rh içeren ve içermeyen %3,5 NaCl çözeltisinde CA eğrilerinde anodik potansiyel uygulandığında, inhibitör içermeyen ortamda bakır elektrotta daha yüksek akım yoğunluğu olduğu görülmektedir. Akım yoğunluğu zamanla kararlı olmayıp sallantılar göstermektedir. Buna karşın, ortama inhibitör eklendiğinde akım yoğunlukları önemli ölçüde azalmış ve zamanla hemen hemen sabit kalmıştır. Bu veriler bakır yüzeyindeki Rh filminin elektrokimyasal olarak son derece kararlı olduğunu göstermektedir.



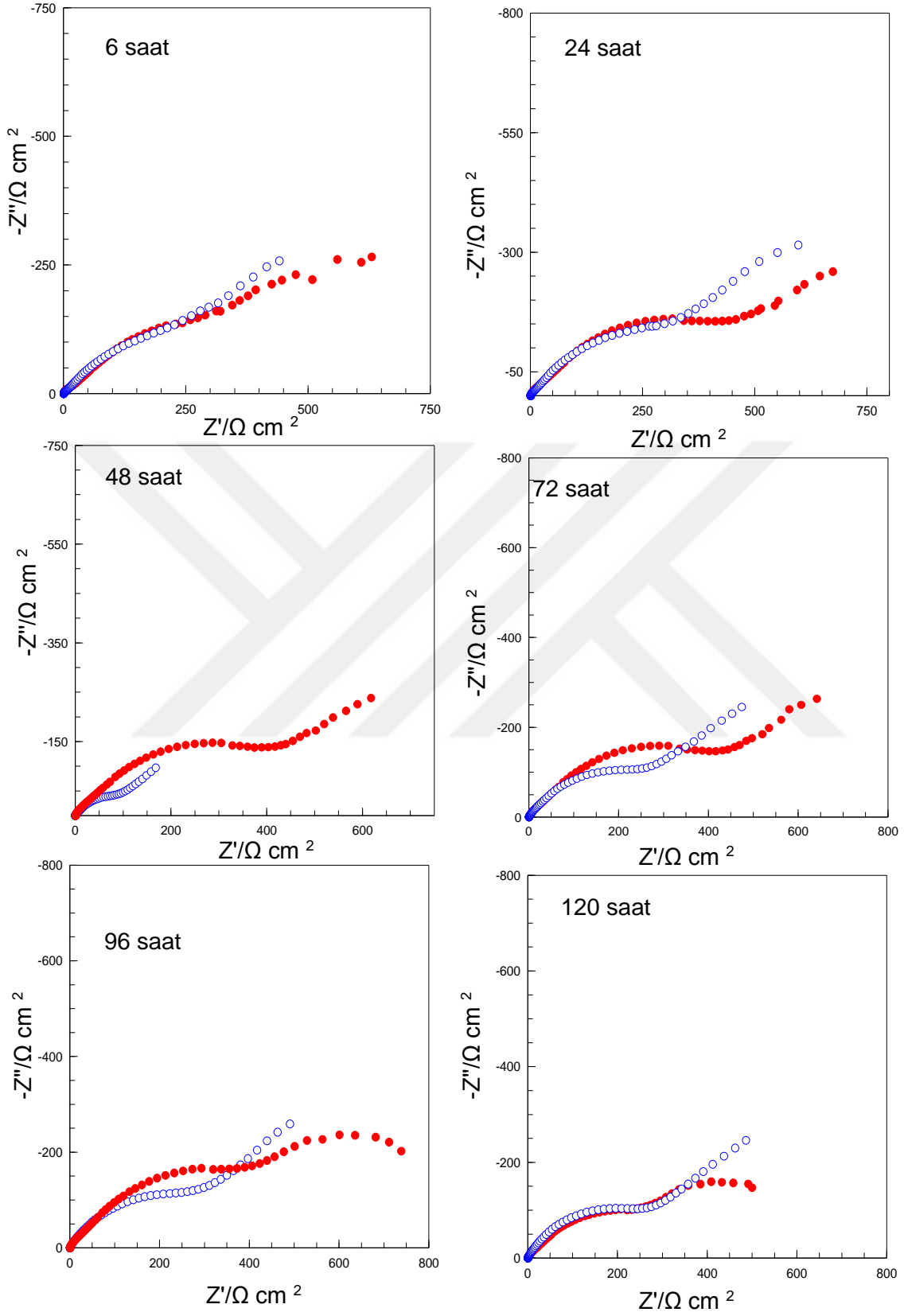
Şekil 4.8. Cu'nun inhibitör içermeyen ve 10 mM Rh içeren %3,5 NaCl çözeltilerinde 1 saat sonunda elde edilen CV eğrileri (Tarama hızı: 10 mV/s; Sweep segment: 10)

İnhibitör filminin elektrokimyasal dayanımı belirlemek için dönüşümlü voltametri (CV) tekniğinden de yararlanılmıştır. Karşılaştırmak amacı ile inhibitörsüz ortamda da benzer deneyler yapılmıştır. İnhibitörsüz ortamda bakır elektrotun CV eğrisinde (Şekil 4.9), 0,145 V ve 0,300 V (Ag/AgCl)'larda sırasıyla akım yoğunluğu değerleri 244,5 mA cm⁻² ve 137 mA cm⁻² olan iki oksidasyon pikleri oluşmuştur. Klorür içeren çözeltiler içinde bakır anodik çözünmesi, Cu'nun, Cu (I)'e ve daha sonra çözünür Cu(II)'ye oksidasyonu olarak literatürde belirtilmektedir (Sherif vd 2008; Antonijevic vd 2009; Zhang vd 2009). Geri dönüşte -0,240 V'ta 188,4 mA cm⁻² akım yoğunluklu indirgenme piki bakır iyonlarının metalik bakıra indirgenmesine karşılık gelmektedir. Anodik ve katodik akım yoğunluğu değerlerinin 10 mM Rh içeren ortamda son derece azaldığı görülmektedir. Bu sonuç, inhibitör filminin bakırın hem yükseltgenme hem de indirgenme tepkimesini

büyük ölçüde engellediğini ve metalin yüzeyini klorür iyonlarının saldırısına karşı etkili bir şekilde koruduğunu göstermektedir (Liao vd 2011).

4.6. Metal Yüzeyindeki Filmin Koruma Etkisinin Zamanla Değişimi

Cu elektrotlar için zamanla korozyon direncini ve elektrotun kararlılıklarını belirlenek için farklı zamanlarda (6 – 120 saat) Nyquist eğrileri alınmıştır. Cu elektrotun 10 mM Rh içeren ve içermeyen %3,5 NaCl çözeltisindeki Nyquist eğrileri Şekil 4.10'da verilmiştir. Elde edilen eğrilerden, inhibitör içermeyen ve 10 Mm Rh içeren %3,5 NaCl çözeltilerde Cu elektrotun korozyon dayanımının değiştiği görülmektedir. İnhibitör içermeyen ortamdaki Cu elektrotların Nyquist eğrilerinde, yüksek ve orta frekans bölgelerinde basık yarım daire düşük frekans bölgesinde ise doğrusal bir yapı olduğu görülmektedir. Basık yarım daire metalin çözünmesinden kaynaklanan yük transfer direnci ve yüzeyde bulunana bakırın korozyona uğraması ile yüzeyde oluşan filmden kaynaklanmaktadır. Düşük frekans bölgesindeki doğrusal kısım ise korozif iyonların ve korozyon ürünlerinin difüzyonuna karşılık gelmektedir. Bununla birlikte, farklı zamanlarda alınan 10 Mm Rh içeren %3,5 NaCl çözeltisinde Cu elektrotun Nyquist eğrileride benzer davranışlar göstermektedir. Eğriler incelendiğinde Rh içeren ortamda difüzyon direnci fazladır. Bu durum, inhibitörün yüzeyde bir film oluşturarak difüzyonu zorlaştırdığını göstermektedir. Bununla birlikte, 1 saat sonundaki daldırma süresinde elde edilen veriler ile kıyaslandığında Rh'nin zamanla yeterli koruma sağlayamadığı görülmektedir.

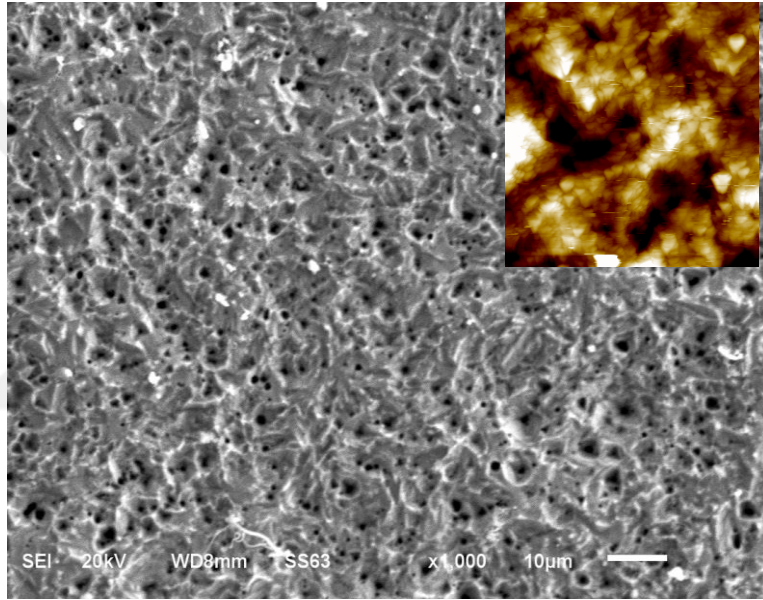


Şekil 4.9. Cu'nun 10 Mm Rh içeren (●) ve içermeyen (○) %3,5 NaCl çözeltisinde farklı zamanlarda (6 s – 120 saat) elde edilen Nyquist eğrileri

4.7. Elektrotların Karakterizasyonu

%3,5 NaCl çözeltisinde 24 saat daldırılmış elektrotların AFM ve SEM görüntüleri Şekil 4.10'da verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi, 24 saatin sonunda Cu yüzeyinde çukurcuklar oluşmuştur.

10 mM Rh içeren %3,5 NaCl çözeltisine 24 saat daldırılmış bakır elektrotun SEM görüntüleri Şekil 4.10'da verilmiştir. Şekil 4.10. incelendiğinde Rh içeren ortamda bir filmin oluştuğu görülebilmektedir



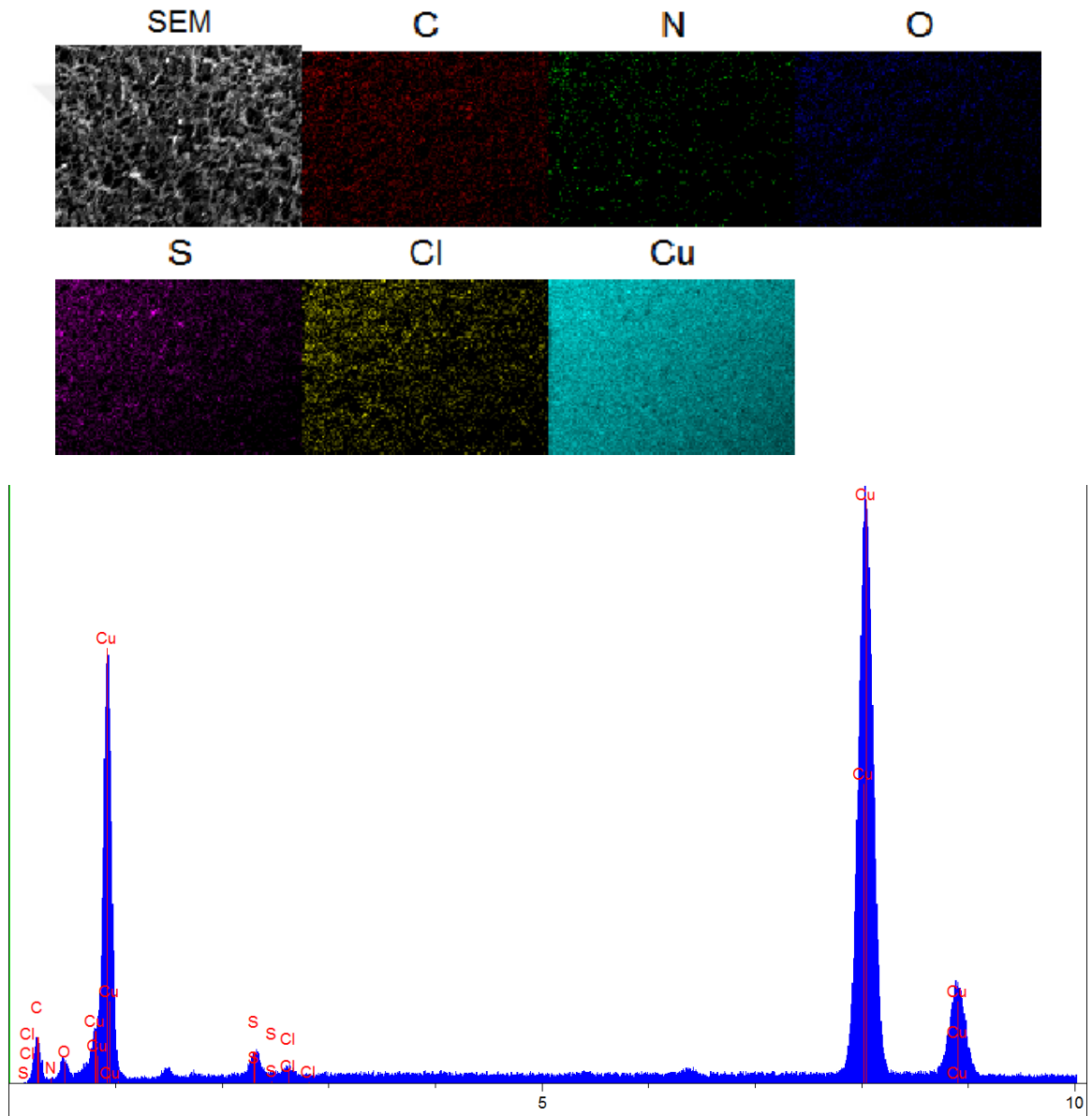
Şekil 4.10. Bakır elektrotun 10 mM Rh içeren %3,5 NaCl çözeltilerinde 24 saat sonunda alınmış SEM görüntüleri, 10 mM Rh içeren %3,5 NaCl çözeltisinde 24 saat sonunda alınmış 2D AFM görüntüsü

SEM analizlerine ilave olarak bakırın yüzey analizi AFM ile de yapılmıştır. Ancak, özellikle inhibitörsüz ortamda yüzeyin çok pürüzlü olması nedeni ile AFM görüntüleri sağlıklı alınamamıştır. SEM görüntüleri ile kıyaslamak için 10 mM Rh içeren %3,5 NaCl çözeltisinde 24 saat sonunda alınmış 2D boyutlu AFM görüntüsü Şekil 4.10'da verilmiştir. Elde edilen AFM görüntüsünün SEM görüntüsü ile son derece uyumlu olduğu ve yüzeyde bir Rh filmi oluştuğunu göstermektedir.

24 saat süresince %3,5 NaCl içerisinde bırakılan Cu elektrota ait EDX spektrumu ve bazı metallerin yüzeydeki dağılımları Şekil 4.11'de görülmektedir. Şekil 4.11. incelendiğinde,

24 saat sonunda elektrot yüzeyinde klor ve oksijen olduğu görülmektedir. Bu durum, yüzeyde meydana gelen korozyondan dolayı oluşan bakırın klorür ve oksit bileşiklerinden kaynaklanmaktadır.

24 saat süresince 10 mM Rh içeren %3,5 NaCl içerisinde bırakılan Cu elektrota ait EDX spektrumu ve bazı metallerin yüzeydeki dağılımları Şekil 4.11'de görülmektedir. Bu elektrotta yüzeyde C, N ve S elementlerinin gözlenmesi yüzeyde Rh filminin varlığını göstermektedir.



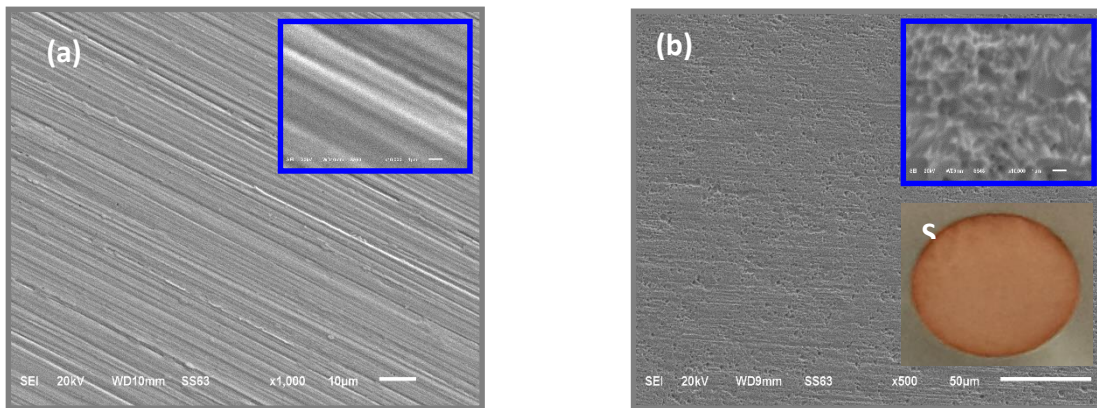
Şekil 4.11. 24 saat 10 mM Rh içeren %3,5 NaCl çözeltisi ile muamele edilmiş bakırın elektrotta C, N, O ve Cl elementlerinin yüzeydeki dağılımları (EDX-haritalama)

Yine aynı spektrtümde bulunan O ve Cl elementleri ise Rh filminin gözeneklerinde/kapanmayan bölgelerde oluşan bakırın oksit ve klorür tuzlarından kaynaklanmaktadır. Cl ve O miktarları bu elektrotta azalmış olup Rh filminin bakırın korozyonunu yavaşlattığını göstermektedir. C, N ve S elementlerinin yüzeyde homojen dağılmış olması, filmin yüzeyin tamamını kapattığını göstermektedir.

4.8. Rodaninin Kendi Kendine Biriken Tek Tabakalı Filmlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Korozyon İnhibisyon Uygulamaları

Rodaninin kendi kendine biriken tek tabakalı filmleri (Rh-SAM) Bulgular ve Tartışma bölümünde detaylandırıldığı gibi çözücü olarak saf su kullanıldığı koşullarda azot atmosferinde 10 mM Rh içeren çözeltide 24 saat bekletilerek hazırlanmıştır.

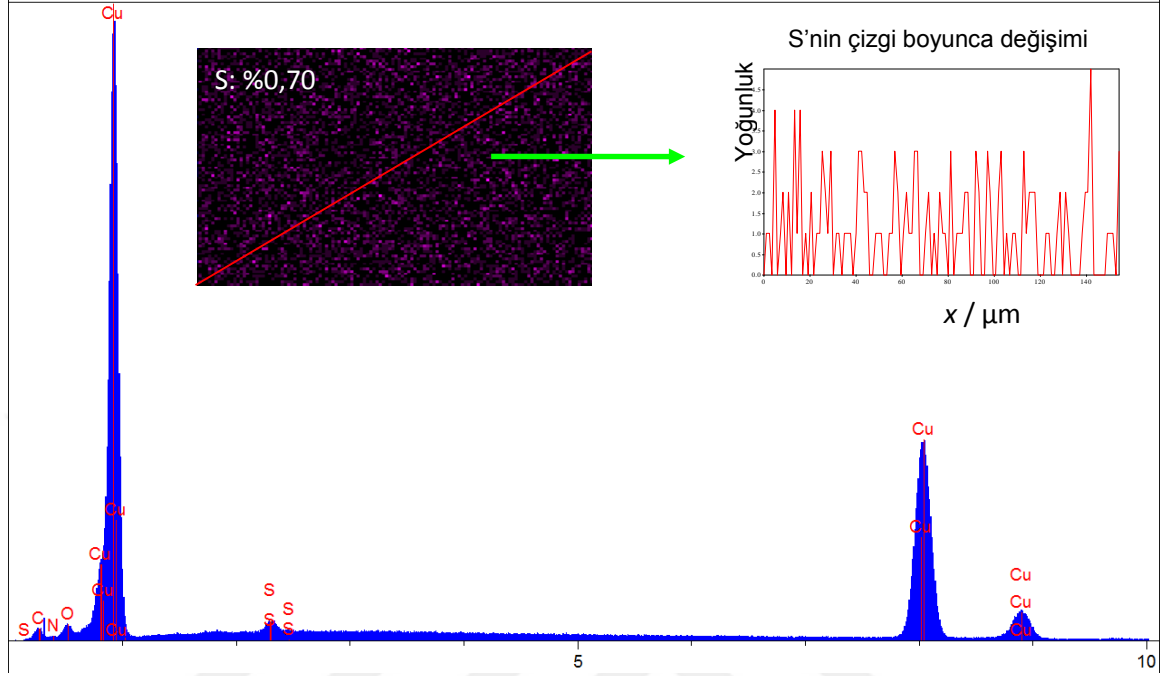
Kaplanmamış bakır ve 10 mM Rh içeren çözeltide 24 saat bekletildikten sonra oluşturulan filmin SEM görüntüleri Şekil 4.12’te verilmiştir. Parlatılmış ve kaplanmamış bakır yüzeyi ile kıyaslandığında, Rh içeren su çözeltisinde bekletilen bakır yüzeyinin net bir şekilde değiştiği, sıkı ve hemen hemen bütün yüzeyde homojen bir şekilde dağılan Rh-SAM filminin olduğu görülmektedir. Filmin rengi ve dağılımı yüzey fotoğrafından da görülebilmektedir (Şekil 4.12b).



Şekil 4.12. Kaplanmamış ve yüzeyi ince zımpara kağıdı ile parlatılmış bakır elektrotun (a) ve 10 mM Rh içeren su içerisinde 24 saat bekletilmiş bakır yüzeylerinin (b) 1000x ve 10 000x büyütmelerde alınmış SEM görüntüleri, Rh-SAM filmin yüzey fotoğrafı

Elde edilen film mekanik olarak oldukça sağlam olup yüzeyden kolaylıkla sökülebilmektedir. Filmler ancak neşter ile bakır yüzeyinden kazınabilmektedir.

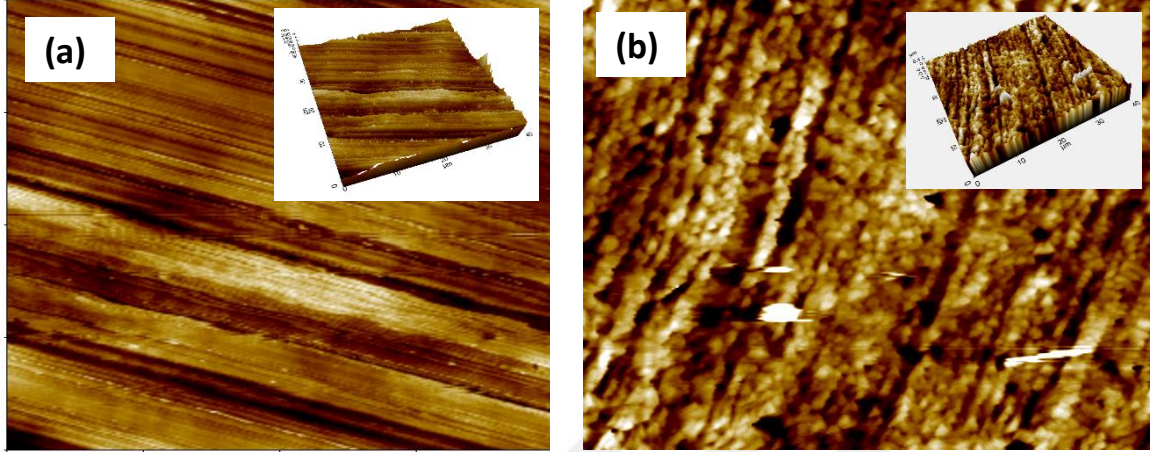
Yapışkanlık testleri izola bantı ve çok daha iyi bir yapışkan olan karbon bant ile yapılmış ve filmin büyük çoğunluğunda hiçbir şekilde yüzeyden ayrılmadığı görülmüştür.



Şekil 4.13. Çözücünün su olduğu 10,0 mM Rh içerisinde 24 saat bekletilmiş bakır yüzeyinin EDX spektrumu; S elementinin yüzeydeki dağılımı (EDX haritalama); S elementinin yüzeyde bir çizgi boyunca değişimi

EDX ölçümleri ile yüzey bileşimleri, C, N, O ve S elementlerin (Rh molekül yapısında bulunup satın alınan Cu'nun içeriğinde bulunmayan) yüzeydeki dağılımları (EDX haritalama), bu metallerin yüzeyde belirli bir çizgi boyunca değişimi belirlenmiştir. Fazla karışık olmaması açısından sadece Rh molekül yapısında 2 adet bulunan S elementinin EDX haritalama ve çizgisel değişimleri burada verilmiştir. 10,0 mM Rh içeren farklı çözücülerde 24 saat bekletilmiş bakır yüzeylerinin EDX spektrumları, S atomunun yüzeydeki dağılımı dolayısı ile filmin yüzeydeki dağılımı (EDX haritalama) ve yüzdesi ile S atomunun incelenen yüzeyde bir çizgi boyunca değişimi Şekil 4.13'te verilmiştir. Elde edilen spektrumda C, N, O ve S elementleri gözlenmiş olup bu çalışmada kullanılan saf bakırın kimyasal bileşiminde bu elementler bulunmadığından SEM görüntülerinde belirlenen filmlerin Rh-SAM filmi olduğunun kanıtıdır. EDX haritalama görüntüleri S elementinin (ve burada gösterilmeyen C, N ve O elementlerinin) dolayısı ile Rh-SAM filminin metal yüzeyinin tamamını kapattığı ve son derece homojen bir şekilde dağıldığı

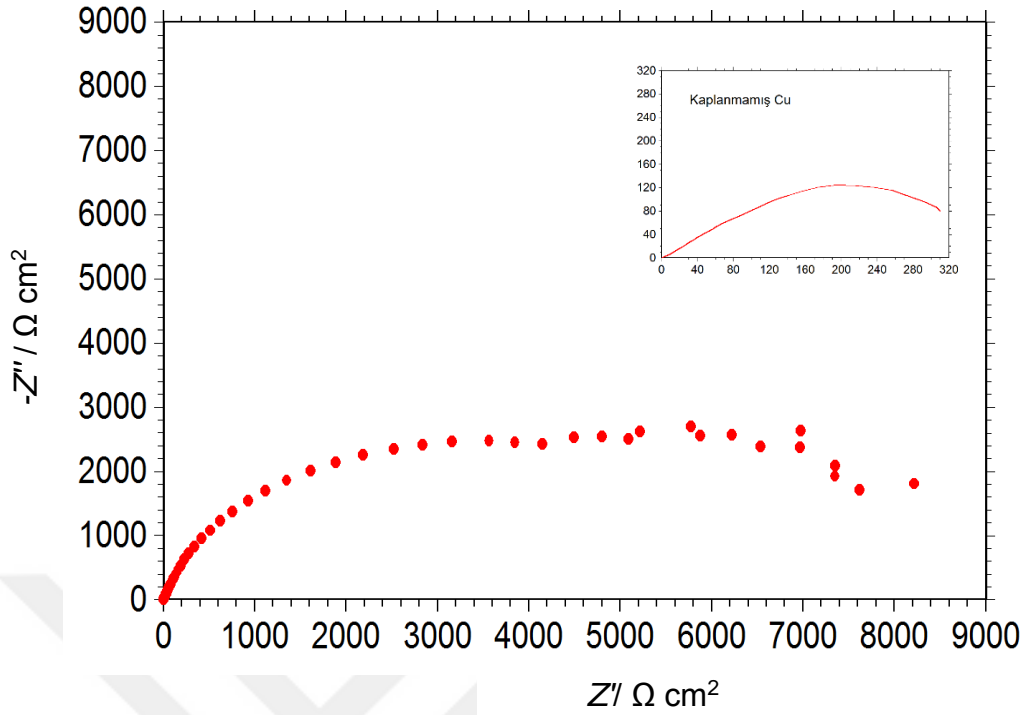
görülmektedir. Flmin yüzeydeki homojen dağılımı, metalin her tarafının korozyondan korunması açısından son derece önemlidir.



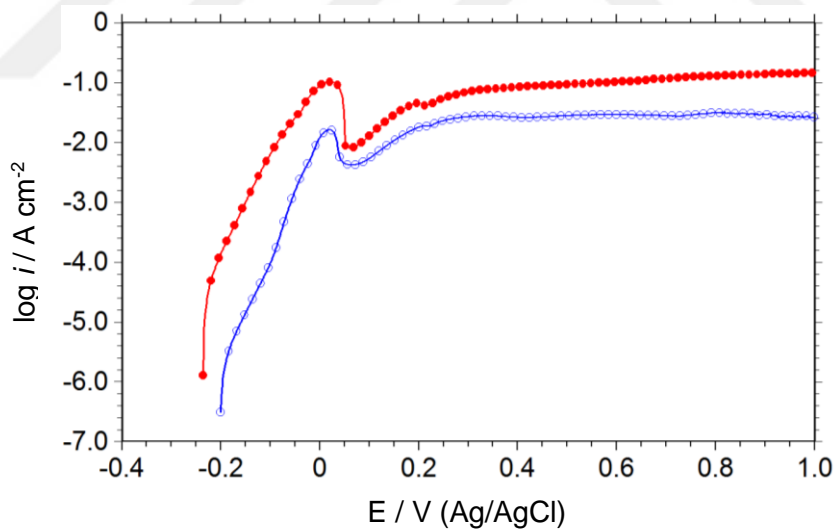
Şekil 4.14. Kaplanmamış ve yüzeyi ince zımpara kağıdı ile parlatılmış bakır elektrotun (a) ve 10 mM Rh içeren su içerisinde 24 saat bekletilmiş bakır yüzeylerinin (b) 1000x ve 10 000x büyütmelerde alınmış SEM görüntüleri, Rh-SAM filmin yüzey fotoğrafı

10,0 mM Rh içeren çözeltilerde 24 saat sonunda hazırlanan Rh-SAM filmlerin AFM görüntüleri Şekil 4.13'de verilmiştir. Kıyaslamak amacı ile kaplanmamış bakırın AFM görüntüleri aynı şekilde verilmiştir. Şekil 4.12'te verilen SEM görüntüleri ile kıyaslandığında, AFM görüntülerinin SEM görüntüleri ile uyumlu olduğu görülmektedir. Kaplanmamış bakır ve SAM kaplanmış bakır yüzeylerinin AFM analizlerinden belirlenen yüzey pürüzlük faktörleri sırası ile 20 ve 62'dir. Ra değerinin kaplı elektrotlarda yüksek çıkması SEM görüntülerinde de görülebileceği gibi yüzeyde organik filmin oluşması nedeni ile beklenen bir sonuçtur. Bu koşullarda elde edilen Rh-SAM filmi bakırın yüzeyinde korozif iyonlara karşı etkin bir bariyer etki göstererek korozyona karşı daha iyi koruma sağlayacaktır.

Kaplanmamış ve Rh-SAM kaplı bakır elektrotların Nyquist eğrileri Şekil 4.15'de verilmiştir. Elde edilen eğri incelendiğinde yüzeyde film oluşturulması ile bakırın toplam direnci son derece artmıştır. Dolayısı ile film bakırın korozyon direncini önemli ölçüde arttırmaktadır. SAM modifiye elektrotun LPR tekniğinden belirlenen direnç $5861 \Omega \text{ cm}^2$ olup inhibisyon etkinliği %96,8'dir (kaplanmamış bakırın polarizasyon direnci $188 \Omega \text{ cm}^2$). Yüksek inhibisyon etkinliği, yüzeyi oldukça iyi kapatan, daha sıkı ve yoğun bir filmin oluşması ile açıklanabilir.



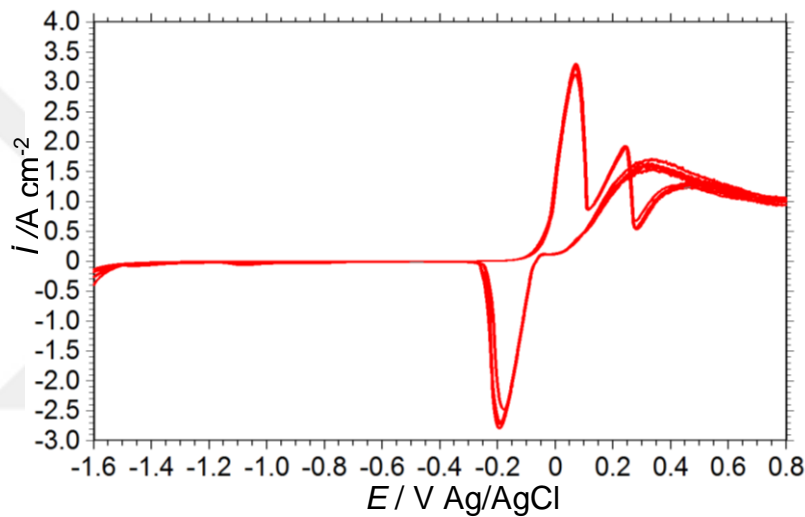
Şekil 4.15. Kaplanmamış bakır ve 10,0 mM Rh içeren sulu çözeltide 24 saat sonunda Rh-SAM kaplanmış bakır elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri.



Şekil 4.16. Kaplanmamış bakır (○) ve 10 mM Rh içeren su içerisinde 24 saat bekletilerek Rh-SAM kaplanmış bakır (●) elektrotların anodik PPE eğrileri.

Kaplanmamış bakır ve su içerisinde 10,0 mM Rh içeren çözeltide 24 saat bekletilerek Rh-SAM kaplanmış bakır elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat sonunda anodik PPE eğrileri Şekil 4.16'de verilmiştir. Eğriler daha önce kaplanmamış bakır ve inhibitörlü ortamda bakır için elde edilen benzer davranışları göstermektedir. Bakır yüzeyinin SAM ile kaplanması ile bütün potansiyelerde akım yoğunluğu düşmüştür. Kaplanmamış

bakırda $70,75 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ olan korozyon akım yoğunluğu Rh-SAM kaplı elektrotta $2,20 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ değerine düşmüştür. SAM filminin inhibisyon etkinliği ise %96,9'dur. İki elektrotta anodik Tafel eğimleri ise sırası ile 60 ve 58 mV dec^{-1} olup hemen hemen değişmemiştir. Tafel bölgesinde iki eğri hemen hemen paralel olup SAM filminin korozyon mekanizmasına etki etmeden fiziksel bariyer oluşturarak bakırı korudupunu göstermektedir. Yüksek potansiyellerde dahi koruma oldukça iyi olup yüzeydeki filmin son derece kararlı olduğunu göstermektedir. İnhibitör uygulamaları ile kıyaslandığında, inhibitör filmlerinin yüksek potansiyellerde koruma sağlayamamaları nedeni ile SAM filmlerin bu özelliği önemli bir avantajdır.

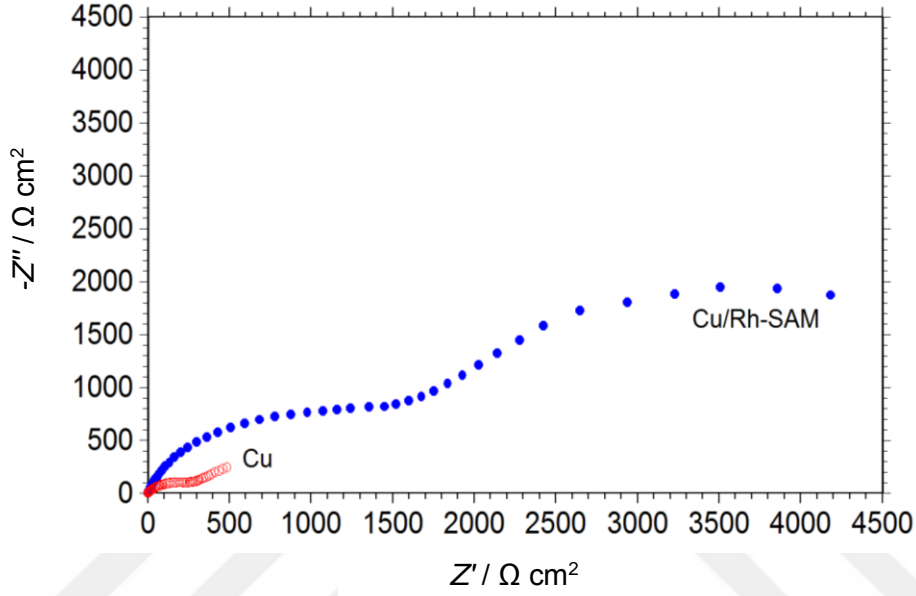


Şekil 4.17. 10 mM Rh içeren su içersinde 24 saat bekletilerek Rh-SAM kaplanmış bakır elektrotun dönüşümlü voltamogramı

SAM kaplanmış bakır elektrotun kararlılığı dönüşümlü voltametri tekniği ile belirlenmiştir. Elde edilen veriler Şekil 4.17'da gösterilmiştir. 10 döngü sonunda akım yoğunluğu hemen hemen sabit kalıp filmin son derece kararlı olduğu görülmektedir. İnhibitör uygulaması ile kıyaslandığında, inhibitörlü ortamda yüzeydeki filmde daha kararlı olduğundan SAM filmi bu açıdan oldukça avantajlıdır.

Rh-SAM modifiye edilmiş elektrotun koruyucu etkisinin zamanla değişimini belirlemek için EIS ölçümleri yapılmıştır. Kaplanmamış bakır ve Rh-SAM kaplanmış bakır elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde 120 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.18'de verilmiştir. Şekil 4.10'da verildiği gibi inhibitör uygulamalarında, inhibitörlü ortamza korozyon direnci önemli ölçüde zamanla azalırken Rh-SAM kaplanmış

elektrotun 120 saat korozif ortama maruz bırakıldıktan sonra bile kaplanmamış bakır elektrota kıyasla oldukça yüksek bir dirence sahip olması yüzeydeki filmin koruyuculuğunu zamanla koruduğunu göstermektedir. Dolayısı ile bu yönden kıyaslandığında uzun süreli daldırmalarda SAM uygulamalarının daha avantajlı olacakları görülmektedir.



Şekil 4.18. Kaplanmamış bakır ve 10,0 mM Rh içeren sulu çözeltide 24 saat sonunda Rh-SAM kaplanmış bakır elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde 120 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, bakırın %3,5 NaCl çözeltisindeki korozyonuna rodaninin (Rh)'nin inhibitör etkisi deneysel olarak incelenmiştir. Elde edilen bulgular Rh-SAM filmi uygulaması ile kıyaslanarak pratik uygulamalar için uygun yöntem önerilmiştir. Bu amaçla değişik elektrokimyasal, spektroskopik ve mikroskopik teknikler kullanılmıştır. İnhibitör uygulamalarında elde edilen deneysel bulgulardan bazı elektrokimyasal ve termodinamik hesaplamalar yapılarak korozyon ve inhibisyon mekanizmaları açıklanmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- 1) Rh bileşiği bakırın %3,5 NaCl çözeltisindeki yüksek korozyon hızını yavaşlatmıştır.
- 2) İnhibisyon etkisi derişime bağılı olarak değişmiştir. Derişimin artması ile inhibisyon etkinliği artmakta ve 10 mM'da en yüksek olmaktadır. Bu yüksek etkinlik Rh moleküllerinin metal yüzeyine adsorplanarak etki ettiğini göstermiştir. Daha yüksek derişimlerde Rh'nin iyi çözünmemesinden ve ekonomik olması açısından dolayı çalışılmamıştır.
- 3) Rh hem anodik metal çözünme reaksiyonunun hem de katodik hidrojen gazı çıkışı reaksiyonunun hızını yavaşlatmaktadır.
- 4) Hem oksijen indirgenme hem de hidrojen gazı oluşumu reaksiyonlarına karşılık gelen yarı logaritmik eğrilerin hemen hemen bir birine paralel olması, filmin bu iki reaksiyonun mekanizmasına etki etmediğini göstermektedir. Dolayısı ile Rh moleküllerinin yüzeyi kapatmakta ve iyonların yüzeye difüzenerek indirgenmesini yavaşlatarak etki ettiği söylenebilir. Yani, yüzey kapanabildiği ölçüde inhibisyon sağlanmaktadır.
- 5) Rh molekülleri Langmuir izotermine uygun olarak bakır yüzeyine adsorplanmaktadır. Termodinamik parametreler adsorpsiyonun daha çok kimyasal etkileşimlerle ve son derece güçlü olduğunu göstermiştir.

- 6) Korozif ortamda, bakır yüzeyinde oluşan inhibitör filmi elektrokimyasal olarak son derece kararlıdır. Bu davranış, pratik uygulamalar için son derece önemlidir.
- 7) Rh bileşigi kısa süreli daldırmalarda çok iyi etkinlik göstermesine karşın daldırma süresinin artması ile etkinliğı azalmıştır. Bu azalma yüzeydeki filmin korozif iyonların yüzeyle güçlü etkileşiminden dolayı yüzeyden uzaklaşması ile açıklanmıştır.
- 8) SEM görüntüleri inhibitör içermeyen ortamda bakır elektrotun yüzeyinin oldukça korozyona uğradığını, yüzeyde çok derin ve geniş çukurların oluştuğunu ve yüzeyde korozyon ürünlerinin (muhtemelen bakırın oksit, hidroksit ve klorür tuzları) biriktiğini göstermiştir. Ortama Rh ilave edildiğinde yüzeyi iyice ve homojen kapatan koruyucu bir film oluşmuştur.
- 9) İnhibitör molekülü yapısında bulunan elementlerin metal yüzeyindeki dağılımı EDX-haritalama ile yapılmıştır (Saf Cu bileşiminde S, C ve N bulunmamaktadır. S, C ve N atomlarının (dolayısı ile Rh molekülünün) metal yüzeyine son derece homojen bir şekilde dağıldığı görülmüştür. Bu dağılım, metalin her tarafının korozyondan korunması açısından son derece önemlidir.
- 10) Bakır yüzeyinde oluşan inhibitör filmi yüksek termal dayanıklılığa sahiptir.
- 11) Bakır yüzeyinde sulu çözeltide 24 saat daldırma süresi sonunda son derece sıkı ve homojen Rh-SAM filmler oluşmuştur. Bu filmler bakırın korozyon hızını yaklaşık %96 düşürmektedir. Filmler yüzeyde elektrokimyasal olarak kararlı olup 120 saat daldırma süresi sonunda bile yüksek koruma sağlamaktadır.
- 12) Rh'nin inhibitör veya SAM uygulamaları kıyaslanmış ve elde edilen bulgulardan, kısa süreli daldırmalarda inhibitörün etkin olduğu ancak zamanla etkinliğinin azaldığı belirlenmiştir. Buna karşın Rh-SAM filmi bütün daldırma sürelerinde oldukça yüksek etkinlik göstermektedir. SAM filminin kararlılığı inhibitörden daha yüksektir.

Rh bileşigi NaCl çözeltisinde bakır yüzeyinde özellikle kısa süreli daldırmalarda koruyucu bir film oluşturarak metalin korozyonunu önemli ölçüde yavaşlatmaktadır. Düşük

derişimlerde dahi yüksek etkinlik elde edilebileceğinden ekonomik faktörde dikkate alınarak Rh bileşiminin pratik uygulamalarda özellikle kısa süreli daldırmalarda bakırın NaCl çözeltisindeki korozyonunu önlemek amacı ile inhibitör olarak kullanılabilceğı önerilmiştir. Buna karşın, uzun süreli uygulamalarda daha yüksek etkinlik ve kararlılık gösterdiğinden SAM filmi uygulaması önerilmiştir.



KAYNAKLAR

Amin MA, Ibrahim MM (2011) Corrosion and corrosion control of mild steel in concentrated H₂SO₄ solutions by a newly synthesized glycine derivative. *Corrosion Science* 53: 873–885

Behpour M, Ghoreishi SM, Soltani N, Salavati-Niasari M (2009) The inhibitive effect of some bis-N,S-bidentate Schiff bases on corrosion behaviour of 304 stainless steel in hydrochloric acid solution. *Corrosion Science* 51: 1073–1082

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

Chen D, Li J (2006) Interfacial design and functionization on metal electrodes through self-assembled monolayers. *Surface Science Reports* 61: 445–463

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

Doruk M (2014) Metalik malzemeler ve korozyon. *Korozyon Derneği*, Ankara s. 180–192

Çelik A (2015) Yumuşak Çeliğin Asidik ortamtaki korozyonuna 5-merkaptto-1-metiltetrazol un inhibitör etkisinin incelenmesi (Yüksek Lisans Tezi) Fen Bilimleri Enstitüsü Fizikokimya, Bingöl

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

Ekinci D, Pak F, Yeşildağ A (2008) TUBİTAK, 105M055

Erbil M (1987) Alternatif akım (AC) impedansı yöntemiyle korozyon hızı belirlenmesi. *Doğa Türk Kimya Dergisi* 11(3): 100–111

Erbil M (1988) The determination of corrosion rates by analysis of AC impedans diagrams. *Chimica Acta Turcica* 1: 59–70

Erbil M (2002) Korozyon hızının AC impedans tekniği ile ölçümü ve uygulamaları, VII. Uluslararası Korozyon Sempozyumu Bildiri Kitabı, Eskişehir, s. 29

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

Farag AA, Hegazy MA (2013) Synergistic inhibition effect of potassium iodide and novel Schiff bases on X65 steel corrosion in 0.5 M H₂SO₄. *Corros. Sci.* 74: 168-177

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

Fuchs–Godec R, Zerjav G (2015) Corrosion resistance of high-level-hydrophobic layers in combination with Vitamin E (α -tocopherol) as green inhibitör. *Corrosion Science* 97: 7–16

Hegazy MA, Hasan AM, Emara MM, Bakr MF, Youssef AH (2012) Evaluating four synthesized Schiff bases as corrosion inhibitors on the carbon steel in 1 M hydrochloric acid. *Corrosion Science* 65: 67–76

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

Ishitsuka M, Hiaki T, Osaka N (2011) Coadsorption self-assembled monolayers of trithiocyanuric acid and 1,3,5-benzenetrithiol on an evaporated silver film. *Journal of Molecular Structure* 1002: 179–186

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

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 diethyldithiocarbamate. *Corrosion Science* 53(5): 1999–2005

McCafferty E (2010) *Introduction to corrosion science*. Springer, New York

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

Özabdal S (2014) Pirinç kaplamanın Zamak-5 korozyonuna etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Rajkumar G, Sethuraman MG (2014) Corrosion protection ability of self-assembled monolayer of 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole on copper electrode. *Thin Solid Films* 562: 32–36

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 (2011) 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 (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

Spallholz J (1989) *Nutrition: Chemistry and Biology*. Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hill. 65–68

URL-1 <http://www.stmcoatech.com/korozyon-turleri> (erişim tarihi: 01.08.2017)

URL-2 <http://dramarnathgiri.blogspot.com.tr/2017/02/corrosion-can-be-defined-as-destruction.html> (erişim tarihi: 02.08.2017)

URL-3 <https://hongten91.wordpress.com/tag/intergranular-corrosion/> (erişim tarihi: 03.08.2017)

URL-4 <http://www.amteccorrosion.co.uk/stainlesssteel.html> (erişim tarihi: 03.08.2017)

URL-5 <http://www.croberts.com/erosion-corrosion.htm> (erişim tarihi: 04.08.2017)

URL-6 <https://www.azom.com> (erişim tarihi:2017)

URL-7 <https://www.sukimiyacom/article.aspx?ArticleID=11833> (erişim tarihi: 04.08.2017)

Üneri S (1998) Korozyon ve önlenmesi. Korozyon Derneği, Ankara s. 136–175

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

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

Wu H, Sotthewes K, Méndez-Ardoy A, Kudernac T, Huskens J, Lenferink A, Otto C, Schön PM, Vancso GJ, Zandvliet HJW (2014) Dynamics of oligo(phenylene-ethynylene) self-assembled monolayers on Au(111). *Chemical Physics Letters* 614: 45–48

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

Yılmaz V (2016) Pirincin deniz suyundaki korozyonuna rodaninin inhibisyon etkisinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Bingöl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüce OA (2011) Kükürt İçeren Bazı Organik Maddelerin Asidik Ortamda Yumuşak Çeliğin Korozyonuna Etkilerinin İncelenmesi Doktora Tezi, Fen Bilimler Enstitüsü, Adana

ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında Diyarbakır'ın Kulp ilçesinde doğdu. İlköğretimini Yunus Emre İlkokulunda Ortaokulu Şehit Albay Güner Ekici Okulunda, lise öğrenimini Ziya Gökalp Lisesinde tamamladı. 2009 yılında Bingöl Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümüne yerleşti ve 2013 yılında mezun oldu. 2015 yılında Bingöl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans programına yerleşti.