

Bakırın Elektrokimyasal Özellikleri Üzerine Kendiliğinden Oluşan
Silan Filmlerinin Etkisi

Aslı Şenol

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Ekim 2014

Effects of the Self-Assembled Silane Monolayers
on the Electrochemical Properties of Copper

Aslı Şenol

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemistry

October 2014

Bakırın Elektrokimyasal Özellikleri Üzerine Kendiliğinden Oluşan
Silan Filmlerinin Etkisi

Aslı Şenol

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Anabilim Dalı
Fizikokimya Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Aysel YURT

Ekim 2014

ONAY

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Aslı Şenol'un YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Bakırın elektrokimyasal özellikleri üzerine kendiliğinden oluşan silan filmlerinin etkisi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Aysel YURT

İkinci Danışman : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof. Dr. Aysel YURT

Üye : Yard. Doç. Dr. M. Arzu PINARBAŞI

Üye : Doç. Dr. Evrim HÜR

Üye : Doç. Dr. Necmettin CANER

Üye : Yard. Doç. Dr. Yasemin ÇİMEN

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitimim boyunca, gerek derslerimde ve gerekse tez çalışmalarında, değerli zamanını bana ayırarak danışmanlık eden, beni yönlendiren ve her türlü olanağı sağlayan değerli hocam Prof. Dr. Aysel YURT' a sonsuz teşekkür ederim.

Deneyisel çalışmalarım sırasında kullanmış olduğum cihazların (ESOGU/200719038) ve sarf malzemelerinin (ESOGU/2013-221) temini Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri komisyonunca desteklenen projelerle sağlanmıştır. Proje destekleri nedeniyle Eskişehir Osmangazi Üniversitesi'ne teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam esnasında benden maddi manevi desteklerini esirgemeyen, her konuda destekçim olan ve varlıklarından mutlu olduğum sevgili aileme teşekkürü bir borç bilirim.

ÖZET

Silan türevlerinin (3-merkaptopropiltrimetoksisilan, N-2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoksisilan, 3-aminopropiltrioksisilan, Oktadesiltrioklorosilan, Oktadesiltrimetoksisilan) kendiliğinden oluşan tek tabakalarının oluşumu ve asidik ortamda bakırın elektrokimyasal davranışları üzerine koruyucu etkisi elektrokimyasal yöntemler (elektrokimyasal kuartz kristal mikroterazi, EQCM ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi, EIS) ile incelenmiştir. Her iki yöntemle yapılan ölçümler sonucunda silan çözeltilerinin derişiminin artmasıyla, yüzey filmlerinin koruyucu etkinliğinin arttığı bulunmuştur. Bu durumun silan moleküllerinin bakır yüzeyine adsorpsiyonundan kaynaklandığı ve adsorpsiyonun Langmuir adsorpsiyon izotermine uygun olduğu saptanmıştır. Yüzey analizleri ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) yöntemi ile yapılmış ve yüzeyde koruyucu bir film tabakasının oluştuğu sonucuna varılmıştır. Yapı-etki ilişkisini araştırmak amacıyla MNDO yarı-semi empirik hesaplama yöntemi ile kuantum kimyasal hesaplamalar yapılmıştır. Elde edilen parametreler SAM oluşum sürecinde MER-Silan, N-Silan, A-Silan moleküllerinin bakır yüzeyine kimyasal adsorsiyon mekanizması ile adsorplandıklarını, C-Silan ve M-Silan moleküllerinin ise fiziksel adsorpsiyon yoluyla adsorplandıklarını göstermektedir. Oluşan SAM'lerin kalitesinin ve koruyuculuğunun MER-Silan>N-Silan>A-Silan>C-Silan>M-Silan sıralamasını izlediği saptanmıştır.

Kuartz kristallerin türünün silan filmleri üzerine etkisini araştırmak amacıyla Cr/Au ve Ti/Au kuartz kristaller, silan yüzey filmleri ile kaplanmış ve aralarındaki fark incelenmiştir. Yüzey filmlerinin koruma yüzdeleri arasındaki farkın, kristalde kullanılan farklı metal çiftlerinin yarattığı farklı kristal rezonans frekanslarından kaynaklanabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

Anahtar kelimeler: Bakır, kendiliğinden oluşan yüzey filmleri, silan türevleri, korozyon.

SUMMARY

The formation of self assembled monolayers of silane derivatives (3-mercaptopropyltrimethoxysilane, N-2-aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilane, 3-aminopropyltriethoxysilane, Octadecyltrichlorosilane, Octadecyltrimethoxysilane) and also the effect of monolayers on the electrochemical behaviour of copper in acidic media were investigated by electrochemical methods (electrochemical quartz crystal microbalance, EQCM and electrochemical impedance spectroscopy, EIS). Both of these measurements indicate that the protection efficiencies of silane films increase with increasing of the concentration of silane solutions. This reveals that formation of silane films were mainly due to adsorption of molecules on copper surface. It was found that the adsorption of silane molecules on copper obey Langmuir adsorption isotherm. Surface analysis have been made by scanning electron microscopy (SEM) and that a protective film formed on the metal surface was concluded. The relationship between the protection efficiencies of studied silanes and their molecular structure has been investigated using quantum chemical parameters obtained by MNDO semi-empirical methods. Obtained quantum chemical parameters show that adsorption of MER-Silane, N-Silane, A-Silane molecules have chemical mechanism whereas C-Silane and M-Silane molecules have physical mechanism on copper surface. It was found that the protection efficiencies of the silane molecules follow the order of MER-Silan>N-Silan>A-Silan>C-Silan>M-Silan.

Both of the Cr/Au and Ti/Au quartz crystals were coated with silane films and the difference in the properties of monolayers were examined. Obtained results indicate that this difference is due to the different crystal resonant frequencies.

Keywords: Copper, self assembled monolayer, silane derivatives, corrosion.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
2. BAKIR METALİ VE ELEKTROLİTİK KAPLANMASI	8
2.1. Bakır Metali ve Özellikleri	8
2.2. Bakırın Elektrokimyasal Özellikleri	10
2.3. Elektrolitik Metal Kaplama	11
2.3.1. Bakır kaplama banyoları	12
2.3.1.1. Asitli bakır banyoları	12
2.3.1.2. Alkali kaplama banyoları	13
3. KOROZYON	14
3.1. Korozyonun Tanımı ve Önemi	14
3.2. Korozyona Etki Eden Parametreler	15
3.3. Korozyonun Elektrokimyasal Mekanizması	16
3.4. Termodinamik Açıdan Korozyon	20
3.4.1. Katodik tepkimenin termodinamiği	21
3.4.2. Anodik tepkimenin termodinamiği	22
3.5. Korozyon Reaksiyonlarının Kinetiği	23

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

3.6. Korozyon Hızının Belirlenmesinde Kullanılan Yöntemler	24
3.6.1. Kütle kaybı yöntemi	25
3.6.2. Galvanostatik yöntem	26
3.6.3. Elektrokimyasal kuartz kristal mikroterazi (EQCM) yöntemi.	26
3.6.4. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemi ...	30
3.7. Korozyona Karşı Koruma Yöntemleri	35
3.7.1. Katodik koruma	35
3.7.2. Anodik koruma	36
3.7.3. İnhibitörler	36
3.7.4. Kaplamalar	37
3.7.4.1. Oksit filmi ile kaplama	37
3.7.4.2. Metal kaplamalar	38
3.7.4.3. Organik ve inorganik kaplamalar	39
3.7.5. Yüzey filmleri	40
3.7.6. SAM: Kendiliğinden oluşan tek tabaka yüzey filmleri	41
3.7.6.1. Silanlar	43
 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	45
4.1. Maddeler	45
4.2. Deneyde Kullanılan Çözeltiler	46
4.3. Çalışma Elektrodu	47
4.4. Karşıt Elektrot	47
4.5. Referans Elektrot	47
4.6. Deneylerin Yapılışı	48
4.6.1. EQCM deneylerinin yapılışı	48

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.6.2. EIS deneylerinin yapılışı	49
4.6.3. SEM deneylerinin yapılışı	49
 5. DENEYSEL SONUÇLAR	 50
5.1. Bakırın Korozyonuna Silan Filmlerinin Etkisi	50
5.1.1. EIS deney sonuçları	50
5.1.2. Silan moleküllerinin adsorpsiyon mekanizmasının İncelenmesi	56
5.1.3. EQCM deney sonuçları	61
5.1.3.1. Cu-QCM elektrot üzerinde SAM oluşumu	64
5.1.3.2. SAM kaplanmış Cu-QCM elektrotların korozyon davranışları	71
5.1.3.3. Aşındırıcı ortamda kaplanmış tabakadaki incelme hızı	78
5.1.4. SEM analiz deney sonuçları	79
5.1.5. Kuantum kimyasal hesaplamaların sonuçları	83
5.1.6. Ti / Au - QCM elektrot deney sonuçları	90
5.1.6.1. Ti / Au - QCM elektrot üzerinde SAM oluşumu	93
5.1.6.2. SAM kaplanmış Cu-QCM elektrotların korozyon davranışları	96
 6. TARTIŞMA VE SONUÇLAR	 99
 KAYNAK DİZİNİ	 108

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Elektrokimyasal olarak korozyonun şematik gösterimi	19
3.2. EQCM cihazı	27
3.3. EQCM200 sisteminin temel kurulumu	28
3.4. Altın kuartz kristal elektrot	28
3.5. Doğrusal bir sistemde sinüzoidal akım cevabı	31
3.6. Empedans vektörüne sahip Nyquist grafiği	32
3.7. Bode grafiği	32
3.8. Randles hücresinin eşdeğer devresi	34
3.9. Oksitleniş bakır ve yüzey filmi kaplı bakır için devre	34
3.10. SAM'lerin yüzeye tutunması	42
4.1. EQCM elektrot	47
4.2. Bakır elektrot	47
5.1. 0.1M H ₂ SO ₄ ortamında oksitlenmiş bakırın ve farklı derişimlerde MER-silan yüzey filmi ile kaplanmış bakırın Nyquist diyagramları	51
5.2. 0.1M H ₂ SO ₄ ortamında oksitlenmiş bakırın ve farklı derişimlerde N-silan yüzey filmi ile kaplanmış bakırın Nyquist diyagramları	51

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.3. 0.1M H ₂ SO ₄ ortamında oksitlenmiş bakırın ve farklı derişimlerde A-silan yüzey filmi ile kaplanmış bakırın Nyquist diyagramları	52
5.4. 0.1M H ₂ SO ₄ ortamında oksitlenmiş bakırın ve farklı derişimlerde C-silan yüzey filmi ile kaplanmış bakırın Nyquist diyagramları	52
5.5. 0.1M H ₂ SO ₄ ortamında oksitlenmiş bakırın ve farklı derişimlerde M- silan yüzey filmi ile kaplanmış bakırın Nyquist diyagramları	53
5.6. Oksitli bakır ve yüzey filmi kaplı bakır için eşdeğer devre	55
5.7. MER-Silan molekülünün adsorpsiyon izotermi	57
5.8. N-Silan molekülünün adsorpsiyon izotermi	58
5.9. A-Silan molekülünün adsorpsiyon izotermi	58
5.10. C-Silan molekülünün adsorpsiyon izotermi	59
5.11. M-Silan molekülünün adsorpsiyon izotermi	59
5.12. Elektrolitik bakır kaplamada Cr/Au kuartz kristalin yüzeyindeki zamana bağlı a)frekans ve potansiyel b)frekans ve kütle değişim grafikleri	62
5.13. Bakır oksitin 0.1 M H ₂ SO ₄ ortamında kütle ve frekans değişim grafiği	63
5.14. Farklı derişimlerde MER-silan içeren çözeltiler içerisinde Cu-QCM elektrodun kaplaması sırasındaki zamana bağlı a) kütle b) frekans değişimi	65

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.15. Farklı derişimlerde N-silan içeren çözeltiler içerisinde Cu-QCM elektrodun kaplaması sırasındaki zamana bağlı a) kütle b) frekans değışimi	66
5.16. Farklı derişimlerde A-silan içeren çözeltiler içerisinde Cu-QCM elektrodun kaplaması sırasındaki zamana bağlı a) kütle b) frekans değışimi	67
5.17. Farklı derişimlerde C-silan içeren çözeltiler içerisinde Cu-QCM elektrodun kaplaması sırasındaki zamana bağlı a) kütle b) frekans değışimi	68
5.18. Farklı derişimde M-silan içeren çözeltiler içerisinde Cu-QCM elektrodun kaplaması sırasındaki zamana bağlı a) kütle b) frekans değışimi	69
5.19. 0.1 M H ₂ SO ₄ ortamında MER-silan yüzey filmi ile kaplanmış Cu-QCM elektrodun zamana bağlı a) kütle b) potansiyel değışimi	72
5.20. 0.1 M H ₂ SO ₄ ortamında N-silan yüzey filmi ile kaplanmış Cu-QCM elektrodun zamana bağlı a) kütle b) potansiyel değışimi	73
5.21. 0.1 M H ₂ SO ₄ ortamında A-silan yüzey filmi ile kaplanmış Cu-QCM elektrodun zamana bağlı a) kütle b) potansiyel değışimi	74

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.22. 0.1 M H ₂ SO ₄ ortamında C-silan yüzey filmi ile kaplanmış Cu-QCM elektodun zamana bağlı a) kütle b) potansiyel değişimi	75
5.23. 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında M-silan yüzey filmi ile kaplanmış Cu-QCM elektodun zamana bağlı a) kütle b) potansiyel değişimi	76
5.24. a) Bakır oksit, b) 0.1 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içerisinde bekletilmiş bakır oksit yüzeylerin SEM görüntüleri	80
5.25. a) MER-silan kaplı bakır, b) 0.1 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içerisinde bekletilmiş MER-silan kaplı bakır yüzeylerin SEM görüntüleri	80
5.26. a) N-silan kaplı bakır, b) 0.1 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içerisinde bekletilmiş N-silan kaplı bakır yüzeylerin SEM görüntüleri	81
5.27. a) A-silan kaplı bakır, b) 0.1 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içerisinde bekletilmiş A-silan kaplı bakır yüzeylerin SEM görüntüleri	81
5.28. a) C-silan kaplı bakır, b) 0.1 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içerisinde bekletilmiş C-silan kaplı bakır yüzeylerin SEM görüntüleri	82
5.29. a) M-silan kaplı bakır, b) 0.1 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içerisinde bekletilmiş M-silan kaplı bakır yüzeylerin SEM görüntüleri	82
5.30. MER-Silan molekülünün yapısı	84
5.31. N-Silan molekülünün yapısı	84
5.32. A-Silan molekülünün yapısı	84
5.33. C-Silan molekülünün yapısı	85
5.34. M-Silan molekülünün yapısı	85

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.35. Bakır yüzeyine kaplanan silan filmlerinin koruma etkinliklerine karşı MNDO yöntemi ile hesaplanan E_{lumo} grafiği	88
5.36. Bakır yüzeyine kaplanan silan filmlerinin koruma etkinliklerine karşı MNDO yöntemi ile hesaplanan $E_{lumo-homo}$ grafiği	88
5.37. Bakır yüzeyine kaplanan silan filmlerinin koruma etkinliklerine karşı MNDO yöntemi ile hesaplanan Si atomunun yük yoğunluğu grafiği	89
5.38. Elektrolitik bakır kaplamada kuartz kristalin yüzeyindeki zamana bağlı a) frekans ve potansiyel b) frekans ve kütle değişim grafikleri	91
5.39. Bakır oksitin 0.1 M H_2SO_4 ortamında kütle ve frekans değişim grafiği	92
5.40. Farklı derişimlerde C-silan içeren çözeltiler içerisinde Cu-QCM elektrodun kaplaması sırasındaki zamana bağlı a) kütle b) frekans değişimi	94
5.41. Farklı derişimlerde M-silan içeren çözeltiler içerisinde Cu-QCM elektrodun kaplaması sırasındaki zamana bağlı a) kütle b) frekans değişimi	95
5.42. 0.1 M H_2SO_4 ortamında C-silan yüzey filmi ile kaplanmış Cu-QCM elektrodun zamana bağlı a) kütle b) potansiyel değişimi	97
5.43. 0.1 M H_2SO_4 ortamında M-silan yüzey filmi ile kaplanmış Cu-QCM elektrodun zamana bağlı a) kütle b) potansiyel değişimi	98
6.1. EQCM ve EIS teknikleri kullanılarak elde edilen koruma yüzdeleri	106

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Bakırın kimyasal ve fiziksel özellikleri	9
4.1. Kullanılan kimyasal maddeler	45
5.1. Kaplanmamış ve farklı yüzey filmleri ile kaplanmış bakırın 0.1 M H ₂ SO ₄ ortamında EIS yöntemi ile elde edilen elektrokimyasal parametreler	54
5.2. Silan moleküllerinin Langmuir adsorpsiyon izoterm parametreleri	60
5.3. Bakırın silan yüzey filmleri ile kaplanması sırasında kütle ve frekans değişimleri	70
5.4. 0.1 M H ₂ SO ₄ ortamında silan yüzey filmleri ile kaplanmış bakırın çözünme kütle ve frekans değişimleri	77
5.5. 0.1 M H ₂ SO ₄ ortamında silan kaplı Cu-QCM elektrottaki incelme hızı	78
5.6. Silanların MNDO yöntemi ile hesaplanan kuantum kimyasal parametreleri	86
5.7. Etanol ve Silan moleküllerinin hacim ve M/V değerleri	87
5.8. Bakırın silan yüzey filmleri ile kaplanması sırasında kütle ve frekans değişimleri	93
5.9. 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında silan yüzey filmleri ile kaplanmış bakırın çözünme kütle ve frekans değişimleri	96

BÖLÜM 1

GİRİŞ

M.Ö. 8000 yılından beri bilindiği düşünülen bakır, kırmızımsı renkte, kolayca dövülüp işlenebilen ve aktif bir metal olmadığı için doğada serbest olarakta bulunan bir madendir (Ethem,1998). Kaplamalarda en sık kullanılan metalin bakır olduğu bilinmektedir, çünkü yumuşak olup kolay biçimlendirilebilir, kolayca polisaj yapılabilir ve farklı birkaç çözeltiden kolaylıkla kaplanabilir. Bakır metalinin dış tabakaları, atmosferin zararlı korozyon etkisi ile havadaki oksijenle reaksiyona girerek oksitlendiği için dış yüzeyi kararır ve kırmızı ile siyah arasında bir renk alır. Asidik atmosferde ise yeşil renkli (bakır pası, bakır yeşili) bir pas oluşur.

Bakır nispeten soy bir metal olduğundan yükseltgenlerle karışık olmayan serbest çözeltilerde aşınmamaktadır. Ancak, yükseltgenler içeren asidik veya derişik bazik çözeltilerle aşınma söz konusudur. Hemen hemen nötr veya seyreltik bazik çözeltilerde metalin pasifleşmesini sağlayan oksit tabakasının oluşmasıyla metalin korozyonu engellenmiş olur. Asidik ve bazik yükseltgen çözeltilerin varlığında bakırın aşınmasının tamamen engellenmesi pH'a bağlı olarak katodik korumayla mümkündür. Oksijensiz suda bakır hiç bir suretle aşınmamaktadır. Havada bulunan çözünmüş oksijen metalin, oksit tabakasıyla kaplanmasına neden olmaktadır. Bu şartlar altında tabakanın koruyucu olup olmadığı bilinmemektedir. Belirli durumlarda kahve-yeşil tabakada gözenek oluşur bu da metali belirli derecede saldırıya açık hale getirir, diğer bir deyişle korozyon meydana gelir (Çoban, 2006).

Korozyon, demir ve bakır gibi endüstriyel kullanımı büyük olan metal ve alaşımları için hem ekonomik hem de teknik açıdan önemli bir konu olmaya devam etmektedir. Gittikçe azalan hammadde kaynakları ve korozyonun yol açtığı kayıplar dikkate alındığında konunun önemi açığa çıkmaktadır. Korozyon sonucu meydana gelen kayıpların geri kazanılmasında atılması gereken ilk adım bu alandaki bilgi ve

deneyimlerin en iyi şekilde değerlendirilmesi ve geliştirilmesidir. Bu açıdan ele alındığında korozyonun önlenmesi için yapılan çalışmalar önem kazanmaktadır. Bu konudaki çalışmalardan biri de yüzeyi kaplayarak korozyonun önlenmesidir. Bakırın korozyonunun önlenmesinde birçok yöntem bulunmaktadır, fakat son yıllarda kendiliğinden oluşan tek tabaka yüzey filmlerinin bakır korozyonunu önlemedeki etkisi araştırılmaktadır(<http://www.galvanoteknik.org/dosyalar/elektrometalkaplamateknigiII.pdf>).

Kendiliğinden oluşan tek tabaka yüzey filmleri (SAM), katı yüzey üzerinde güçlü, kolay ve yüksek esneklikte tutunurlar. SAM' ler aktif molekül içeren organik bir çözücüye daldırıldıklarında kendi kendilerine oluşabilirler (Hoque, et. al., 2009). SAM, yüzeyi bloke ederek aşındırıcı ortam ve metal etkileşimini ortadan kaldırdığı için korozyonun önlenmesinde kullanılan önemli yöntemlerden birisi olarak yerini almaktadır (Guo et al., 2006).

Literatürde farklı yapıdaki silan türevlerinden elde edilen SAM'lerin bakır, demir, çelik, alüminyum gibi farklı metaller üzerinde korozyona karşı koruyucu etkilerinin incelendiği çalışmalar bulunmaktadır.

Bexell ve Grehk, organofonksiyonel γ -merkaptopropiltrimetoksisilanın (γ -MPS), galvanize çelik yüzeyinde film oluşturma ve dayanım özelliklerini araştırmışlar; moleküllerin fonksiyonel gruplar üzerinden ve/veya siloksan bağları ile metal yüzeyine tutunarak film oluşturduğu, bununla birlikte organik yüzeyde -S-S- bağları ile bir üst katman oluşabileceği sonucuna ulaşmışlardır. Bu çalışmada amaç, silan çözeltisindeki silan konsantrasyonunun silan filminin görünüşüne, korozyon direncine ve boyanın tutuculuğuna etkilerini incelemektir. Korozi bir saldırıya karşı dayanma yeteneği, hızlandırılmış test koşullarında test edilmiştir. Silan ve üst tabaka da dahil olmak üzere toplam sistem için korozyon ve adezyon testleri yapılmıştır. Farklı çevre koşullarına maruz kalmış levhaların öncesi ve sonrası hassas yüzey karakterizasyon teknikleri ile incelenmiştir ve boyanmış kaplamadan elde edilen sonuçlar ticari uygulamalarla kıyaslanmıştır. Farklı numunelerdeki S ve Si atomik konsantrasyonu EDS ile ölçülmüş;

film kalınlığının silan konsantrasyonuna bağılı olduğu ve en kalın filmin en yüksek konsantrasyonda gözlendiğı ortaya konmuştur. Galvanize edilmiş çelik üzerine γ -MPS silanın biriktirilmesiyle yapılan bu çalışmada boyanmış ve boyanmamış numuneler korozyon testlerine tabi tutulmuş, boyanmış numunelere ise adezyon testi uygulanmıştır. Boyanmamış ve silan işlemi uygulanmış numuneler AES, ToF-SIMS ve EDS ile yüzey morfolojisi ise SEM ile incelenmiştir. Aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

- γ -MPS uygulanmış numuneler kullanılan boyada çok iyi adezyon sağlamaktadır.
- Film kalınlığı kullanılan silan çözeltisindeki silan derişimine bağılıdır.
- %2 V gibi düşük hacimde silan konsantrasyonu, daha pürüzsüz ve kısmen daha çatlaksız silan filmi vermektedir.
- Yüksek silan konsantrasyonu kalınlığı artırırken daha çatlaklı ve hasarlı bir görünüme neden olmaktadır.
- Boyasız numunelerin korozyon testleri, γ -MPS'nin pasifleştirici işlevinin olmadığını göstermektedir (Bexell and Grehk, 2006).

Silanların uygulamalarından bir tanesi de, organik kaplamanın metal yüzeyine tutunmasını geliştirmektir. Bu çalışmada, vinil tri-etoksisilan (VTES) filmleri; koruyucu özellikleri ve silan filmlerinin kimyasal değişimleri üzerinde, havaya maruz kalma etkisini incelemek için kullanılmıştır. 12 günden daha uzun bir sürede havaya maruz bırakıldıktan sonra, empedans ölçümleri 0.01 M Na_2HPO_4 içerisinde yapılmıştır. Yüzey analizleri ise; AES, XPS ve FTIR ile yürütülmüştür. Organosilan bileşikler, daha çeşitli şekillerde de korozyona karşı korumada kullanılmaktadırlar ve sülfat çözeltiğinde korozyon inhibitörü olarak davrandıkları bilinmektedir. Yüzeye tutunmuş σ APS (3-aminopropil-trietoksi silan) ve diğer alkoksisilanların, alüminyum, demir ve magnezyum üzerindeki bir etkisi de sülfat, borat ve klor çözeltiğinde araştırılmıştır. Alkoksisilan filmlerin korozyon üzerindeki yararlı ya da zararlı etkilerin film kalınlığı, metal elektrot bileşimi ve pH'a bağılı olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada demir üzerinde vinil tri-etoksi silan ince filmleri, havaya maruz bırakıldıktan sonra koruyucu özelliklerindeki değişiklik ile kimyasal değişimleri arasındaki olası ilişkiyi araştırmak

için kullanılmıştır. Çapraz bağlayıcılar olarak adlandırılan silanlardan seçilen VTES' de polimerizasyonu ve silan film kararlılığını geliştirmek için kullanılmıştır. Fe/VTES sistemi EIS, AES, XPS ve infrared spektroskopisi ile analiz edilmiştir. Fe-VTES sistemi, gerekli bütün işlemler tamamlandıktan ve 12 saatten fazla sürede havayla temasından sonra analiz sonuçları incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir. Havaya maruz bırakma sonucunda yük transfer direnci artmış ve çift tabaka kapasitesi azalmıştır bu da koruyucu özelliğin geliştiğine işaret eder. Havaya maruz kalma sonucunda oluşan kimyasal değişimler de koruyucu özelliklerin gelişme gösterdiğine yorumlanmıştır. Alt tabaka ve VTES'in her ikisini de içeren bu değişimler:

- Yüzey koruyucu Fe/VTES ara yüzeyinde demir oksit miktarının artmasına neden olmaktadır.
- VTES'deki değişimler ise şu şekilde sonuçlanmıştır:
Özellikle yüzeyde SiO_2 ve ilgili türlerin oluşumu,
Polisiloksan oluşumu
Vinil gruplarının polimerizasyonu
- Bu değişimler hidroliz reaksiyonlarını ve muhtemelen de serbest radikallerin katılımıyla fotokimyasal reaksiyonları içermektedir.
- Değişim sonucu oluşan bu ürünler, bariyer özellikleri ile korozyon inhibisyonunu artırıp koruyuculuk sağlayarak katkıda bulunabilirler.
- Silanların yüzeyde tutunma rolü dışında önemli bir rolünün de korozyona karşı koruma olduğu gözlenmektedir (Rao, et. al., 2009).

Bakır yüzeyinde yapılan bir araştırmada ise farklı hidroliz sürelerinde (3-merkaptopropil)trimetoksisilan filmi kaplanmıştır. Bu filmlerin korozyon dirençlerine farklı hidroliz sürelerinin etkisi, kaplanmış ve kaplanmamış bakır numuneler üzerinde infrared spektroskopisi, polarizasyon eğrileri, dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile incelenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde optimum hidroliz süresinin 48 saat olduğu ve elde edilen filmin %3,5 (w) NaCl çözeltisinde en iyi korozyon direncini gösterdiği ortaya koyulmuştur (Chen, et. al., 2011).

‘Silan kaplamalar ile bakır korozyonunun yavaşlatılması’ adlı makale de Zucchi ve arkadaşları son yıllarda yapılan araştırmaların bazı metal yüzeylerini silan türevleri ile kaplamanın, metal yüzeyinin korozyona karşı direncini arttırdığını öne sürmüşlerdir. Lineer polarizasyon direnci (LPR), polarizasyon eğrileri ve EIS sonuçları incelenmiştir. LPR tekniğinde farklı pH’larda 1 saat 0.6 M NaCl çözeltisine daldırma sonunda en iyi sonucu %99.96 oranıyla pH değeri 4 iken 3-merkaptopropil-trimetoksi-silan (PropS-SH) ‘nın verdiği gözlenmiştir. Böylece merkaptopropil grubunun, bakır üzerine silan kaplamada aşırı koruyucu etkisi ortaya çıkmıştır. Tiyolat bağları, birçok koruyucu tabaka oluşturmuş bu da bakır oksidasyonunu önemli ölçüde azaltmıştır. Silanol gruplarının, bakır yüzeyle kolayca bir etkileşimi yoktur, fakat organik bir grup ya da uzun bir alifatik zincir varlığında koruyucu bir tabaka oluşturma eğilimindedir ve oluşan kaplama tek tabakadan daha kalın olduğu sonucuna varılmıştır (Zucchi, et. al., 2004).

Bir diğer araştırmada elde edilen silan tabakası, infrared spektroskopisi sonuçları, optiksel ve elektron mikroskopisi (SEM) görüntüleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Bakırın ve alüminyum elektrokimyasal davranışları ise, H₂SO₄ ilavesiyle pH’ı 3’e ayarlanmış %0.3 Na₂SO₄ test çözeltisi içinde EIS yöntemi ile analiz edilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, basitçe temizlenen alüminyum yüzeylerde silan tabakasının biriktirilmesinde sorun gözlenmemiştir. Alüminyum yüzeyindeki birikimin tatmin edici olduğu ortaya konmuştur. FTIR analizine göre, alüminyum yüzey üzerinde birçok hidroksil grubu varlığında silan tabakası iyi bir kaplama ve ıslanabilirlik göstermektedir. Aksine, sadece temizlenmiş bakırda silan biriktirmenin çok zor olduğu, kaplamadan sonra bakır yüzeyinin parlaklığının değiştiği görülmüştür. Bazı bölgelerin daha mat olduğu fark edilmiş ve yüzey koşullarının homojen olmadığı belirlenmiştir. Görünüyor ki, silan sadece kusurlu ve daha pürüzlü bölgelerde birikmektedir. Bu bölgelerdeki FTIR analizleri silan varlığını desteklemektedir. Fakat şu da açıktır ki, silan çözeltisi bakır yüzeyini tam olarak ıslatmamaktadır. Yüzey gerilimini ve ıslanabilirliği arttırmak için silan banyosunun pH değeri değiştirilmiştir. İlk hazırlanan numuneler basit temizleme işlemi sonucunda hazırlanmıştır. Fakat bakır üzerindeki birikimin zayıf sonuçları dolayısıyla kaplama süreci değiştirilmiştir.

- Yüzey işleminden önce bakır tabaka silan banyosuna daldırılır.
- Silan banyosunun pH'ı ayarlanır.
- Silan kaplama sonrası ısıtma işlemi uygulanır.

Silan tabakası, yalnızca temizlenmiş olan bakır ve alüminyum levhalar üzerinde, 5 dakika daldırıldıktan sonra birikmiştir; bakır için ise aşağıdaki koşullar ek olarak incelenmiştir.

- Asetik asit ile pH'ı 4,5 ve 6'ya ayarlanmış asit banyosu
- Asit çözeltisinde yüzey pasifleştirme: pH'ı 3 olan nitrik asit ve sülfürik asit çözeltisi
- Bazik çözeltide yüzey pasifleştirme: pH'ı 11 olan NaOH çözeltisi
- 150 mesh zımpara kağıdı kullanarak yüzey cilalama

Biriktirme işleminden sonra ısıtma işlemi uygulanmıştır. Sonuçları iyileştirmek için yukarıdaki gibi bir takım işlemler yapılmıştır. Ancak kısa süreli daldırmada, pH değişikliğinin bakır yüzeyinin asit ile aşındırılmasında önemli bir etkisinin olmadığı düşünülmektedir çünkü pH'ı düşürmenin silanla kaplı alanı arttırdığı ancak sürekliliğinin olmadığı görülmüştür. Yüzey kalitesini arttırmada bir diğer alternatif yol ise bakır yüzeyini asit ya da alkali çözelti ile etching işlemi ya da mekaniksel cilamadır. Silan birikimini en iyi koşullara getirmek için yapılan bu çalışmalardan sonra kurutma yöntemleri incelenmiştir. 100 °C de incelenen numunelerin FTIR analizi tek düze bir tabaka olmadığını göstermektedir. Sonuç olarak bakır ve alüminyum yüzeyde en iyi silan birikiminin, hiçbir özel yüzey işlemi olmadan, 200 °C de 30 dakika kurutma ile elde edildiğini söylenmiştir (Deflorian, et. al., 2006).

Farklı bir çalışmada Wang ve arkadaşlarının amacı, farklı kimyasal yapıya sahip alkilsilan bileşiklerinden oluşan kendi kendine oluşan tek tabakaların Al 2024-T3 üzerindeki film oluşumunu ve korozyon direncini kıyaslamaktır. Bazı silan bileşiklerini tek tabaka oluşturarak koruma eğilimindeyken bazıları ise çözünme hızını arttırabilmektedir. Bu çalışmada oktaediltriklorosilan ($C_{18}SiCl_3$), oktaediltrimetoksisilan ($C_{18}Si(OMe)_3$), oktiltrimetoksisilan ($C_8Si(OMe)_3$) ve

oktadesildimetilklorosilan ($C_{18}SiMe_2Cl$) seçilerek dört farklı silan üzerinde çalışılmıştır. Alkiltriklorosilanlar, trimetoksisilanlarla karşılaştırıldığında daha hızlı hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonuna sahip olduğu görülmüştür. Ancak bu molekül, hidroliz olayından sonra aşındırıcı klorür içermesinden endişe duyulduğu için daha önce pek kullanılmamıştır. Bu geleneksel inanın aksine bu çalışma ile bu bileşiklerin etkin koruma sağladığı ortaya konmuştur. Potansiyodinamik polarizasyon, optiksel mikroskop görüntüleri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi deneyleri gerçekleştirmişler ve yüzeyin kaplanmadan önceki temizleme aşamalarının ihmal edilemez bir gerçek olduğunu bulmuşlardır. Hidrokarbonlarda yüzeye tutunan çok katmanlı ince film, tek tabaka ile karşılaştırıldığında korozyon hızlandırıcılara karşı daha iyi bariyer özelliği gösterdiği görülmüştür. Bu çalışmada incelenen dört alkilsilan bileşikler arasında, iki klorosilan ile modifiye edilmiş alüminyum alaşımı örnekleri; modifiye edilmemiş ve iki trimetoksisilan ile modifiye edilmiş numuneleri ile karşılaştırıldığında önemli ölçüde geliştirilmiş bir aşınma direnci göstermektedir. ($C_{18}SiMe_2Cl$) filmin korozyon koruma etkisi $C_{18}SiCl_3$ o kadar iyi olmamasına rağmen, ($C_{18}SiMe_2Cl$) avantajı bu filmin, yüzeye tutunan etkin bir $-Si-OH$ bağına sahip olmasıdır (Wang, et. al., 2004).

Literatürde silan türevleriyle, farklı metallerin korozyona karşı korunmasını sağlamak amacıyla çalışılmış pek çok çalışma bulunmaktadır (Bexell and Grehk, 2006; Zucchi, et. al., 2004; Wang, et. al., 2004). Silan filmlerinin bakırın elektrokimyasal özellikleri üzerine yapı-etki ilişkisini inceleyen sınırlı sayıda çalışma bulunmakla birlikte nano mertebelerde kütle değişimini ölçebilen elektrokimyasal kuartz kristal mikroterazi (EQCM) cihazı ile inceleyen ve bunu diğer elektrokimyasal tekniklerle destekleyen çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışmada silan filmlerinin (Silan-SAM) bakır yüzeyinde oluşum süreci, silan filmlerinin bakırın elektrokimyasal özelliklerine ve korozyon direnci üzerine etkisi elektrokimyasal yöntemler (EQCM ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi, EIS) ve yüzey analiz yöntemleri (taramalı elektron mikroskopisi, SEM) ile incelenmiş, yapı-etki ilişkisinin aydınlatılması amacıyla semi-empirik kuantum kimyasal hesaplamalar yapılarak ve moleküler parametrelerle deneysel sonuçların korrelasyonu araştırılmıştır.

BÖLÜM 2

BAKIR METALİ VE ELEKTROLİTİK KAPLANMASI

2.1. Bakır Metali ve Özellikleri

Aktif bir metal olmadığı için doğada serbest olarak da bulunan bir madendir ve yer kabuğunda ortalama % 0,01 mertebesinde bulunan bakır, en çok bulunan elementler sıralamasında 25. sırada yer almaktadır (http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi133/d133_3444.pdf; Ethem, 1998). Bakırın fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.1.' de verilmiştir.

Saf halde iken, yumuşak olduğu için dayanıksız olup tornaya da gelmeyen bakırın, iletkenlik özelliği dışında kullanılabilmesi için alaşım haline getirilmesi gereklidir. Bu şekilde, saf haline oranla daha sert, dayanıklı ve döküme de elverişli hale gelir (Ethem, 1998).

Çok önceden beri bakırın yumuşaklık, sağlamlık ve işlenebilirlik gibi özelliklerinden faydalanılarak çeşitli yerlerde kullanıldığı bilinmektedir. Günümüzdeki kullanım alanları ise daha çok, bakırın sonradan öğrenilen özelliklerine dayanmaktadır. Bu özelliklerin en önemlileri bakırın ısı ve elektriği çok iyi iletmesidir. Bakır, altın ve gümüşten sonra en iyi ısı ve elektrik iletkenidir. Bu nedenle bakır elektrik ve elektro teknik alanlarında birçok yeni gelişmelere destek olmuş ve bu alanın en hakim metali olmuştur.

Bakırın kullanılma sahaları ve tüketim miktarlarına göre aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

- Elektrik Endüstrisinde: Motor, jeneratör, dinamo, kontrol tabloları, iletken malzemeler, aydınlatma, haberleşme ve bütün elektrikli ev eşyaları,
- Yapı Endüstrisinde: İnşaat, dekorasyon malzemeleri ve alaşımlar,
- Nakil Vasıtalarında: Bütün kara, hava ve deniz nakil vasıtaları,

- Endüstriyel makinelerde: Havalandırma, ısıtma, ziraat makineleri,
- Diğerleri: Kimyasal bileşikler, boya sanayi, kuyumculuk ve madeni para malzemeleri vs (Yazan vd.).

Çizelge 2.1. Bakırın kimyasal ve fiziksel özellikleri

Kimyasal Özellikleri	Simgesi	:	Cu
	Atom numarası	:	29
	Atom ağırlığı	:	63,57 (63,54)
	Değerliği	:	I ve II
	Yörüngelerdeki elektron sayısı	:	2-8-18-1
Fiziksel Özellikleri	Yoğunluğu	:	8,92 - 8,93
	Ergime noktası	:	1083 - 1084 °C
	Kaynama noktası	:	2300 °C
	Ergime veya donma ısısı	:	43 KCal/kg.
	20°C'da sıcaklık emsali	:	0,0039
	Orta sıcaklıkta ısı iletkenlik emsali	:	340-300 KCal/mxhx°C
	0° — 100°C arasında ortalama boyca genleşme emsali:		165/°C
	0° — 100°C arasında ortalama ısınma ısısı	:	0,094 KCal/kg+x °C
	Spesifik direnci (20 °C'da)	:	0,0178 Ohm/mm ² , m
	Isı iletkenliği (0 °C'da)	:	0,938 Cal/m x s
	Elektrokimyasal eşdeğerliği	:	0,3294 mg/A.s

Dünyada yıllık bakır üretimi 8.500.000 ton civarında olup, başlıca üretici ülkeler: Şili, A.B.D., Zambia, Kanada, Kongo, Güney Afrika Cumhuriyeti, Avusturalya, Peru, Filipinler, Zaire ve Japonya'dır (Ethem, 1998).

Bakır, kolayca polisaj yapılabilir ve farklı birkaç çözeltilerden kolaylıkla kaplanabilir. Atmosferin zararlı korozyon etkisi ile bakır metalinin dış tabakaları havadaki oksijenle reaksiyona girerek oksitlendiği için bakırın dış yüzeyi kararır ve kırmızı ile siyah arasında bir renk alır. Asidik atmosferde ise yeşil renkli bir pas oluşur (bakır pası, bakır yeşili). Bu oksit tabakası bakırın oksijenle daha fazla reaksiyona girmesini engelleyerek koruyucu bir tabaka olarak davranır. Renkteki bu bozulma istenmiyor ve eğer kaplamanın orjinal pembe rengini muhafaza etmesi isteniyorsa, bakırla kaplanmış bütün ürünler koruyucu bir lak tabakasıyla kaplanmalıdır. Özellikle elektrokimyasal olarak kaplanmış bakır hassas olduğundan dolayı havada renk değiştirir ([http://www.galvanoteknik.org/dosyalar/elektrometal kaplama teknigiII.pdf](http://www.galvanoteknik.org/dosyalar/elektrometal%20kaplama%20teknigiII.pdf)).

2.2. Bakırın Elektrokimyasal Özellikleri

Bakırın diğer elementlerle birleşirken en dış yörüngesindeki bir veya iki elektronunu kaybeder ve çeşitli bileşikler oluşturur. Bakırın bir elektronunu kaybederek oluşturduğu bileşikler, cuprous veya bir değerlikli bakır bileşikler olarak adlandırılır. Bakırın iki elektronunu kaybederek oluşturduğu bileşiklere ise, cupric veya iki değerlikli bakır bileşikler denir. Bir değerlikli bakır bileşikler su içinde çözüldüğünde, bakır tuzu iyonize olur ve bir elektron kaybetmiş haldeki bakır iyonları ortaya çıkar, bu iyonlar net olarak bir pozitif (+) yüke sahiptirler. İki değerlikli bakır bileşikler, iki elektron kaybederek iyonize olduklarında net olarak iki pozitif yüklü hale geçerler. +1 değerlikli bakır (Cuprous) iyonunu metalik bakıra geri döndürmek için 1 elektron; +2 değerlikli bakır (Cupric) iyonunu metalik bakır haline geri döndürmek için 2 elektron gerektiğinden dolayı; şurası gayet açıktır ki; +1 değerlikli bakır iyonunun bakıra dönüşmesi için gereken enerji miktarı daha azdır. “Coulomb” ile anlatacak olursak; +2 değerlikli bakır çözeltisi kullanılarak belli ağırlıktaki bakır metalin kaplanması için gereken elektrik enerjisi miktarı, +1 değerlikli bakır çözeltisi kullanılarak yapılana göre iki kat daha fazladır.

Bir Faraday’lık elektrik enerjisi (96,500 coulomb) kullanıldığında, %100 katot veriminde +1 değerlikli bakır çözeltisinden 63,54 gr, +2 değerlikli bakır çözeltisinden 31,77 gr. bakır kaplama yapılır.

Bakır, elektromotor kuvvet serisinde hidrojenin oldukça altında bulunmaktadır. Bundan dolayı, sıradan bir asitli bakır banyosunda, katot verimi %100'e oldukça yakın bir değerdedir. Başka faktörlerin de etkili olduğu siyanürlü ve başka tipteki alkali banyolarda bu verim %30-40'lara kadar düşmektedir.

2.3. Elektrolitik Metal Kaplama

Elektrolitik metal kaplama, metalik veya metalik olmayan bir malzeme yüzeyinde elektrokimyasal metotlarla metalik film oluşturulmasıdır. Elektrolitik kaplama ile elde edilen yüzeylerin dayanıklılık, estetik gibi üstün özellikleri nedeniyle geniş kullanım alanı bulmaktadır. Bir metal yüzeyinin elektrolitik olarak kaplanmasında, yüzeyi kaplanacak olan elektrot katot olarak seçilir ve uygun bir elektrolite daldırılır. Anot ise yükseltgenerek çözünen ve katot üzerinde çöken metaldir (çinko, bakır, nikel vb.) ve % 99,98 gibi yüksek saflıkta olmalıdır. Bu sisteme doğru akım uygulanır, uygulama süresine bağlı olarak kaplamanın kalınlığı değişmektedir. Kaplamanın metal yüzeyine sıkıca tutunabilmesi için yüzeyinin temiz olması, herhangi bir film veya oksit tabakası içermemesi gerekmektedir. Bazı parametreleri değiştirerek kaplama kalitesi artırılabilir. Bunlar:

- Akım Yoğunluğu; akım yoğunluğunun artması ince taneli kristaller oluşmasına neden olur ve kristallerin oluşum hızını artırır. Fakat belirli bir noktadan sonra, katot yüzeyinde deşarj olan metal iyonları çözelti içinden gelenlerle yeterince karşılanamaz ve katotta bir fakirleşme meydana gelir, bunun sonucunda homojen olmayan, siyah ve süngerimsi bir kaplama oluşur.
- Konsantrasyon ve karıştırma; düşük konsantrasyonda ince taneli, yüksek konsantrasyonda ise daha iri taneli kristaller oluşur. Elektrolitin veya katodun hareket ettirilmesi ile katot bölgesindeki yerel fakirleşmeyi ortadan kaldırmak mümkündür.
- Sıcaklık; sıcaklığın iki farklı etkisi vardır. Düşük sıcaklıklarda difüzyonu artırarak küçük kristallerin, yüksek sıcaklıklarda katot polarizasyonunu azaltarak iri kristallerin oluşumu sağlanabilir.
- Elektrolit ve kolloidler; elektrolit genellikle kaplanacak metalin tuzlarını içeren sulu çözeltidir. Bu nedenle suda çözünürlüğü çok olan tuzlar kullanılmalıdır.

Genelde kompleks tuzlarla elde edilen kaplamalar normal tuzlarla elde edilenlerden daha üstündür.

- pH'nın etkisi; elektrolitler, asidik (nikel, bakır, çinko kaplama banyoları) ya da alkali ve alkali siyanür yapılarında (siyanürlü çinko, kadmiyum, altın, gümüş vb.) hazırlanırlar. Kaplamanın gerekli pH değerinin altında veya üstünde olması kaplama kalitesini bozar.

- Kaplama gücü; düzgün yüzeyli olmayan, şekillendirilmiş bir malzeme yüzeyinde oldukça düzgün bir kaplamanın elde edilmesi için çözeltinin gösterdiği özelliğe kaplama gücü denir. Düzgün olmayan yüzeyli bir parçanın anoda yakın kısımları, ohm kanuna göre yakın noktalar arasındaki direnç değerleri daha az olması nedeniyle daha kalın bir tabaka ile kaplanır (Berkem, 1993).

2.3.1. Bakır kaplama banyoları

Bakır birçok değişik çözeltiden kaplanabilir. Bu çözeltiler iki ana gruba ayrılır: pH'ı 7'nin altında olan asidik tip banyolar, pH'ı 7'nin üzerinde olan alkali tip banyolar.

2.3.1.1. Asitli bakır banyoları

En sık kullanılan asitli bakır banyosu, bakır sülfat banyosudur. Bunun pek çok değişik türleri bulunmakla birlikte, temel içeriği; bakır sülfat (mavi vitriol) ve sülfürik asittir. Bakır sülfat bakır iyonları sağlarken; sülfürik asit hidrojen iyonları sağlayarak elektriksel iletkenliğini iyileştirir.

Kaplamanın daha şekillendirilebilir (yumuşak) olması için:

- 1- Akım yoğunluğu düşülür (genellikle en etkili yoldur).
- 2- Banyo sıcaklığı arttırılır.
- 3- Asit konsantrasyonu düşürülür.
- 4- Bakır konsantrasyonu arttırılır.

Daha sert ve düzgün kaplama yüzeyi elde etmek için:

- 1- Akım şiddeti arttırılır.
- 2- Banyo sıcaklığı düşürülür.
- 3- Asit derişimi arttırılır.
- 4- Bakır derişimi düşürülür.
- 5- Parlatıcı ilavesi yapılır.

2.3.1.2. Alkali kaplama banyoları

Alkali bakır kaplama banyoları içinde iki ana banyo tipi; siyanürlü bakır banyosu ve pirofosfatlı bakır banyosudur.

Bakır siyanür çözeltisi kullanılarak yapılan kaplama, toksik olduğundan dolayı pek tercih edilmez, çok gerekli olduğunda uygulanır. Genel olarak demir üzerine bakırın kaplanması kullanılır, nikel krom için de ön kaplama amacıyla tercih edilir. (Schlesinger, et. al., 1982,2000).

BÖLÜM 3

KOROZYON

3.1. Korozyonun Tanımı ve Önemi

Metaller doğada kararlı yapıları olan bileşik halinde bulunurlar. Bu bileşiklerden malzeme-enerji-emek ve bilgi harcayarak metal veya alaşımları üretilir. Üretilen metal ve alaşımların, doğada kararlı yapıları olan bileşikleri haline dönme eğilimleri yüksektir. Bu eğilim nedeniyle metaller bulundukları ortamda reaksiyona girerek önce iyonik hale sonra da ortamdaki başka elementlerle birleşerek bileşik haline hiçbir enerji vermeye gerek olmadan tabii olarak dönmeye çalışırlar. Bu durumda metal veya alaşımın fiziksel, kimyasal ve mekanik elektriksel özellikleri değişikliğe uğrar. Korozyon, hem metal veya alaşımın bozunma reaksiyonuna hem de bu reaksiyonun sebep olduğu değişikliğe verilen addır. Kısaca korozyon, bir metalin bulunduğu ortam içerisinde kimyasal veya elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu bozulması şeklinde de tanımlanabilir. Korozyon olayı enerji açığa çıkararak kendiliğinden yürür. Bazı soy metaller hariç teknolojik önemi bulunan bütün metal ve alaşımlar korozyona uğrayabilir.

Korozyon ayrıca metal ile yüzey arasında meydana gelen ve metalik malzemelerin zarar görmesine neden olan bir olaydır. Ayrıca korozyon ekonomik açıdan büyük kayıplara sebep olurken insan hayatını da zora sokar. Korozyonun önemini belirleyen, en belirgin göstergesi doğrudan ve dolaylı olarak yol açtığı ekonomik kayıplardır. Yapılan araştırmalara göre ülkemizde korozyon ve korozyondan doğan hasarlar gayri safi milli hasılanın yaklaşık %2-5 'i kadardır.

Metallerin çevresiyle etkileşerek oluşturdukları bileşiklere korozyon ürünleri denir. Korozyon ürünleri ortam şartlarına bağlı olarak metal yüzeyinden hemen uzaklaşabilir ya da yüzeyde kalabilirler. Korozyon ürünlerinin yüzeyden hemen uzaklaşması korozyonun sürmesi anlamına gelir. Ürünlerin yüzeyde kalması halinde ise korozyonun zamanla azalması ya da tamamen durması söz konusudur. Yüzeyde kalan

ve dayanıklı film oluşturan ürünler çoğunlukla oksitlerdir ve korozyonun belirli bir aşamasından sonra korozyonu önlerler. Bu tür oksitler “koruyucu metal oksitler” olarak bilinirler (Yakar, 2006; Çoban ve Sezer, 1999).

3.2. Korozyona Etki Eden Parametreler

Ortamın özelliklerinin etkisi; korozyon hızı, öncelikle metalin içinde bulunduğu ortamın cinsi ve özelliklerine bağlıdır. Ortamın korozif özelliği, geniş ölçüde ortamın bileşimine bağlıdır. Bunlardan nem miktarı, asitlik, bazlık, havanın, oksijenin ve suyun ortam tarafından geçirilebilme yeteneği, kaçak akım ve biyolojik organizmalar vb. ortamın direncine etki ederler. Yüksek dirençli ortamlarda korozyon yavaş olur. Ortamdaki su ve tuz oranı arttıkça ortamın iletkenliği ve korozyon hızı artar. Ortamın içindeki metalik yapılar, yüzeydeki su filmi ve bunun içindeki çözünmüş oksijenin etkisiyle korozyona uğrarlar. Ortamda hareket olmadığı için su ve oksijen gibi korozif maddelerin metal yüzeyine erişmesi ortamın yapısı ve bileşimi ile yakından ilgilidir.

Malzeme seçiminin etkisi; korozyona sebep olan etkenlerden biri de birbiriyle potansiyel farkı bulunan metallerin bir arada kullanılmasıdır. Bu durum korozyonu başlatıcı ve hızlandırıcı bir etkendir. Örneğin çok düşülen bir hata olarak çelik saçtan yapılan panoların üzerine konulan paslanmaz çelik cıvata ve contalar bulundukları bölgede galvanik korozyona sebep olmaktadır. Bu tip durumlarda ana yüzeye civatalar ya da contalar plastik civatalar ile izole edilmelidir.

Sistem dizaynı; korozif malzemelerin depolandığı sistemlerde korozif ortamın (su vb.) birikmesini engellemeye yönelik tasarımlar uygulanmalıdır. Ayrıca içinde sıvı birikintisine sebep olabilecek çok ince aralıklardan kaçınılmalıdır.

Sıcaklığın etkisi; ortam sıcaklığının artması iyon hareketini artırarak korozyon hızını artırır. Sıcaklığın artmasının oksijen konsantrasyonunu düşürücü ve dolayısıyla korozyon hızını düşürücü etkisi de vardır. Ancak bu etki iyon hareketinin artmasından dolayı olan reaksiyonların yanında oldukça zayıf kalmaktadır.

Taneler arası özellik farkları; metallerin tane boyutları arasındaki farklar ve iki tanedeki farklı konsantrasyonlar neticesinde iki tanenin sınırı korozyon başlangıcı için uygun bir ortam oluşturur.

Sistemin bulunduğu ortamın oksijen konsantrasyonu; ortamdaki çözünmüş hava konsantrasyonu her yerde aynı olmayabilir. Farklı havalandırma koşullarındaki sistemlerde yan yana duran sistem bir bölgede anot iken hemen yanındaki bölgede katot görevi görerek elektrokimyasal korozyona sebep olabilir.

Zemin elektriksel özgül direncinin etkisi; düşük elektriksel özgül dirençli bölgelerde iletkenliğin yüksek olması iyonik ortamın daha aktif olmasına sebep olmaktadır. Bundan dolayı korozyon mekanizması daha hızlı gelişir (Porejko, et. al., 1968).

3.3. Korozyonun Elektrokimyasal Mekanizması

Sulu ortamda elektron alışverişi ile gerçekleşen oksidasyon (elektron verme) ve redüksiyon (elektron alma) reaksiyonlarına elektrokimyasal reaksiyonlar denir. Atmosferde, su içinde, toprak altında oluşan korozyon reaksiyonları bu tip reaksiyonlara örnek verilebilir. Atmosferde ve toprak altındaki metallerin yüzeyinde de değişik kalınlıkta su filmi vardır. Su içinde hava ve onun bileşeni olan O₂ gazı belli oranda çözüldüğünden O₂ gazı metal yüzeyinde redüklenerek yani elektron alarak iyonik hale dönüşür. Metal de elektronlarını O₂'ne vererek oksitlenirse katı halden sulu iyon hale dönüşerek kimyasal olarak değişikliğe uğrar. Sulu ortam-metal ara yüzeyinde metalin kimyasal özelliklerinin değiştirmesine korozyon denir.

Korozyonun hızını belirleyen, metalin çözünme reaksiyonu anotta meydana gelir. Bu da katot da gerçekleşen redüksiyon reaksiyonunun hızı ile orantılıdır. Katodik olayların en önemlileri sulu ortamda çözünmüş oksijen gazının reaksiyonu ve hidrojen iyonunun redüksiyonudur.

Korozyon, aralarında elektriksel ve elektrolitik teması olan ve potansiyel fark oluşabilen metalik iki bölge veya nokta arasında gerçekleşir. Daha soy olan yüzeyde katot reaksiyonu, daha aktif olan yüzeyde anot reaksiyonu oluşur. Anot kısmında yükseltgenme, katot bölgesinde ise indirgenme reaksiyonu olur.

Metalde bulunan yapısal, kimyasal, mekanik veya ısı farklılıkları, iki farklı metalin etkileşmesi, ortamda bulunan ve katot reaksiyonu verebilenlerin konsantrasyonlarının metalin değişik bölgelerinde farklı olması potansiyel farkın oluşmasına neden olan durumlardır (Eppelboin, et. al., 1972; Franceschetti and Macdonald, 1982; Glarum and Marshall, 1981).

Korozyon hücrelerini oluşturan anodik ve katodik reaksiyonlar şöyledir:

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde bakırın, H_2SO_4 içerisinde çözünme sürecini ifade eden bakırın anodik olarak çözünmesinin iki adımda gerçekleştiği görülmektedir (Amin and Khaled, 2009; Ruth et. al., 1999).



Katot reaksiyonu elektrolit ortamının pH derecesine ve elektrolit içindeki çözünmüş oksijen konsantrasyonuna bağlıdır. Doğal elektrolitler içinde yürüten korozyon olaylarında katotta başlıca aşağıdaki iki reaksiyondan biri söz konusu olur.

a) Asidik ortamlarda katot reaksiyonu hidrojen iyonu indirgenme ile gerçekleşir. Hidrojen çıkışı için elektrolit pH derecesinin küçük olması gerekir.



b) Nötral ve çözünmüş oksijenin bulunduğu ortamlarda katot reaksiyonu su içinde çözünmüş olan oksijenin elektron alarak hidroksil iyonu haline dönüşmesi şeklinde yürür.

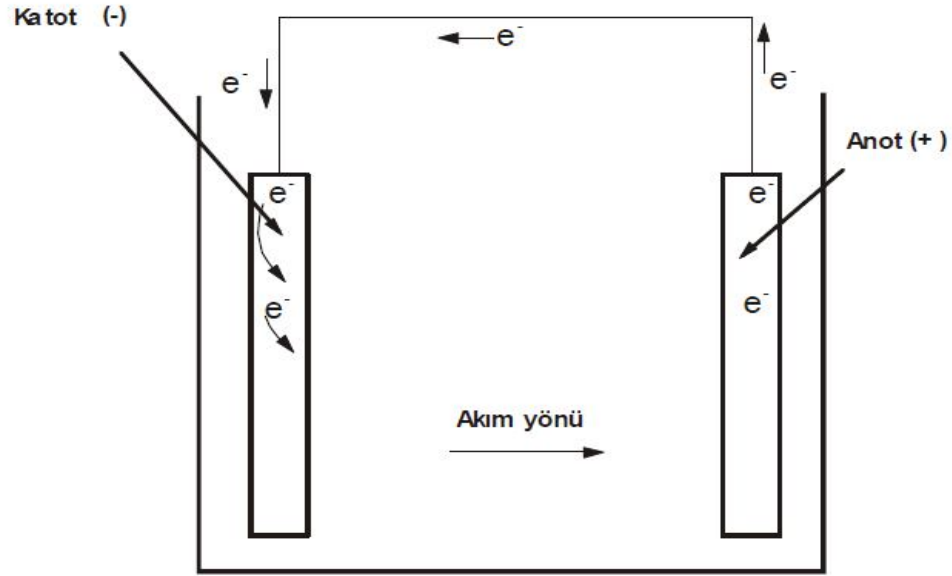


Anot ve katot arasındaki potansiyel farkı arttıkça korozyon hızı da o derece artar. Korozyon sonucu anotta metal çözünerek iyon halinde çözeltiye geçer (MEGEP, 2009).

Korozyon tepkimeleri elektrot/elektrolit ara yüzeyinde metalin çözünmesi şeklinde gerçekleşir. Elektrot/elektrolit ara yüzeyinde gerçekleşen tepkimeler difüzyon, adsorplanma, reaksiyon kademesi, desorplanma ve geriye difüzyondur.

- Difüzyon; elektrolit içerisindeki iyon ve moleküller elektrot yüzeyine doğru difüzyonlanır.
- Adsorplanma; yüzeye kadar difüzyonlanmış moleküller yüzeyde adsorbe olur.
- Reaksiyon kademesi; yüzeyde adsorbe olmuş moleküller elektrokimyasal tepkimeye uğrar.
- Desorplanma; yüzeyde oluşan ürünler desorbe olur.
- Geriye difüzyon; desorbe olmuş ürün molekülleri yüzeyden çözelti içine doğru difüzyonlanır.

Korozyon ürünlerinin, yüzeyden uzaklaşması korozyonun sürmesine neden olur. Yüzeyde tepkime vermek üzere difüzyon ile gelip tepkime ürünlerinin desorpsiyonu ile olayın sürmesini sağlayan iyonlar daha çok katodik tepkimedeki iyonlardır. Korozyon olaylarında hem katodik tepkime ürünlerinin hem de korozyon ürünlerinin uzaklaşması yüzeyin daha sonraki tepkimesi için açık kalmasını neden olur ve korozyon devam eder (Erbil, 1985).



Şekil 3.1. Elektrokimyasal olarak korozyonun şematik gösterimi

Şekil 3.1.'de görüleceği gibi metalin anotta kimyasal şeklini değiştirerek oluşturduğu metal iyonları elektronik iletken vasıtasıyla katoda taşınır. Pozitif yüklü iyonlar katoda, negatif yüklü olanlar ise anota giderler. Elektron hareketi ile akım ters işaretli olup metalde elektron hareketini akım gösterir. Akım birim zamanda hareket eden elektronların bir ölçüsü olduğundan anotta meydana gelen kimyasal değişikliğin miktarını gösterir. Korozyon hücresinden ölçülen akıma korozyon akımı (I_{corr}) denir. Korozyon hücresinde anot reaksiyonunun korozyon hızı ile katot reaksiyonunun korozyon hızı eşittir. İki tip korozyon hücresi vardır:

- Makrokorozyon hücresi, korozyon olayında çözünmenin olduğu bölge (anot) ile redüksiyonun olduğu bölge (katot) birbirinden ayrı ise yani metal sadece anot bölgesinde çözünürse bölgesel bir korozyon söz konusudur. Bu tip korozyonun olduğu hücreye makrokorozyon hücresi denir.
- Mikrokorozyon hücresi, metal yüzeyinde atomal boyutta bir nokta anot ve katot olarak davranış gösterebilir. Metalin tüm yüzeyi gelişigüzel çözünür. Bu tip korozyonun olduğu hücreye mikrokorozyon hücresi denir.

Korozyon aşağıdaki durumlarda meydana gelmez:

- Anot ve katot arasında elektronik bağ yoksa ki bu da elektronların taşınamayacağı anlamına gelir.
- Anot ve çözelti veya katot ve çözelti arası temas engellenirse.
- Sistemde iletken bir sulu çözelti yoksa (MEGEP, 2009).

3.4. Termodinamik Açıdan Korozyon

Korozyon olayının ve genel anlamda kimyasal reaksiyonların kendiliğinden yürüyüp yürüyemeyeceği termodinamik yöntemlerle kesin olarak belirlenebilir. Korozyon hızı hakkında elektrokimyasal termodinamik yardımıyla bir fikir edinebilmek mümkün değildir; ancak reaksiyon kinetiği incelenerek anlaşılabilir. Termodinamik yasalarına göre bir kimyasal reaksiyon ancak serbest enerji değişimi negatif ($\Delta G < 0$) olduğu zaman kendiliğinden yürüyebilir. O halde belli bir ortamda anot ve katot reaksiyonlarının toplamından oluşan korozyon reaksiyonunun serbest entalpi değişimi hesaplanarak korozyonun meydana gelip gelmeyeceği teorik olarak belirlenebilir.

Herhangi bir ortamda elektrot reaksiyonu için eğer $\Delta G > 0$ ise, korozyon olayının gerçekleşemeyeceği kesin olarak söylenebilir. $\Delta G < 0$ olması halinde ise, korozyon olayı mümkün olabilir.

$$\Delta G = -nFE \quad (5)$$

Reaksiyon eğiliminin ölçüsü olan serbest enerji değişimi Eşitlik 5 ile verilen denklemden bulunur. Burada potansiyel farkı E, hücrenin elektromotor kuvveti (emk) olarak adlandırılır.

Elektrokimyasal tepkimelerde daima elektron alışverişi olduğundan bu tepkimeleri elektron üreten ve elektron tüketen olarak iki yarı tepkimeye (anodik ve katodik tepkime) ayırmak mümkündür. Her bir yarı tepkimenin serbest tepkime enerjisine ayrı ayrı bakılarak tepkimenin olup olmayacağı hakkında fikir sahibi olunabilir.

3.4.1. Katodik tepkimenin termodinamiği

Korozyon olayları sırasında görülen birçok katodik tepkimeden başlıcaları şunlardır:

- 1) Hidrojen iyonlarının, H^+ , indirgenmesi ile yürüyen hidrojen gazı çıkışı;



Bu elektrot yarı tepkimesini karşılayan potansiyel:

$$E = E_o + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} - \frac{RT}{2F} \ln P_{H_2} \quad (7)$$

Genel olarak H^+ iyonu aktifliği pH kavramı ile verilir. Buna göre, hidrojen elektrot için $E_o=0$ kabul edildiğinden bu bağıntı,

$$E = -0,059 \text{ pH} - \frac{RT}{2F} \ln P_{H_2} \quad (8)$$

şeklinde verilebilir. Korozyon sırasında hidrojen çıkışı oluyorsa, metal yüzeyindeki hidrojen gaz basıncı, P_{H_2} , yaklaşık atmosfer basıncı büyüklüğündedir ve bu bağıntıda son terim ihmal edilir. Bu koşullarda potansiyelin pH'la değişimi doğrusal olup doğrunun eğimi -0,059'a eşittir.

- 2) Hidrojen peroksit ya da su oluşturmak üzere oksijen indirgenmesi;



bu tepkimeyi karşılayan potansiyel;

$$E = 0,68 - 0,059 \text{ pH} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H_2O_2}}{P_{O_2}} \quad (10)$$

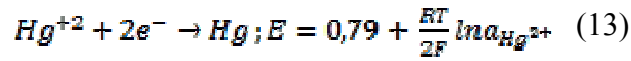


bu tepkimeyi karşılayan potansiyel ise;

$$E = 1,23 - 0,059pH - \frac{RT}{4F} \ln P_{O_2} \quad (12)$$

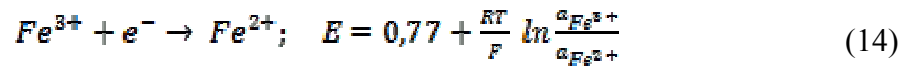
şeklinde verilebilir. Oksijen basıncının bir atmosfer olduğu koşullarda potansiyelin pH'la değişimi gene, -0,059 eğimli bir doğrudur.

3) Katodik tepkimelerin bir diğer tipik örneği, ortamda bulunan daha soy bir metal iyonunun indirgenmesidir. Metal yüzeyinde oluşan bir oksidin çözünerek iyon haline geçmesi ve bu iyonun da indirgenerek metal haline geçmesi olayıdır. Hg^{+2} iyonunun indirgenmesi örnek gösterilebilir.



görüldüğü gibi pH'ya bağımlı değildir.

4) Çözelti içinde bulunan daha yüksek değerlikli bir iyon daha düşük bir değerliğe indirgenebilir:



Bu koşullarda da pH'a bağımlılık yoktur.

3.4.2. Anodik tepkimenin termodinamiği

Anodik tepkime başlıca metalin yükseltgenmesidir;



Bu basit çözünme denklemine göre;

$$E_{\text{cor}} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} \quad (16)$$

bağıntısı yazılır. Bu potansiyel korozyon tepkimesindeki $e_{\text{yük.}}$ olarak işaretlenen potansiyeli karşıladığından, $e_{\text{ind.}} > e_{\text{yük.}}$ olduğu sürece metal korozyona uğrar. Ancak, $e_{\text{yük.}}$ potansiyeli E_0 'ın yanı sıra daha birçok faktöre bağlıdır. Örneğin bağıntıda görülen $a_{M^{n+}}$ iyon aktifliği potansiyeli belirleyen en önemli faktörlerdendir ve hiçbir zaman ortamda görüldüğü basit şekliyle bulunmaz. Korozyona uğrayan metalin korozif ortama terk edildiği başlangıç koşullarında ortamda hiç metal iyonu bulunmayabilir ya da eser miktarda olabilir.

Korozyonun başlamasıyla birlikte iyon derişimininde artması potansiyelin de değişmesine neden olur. Metal iyonu ortamda bulunan değişik iyonlarla bileşikler oluşturur. Oluşan bileşik çözünürlüğü zor olan, az iyonlaşan bileşikler olabilir. Bu durumda metal iyonlarının aktifliği bileşiğin çözünürlüğü ve iyonlaşma sabiti tarafından denetlenir ve ortamda bulunan başka iyonlarla kompleks iyonlar oluşturabilir (Erbil, 1985).

3.5. Korozyon Reaksiyonlarının Kinetiği

Bir metal kendi iyonlarını içeren bir çözeltiye daldırılırsa, bir süre sonra metal ve iyonları arasında aşağıdaki dengeye ulaşılır.



Denge halinde metalin oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonlarının elektron değişimi hızı birbirine eşittir bu nedenle oksidasyon ve redüksiyon akım yoğunlukları da birbirine eşit olur.

$$i_a = i_c = i_0 \quad (18)$$

(i_o) akım yoğunluğuna denge akım yoğunluğu adı verilir. Denge halinde ölçülen E_o potansiyeline de denge potansiyeli denir.

Elektroda bir (i) dış akım uygulanması durumunda $i_a = i_c$ eşitliği bozulur. Devreden geçen net akım bu ikisi arasındaki farka eşit olur. Bu durumda elektrot potansiyeli de, hiç akım geçmediği (E_o) değerinden farklı bir (E_i) değerini alır. Akım geçerken elektrot potansiyelinde meydana gelen değişime “polarizasyon” denir. Polarizasyon sonucu elektrotlarda bir aşırı gerilim (η) meydana gelir.

$$\eta = E_i - E_o \quad (19)$$

Burada η , aşırı gerilim; E_i , (i) akımı altında ölçülen elektrot potansiyeli; E_o , akımsız (denge halinde) ölçülen elektrot potansiyelidir

Polarizasyon olayı, elektrotlarda yürüyen kimyasal reaksiyonların hızı, geçen akımdan daha küçük ise meydana gelir. Anot ve katot polarizasyonları hücreden geçen akım yoğunluklarına bağlı olarak artar. Denge halinde bir korozyon potansiyeli (E_{cor}) ve buna karşılık gelen bir korozyon akımı (i_{cor}) oluşur (<http://w3.gazi.edu.tr/~balbasi/bölüm-6.pdf>).

3.6. Korozyon Hızının Belirlenmesinde Kullanılan Yöntemler

Metalin birim zamandaki çözünme miktarına korozyon hızı denir. Son yıllara kadar korozyon hızının ölçülmesi birim zamandaki kütle kaybının belirlenmesine dayanıyordu. Bu yöntemle korozyon hızının belirlenmesi, hem uzun zaman alması hem de ortalama hızını vermesi nedeniyle avantajlı değildir. Son yıllarda gelişen elektrokimyasal yöntemlerle korozyon hızının ölçümü anodik ve katodik polarizasyon eğrilerinden biri veya ikisinin birlikte kullanılmasına dayanmaktadır (Topal, 2007).

Korozyon olayında anot ve katot arasında geçen akım, elektrot potansiyelinde bir değişiklik meydana getirir. Değişime bağlı olarak denge potansiyeli, yani korozyon

potansiyeli ve korozyon akım yoğunluğu ölçülebilir (Popova, 2008). Son zamanlarda elektrokimyasal tekniklerin gelişmesi ile birlikte korozyon hızının belirlenmesinde polarizasyon eğrileri kullanılmaya başlanmıştır. Galvanostatik veya potansiyostatik ölçümlerle elde edilen polarizasyon eğrileri değerlendirilerek Tafel ekstrapolasyonu veya lineer polarizasyon yöntemleri kullanılarak korozyon hızları çok kısa sürede belirlenebilmektedir. Korozyon akımının belirlenmesi için korozyon potansiyeli ve akım-potansiyel eğrilerinin bilinmesi gerekir (Berger, 1990; Jones, 1996; Beech 2004). Akım-potansiyel eğrileri akım veya potansiyelden birinin kontrollü olarak değiştirilmesine karşın diğerinin aldığı değerlerin grafiğe geçirilmesi ile elde edilir. Korozyon hızının belirlenmesinde kullanılan yöntemler aşağıda verilmiştir.

3.6.1. Kütle kaybı yöntemi

Kütle kaybı yönteminde, korozif ortama yerleştirilen çalışma elektodunun yapılan deney sonucunda kütlesindeki azalma korozyon hızını ifade etmektedir. Bu yöntemin uygulanabilmesi için deney süresinin uzun tutulması gerekmektedir. Buna rağmen çok sağlıklı sonuçlar elde edilmesi mümkün değildir. Çünkü uzun zamanda oluşan korozyon hızı belirlenebilirken, anlık korozyon hızı belirlenemez (Topal, 2007).

Kütle kaybında en çok kullanılan birim mpy (yılda mil olarak azalma)'dır. Korozyon hızı hesaplanırken aşağıdaki formül kullanılabilir:

$$mpy = \frac{129 (AM)(i)}{np} \quad (20)$$

Mpy, kütle kaybı (mil/yıl); AM, atomik kütle (g); i, korozyon akım yoğunluğu (mA/cm²); ρ, yoğunluk (g/cm³); n, oksidasyon olan atom başına kaybolan elektron sayısını ifade etmektedir.

3.6.2. Galvanostatik yöntem

Polarizasyon eğrilerinin elde edilmesinde yakın zamana kadar galvanostatik yöntem kullanılmaktaydı. Bu yöntemde göre anodik ya da katodik polarizasyon eğrisi elde etmek üzere incelenen metal anot olarak bağlanarak belirli bir akım, R direnci değiştirilerek, bu elektrotlara uygulanır ve onları karşılayan potansiyeller yüksek dirençli bir voltmetre ile ölçülür (Üneri, 1998).

Bu eğrilerin elde edilmesi amacı ile kullanılan galvanostatik yöntemde, kontrol edilen değişken akım yoğunluğudur. Fakat bu yöntem eğrinin lineer olduğu bölgelerde daha doğru sonuç verirken, pasifleşme incelemeleri için yetersiz kalmaktadır (Marcus, 2002).

3.6.3. Elektrokimyasal kuartz kristal mikroterazi (EQCM) yöntemi

Elektrot-elektrolit ara yüzeylerindeki değişimleri incelemek amacıyla farklı yöntemler kullanılmaktadır. Elektrot-elektrolit ara yüzeyindeki kütle değişiminin meydana geldiği korozyon, elektrokimyasal biriktirme, yüzey temizleme, elektrosorpsiyon, iyon değişimi, elektropolimerizasyon gibi pek çok elektrokimyasal süreçte, yeni yöntemlerden biri olan EQCM kullanılmaktadır (Yurt ve Pınarbaşı, 2010).

Bu cihazlar bir elektrokimyasal işlem sırasında meydana gelen kütle değişimlerini, kolayca ölçülebilen bir sinyal olan, rezonans frekansında sapmaya dönüştürürler. Cihazların en önemli özelliği, çalışmalarda bir elektrokimyasal reaksiyon süresince yüksek kütle hassasiyeti göstermesi ve olayın gerçekleştiği anda meydana gelen değişimi hemen gözlemlene şansı sunmasıdır. EQCM, kütleli değişiklikleri, bir elektrik sinyaline çevirebilen mükemmel bir yaklaşımdır. Çünkü oldukça hassastır ve frekansın çıkış sinyaline dönüşümü kolaydır (Behling, et. al., 1998). Şekil 3.2.'de EQCM cihazı gösterilmektedir.



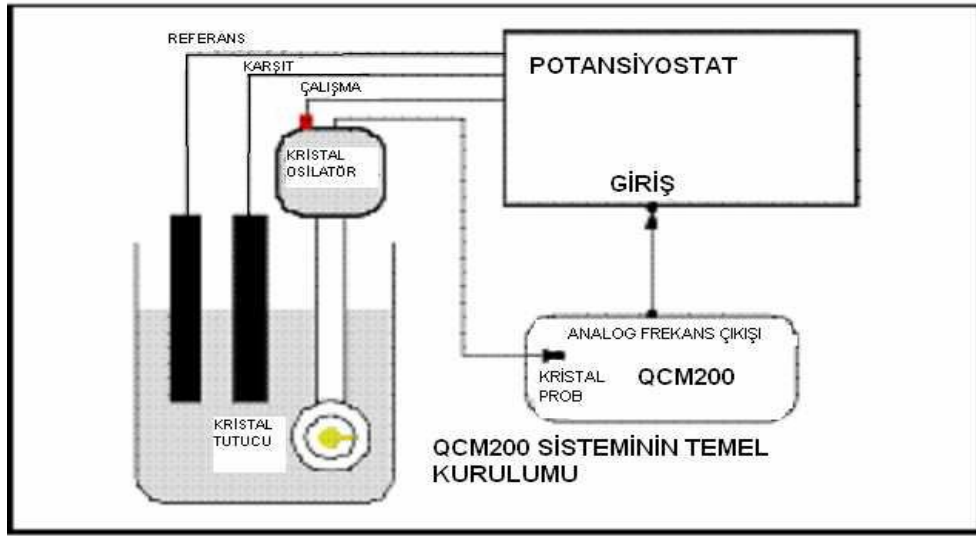
Şekil 3.2. EQCM cihazı

EQCM yönteminde kullanılan kuartz kristal, aralarında alternatif elektrik alanı üreten iki metal elektrot arasına sıkıştırılarak hazırlanmıştır. Metallerin rezonans frekansı kristalde titreşim hareketine neden olmaktadır. Bu rezonans frekans kristaldeki kütle değişimine duyarlıdır ki bu sayede kristaldeki kütle değişimi belirlenebilir (Yurt ve Pınarbaşı, 2010).

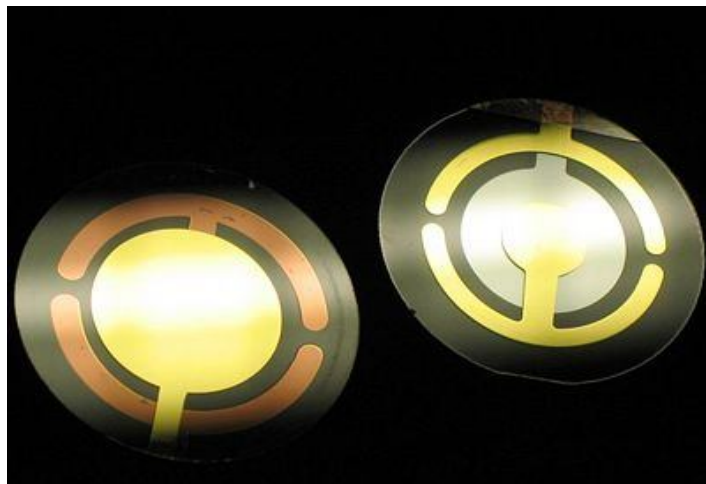
Elektrokimyasal kuartz kristal mikroterazi tekniğinde kullanılan kuartz kristal, elektrokimyada birçok uygulaması olan, yıllardır kullanılan çok hassas bir piezoelektrik malzemedir. Piezoelektrik özelliğe sahip kuartz, SiO_2 monokristalidir. Her bir birim hücresi üç tane SiO_2 molekülünden oluşan kuartz kristali, çoğu kimyasal çözücülerden etkilenmediği gibi, kristal yapısını çok yüksek sıcaklıklara kadar koruyabilmektedir (Faccio, et. al., 1995).

Simetri merkezinden yoksun birçok kristalin karakteristik özelliklerinden biri, piezoelektriktir. Piezoelektrik özellik, kristale bir gerilim uygulandığında, elektriksel alan üretebilmesi anlamına gelir. Kuartz kristal de, doğal bir piezoelektrik malzemedir. Temel olarak piezoelektrik etki, mekanik basınç altında bırakılan bazı yalıtkan kristallerin bir yüzünde pozitif, karşı yüzünde ise negatif elektrik yüklerinin ortaya çıkması şeklinde tanımlanmaktadır. EQCM ölçümleri genellikle, dönüşümlü

voltametri, diferansiyel kapasitans, kronokulometri, EIS gibi diğer elektrokimyasal ölçümler ile birlikte kullanılmaktadır. Bu şekilde, elektrot/elektrolit ara yüzeyinde var olan çeşitli türlerin miktarı ve tipi hakkında daha fazla bilgi edinilebilir. Şekil 3.3.'de EQCM200 sisteminin temel kurulumu, Şekil 3.4.'te ise altın kuartz kristal elektrot gösterilmektedir (Bard and Faulkner, 2001).



Şekil 3.3. EQCM200 sisteminin temel kurulumu



Şekil 3.4. Altın kuartz kristal elektrot

EQCM çalışmaları, kristal öncelikle, tayini yapılmak istenen metal ile kaplanır. Kaplamadan dolayı kristalin yüzeyindeki kütle artışı nedeniyle kristalin titreşim frekansı düşer. Kristalin bu yeni frekansı, temel titreşim frekansı olarak ölçülür ve kaydedilir. Ardından kristal, tayini yapılacak analitin bulunduğu ortama konulur. Tayini edilmek istenen maddenin kristal üzerine adsorpsiyonu nedeniyle, kristal üzerinde birikir. Meydana gelen kütle artışı kristalin titreşim frekansını tekrar düşürür. Frekans sayıcıda okunan değer ile kristalin sahip olduğu temel frekans değeri arasındaki fark alınır ve Sauerbrey eşitliği yardımıyla kristal yüzeyine adsorplanan madde miktarı hesaplanır (Chao ve Shih 1998).

Bir kütle sensörü olarak kuartz kristallerin potansiyel yararlılığının farkına varan ilk bilim adamı Sauerbrey'dir. Sauerbrey, gaz fazında EQCM elektrodun yüzeyindeki kütle değişimleri ile ilgili bu doğal piezoelektrik malzemelerin aşırı hassasiyetini ispat etmiştir. Sauerbrey'in bu alanda elde ettiği ana sonuç, kristalin titreşim frekansında gözlenen değişim ile EQCM elektrot yüzeyinde birim alandaki kütle değişimini bağıntılandıran Sauerbrey denklemidir.

$$\Delta f = -C_f \Delta m \quad (21)$$

Sauerbrey denkleminde;

Δf : Gözlenen frekans değişimi (Hz), C_f : Kuartz kristal rezonatörün boyutlarına ve özelliklerine bağlı bir sabit, Δm : Birim alandaki kütle değişimi (g/cm^2) göstermektedir.

Frekans değeri, kütle artışı ile azalır. Ancak, frekans değişiminin bağlı olduğu başka parametreler de vardır. Bunlar;

- Çözelti viskozitesi,
- Viskoelastik özellikleri,
- Sıcaklık değişimi,
- Yüzey pürüzlülüğündeki değişim,
- Ortamın basıncı.

$$\Delta f = -C_f \Delta m \quad C_f = \frac{2f_0^2}{\sqrt{\rho \mu A^2}} \quad \Delta f = -\frac{2f_0^2 \Delta m}{A \sqrt{\rho \mu}} \quad (22)$$

Burada;

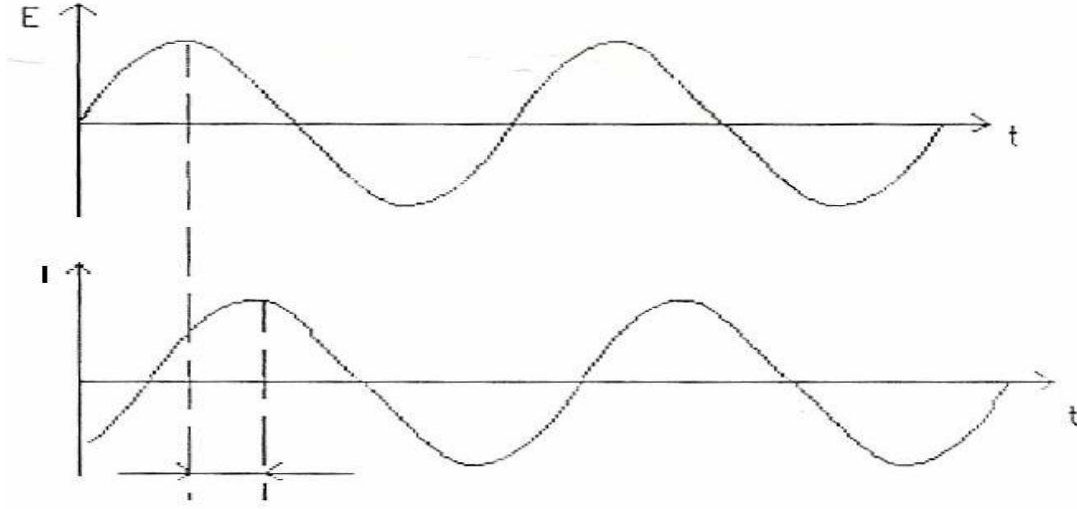
Δf : frekans değişimi (Hz), f_0 : kristalin rezonans frekansı (Hz), Δm : kütle değişimi (g), A : elektrot alanı (cm²), μ : kristalin kesme katsayısı ρ : kristal yoğunluğu (g/cm³) göstermektedir.

Elektrokimyasal kuartz kristal mikroterazi yöntemi, tek tabaka ve çoklu tabakaların birikme ve çözünmelerinde, potansiyel altında birikmede (UDP), polimer kaplı elektrotlardaki kütle transferinde, elektrotlardaki korozyon çalışmalarında, adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemlerinde, reaksiyon mekanizmasının aydınlatılmasında, yüzey pKa tayinlerinde ve analitik sensör çalışmalarında kullanılır.

Metal-çözelti ara yüzeyinde gerçekleşen ve EQCM'nin duyarlı olduğu tek işlem, kütle değişimi değildir. EQCM, bunun yanı sıra, yüzeydeki viskozite ve yoğunluk değişimi, basınç, sıcaklık ve elektrot pürüzlülüğü gibi diğer değişimlere de hassastır (Bard and Faulkner, 2001).

3.6.4. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemi

EIS ölçümleri, elektrot kapasitansı ve yük transfer kinetiği hakkında bilgi verir. EIS ölçümleri normalde küçük bir uyarım sinyali ile yapılır. Bu durumun sebebi hücrenin cevabının doğrusal gibi gözükmesini sağlamaktır. Bir doğrusal (veya doğrusal gibi görünen) sistemde, faz kayması ile beraber sinüzoid potansiyeline karşı oluşan cevap aynı frekanstaki bir sinüzoid olacaktır (Yuan et. al., 2007).

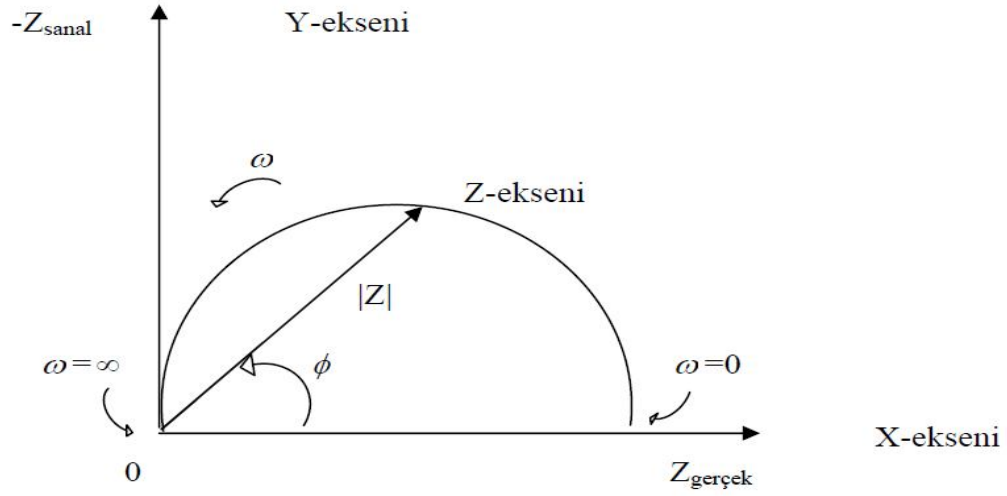


Şekil 3.5. Doğrusal bir sistemde sinüzoidal akım cevabı

Direnç ve empedans terimleri, doğru akım (dc) devrelerinde akımın veya elektronların akmasına karşı gösterilen zorluk anlamındadır. Alternatif akım (ac) devrelerinde ise ilave iki devre elemanı daha vardır. Bunlar kapasitör ve indüktörler olup, akımın akmasını engellerler. Empedans karmaşık sayı ile ifade edilir. Direnç karmaşık sayının reel (gerçek) kısmını, kapasitans ve indüktans ise birlikte imajiner (sanal) kısmını oluşturur.

Bir devrenin empedansı, toplam olarak devrede mevcut bütün direnç, kapasite ve indüktörlerin elektron akışına karşı gösterdiği zorluktur. Kapasitör ve indüktörlerin akım geçişine karşı gösterdiği zorluğa reaktans denir, X harfi ile gösterilir ve ohm(Ω) olarak ölçülür. Kapasite sembolü C olduğundan kapasiteden gelen reaktans X_C ile, indüktanstan gelen reaktans indüktans sembolü L olduğundan X_L ile gösterilir.

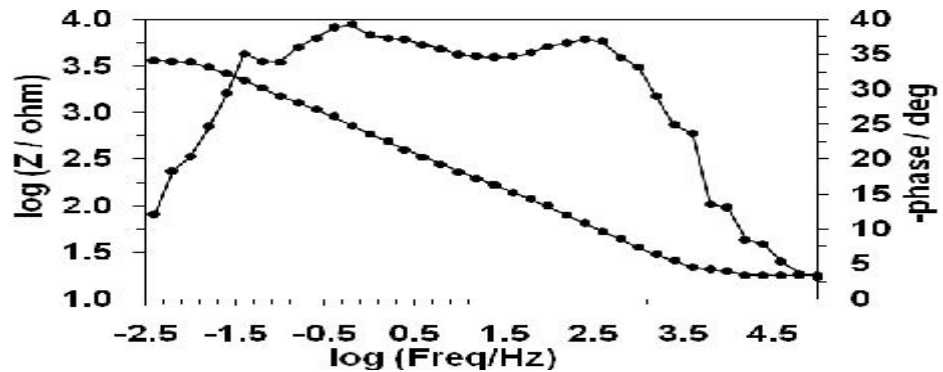
“Nyquist grafiği” gerçek kısım grafiğın Z eksenı üzerinde ve sanal kısmı Y eksenı üzerinde çizilmesiyle elde edilir (Bkz. Şekil 3.6.). Bu çizimde y-ekseninin eksi olduğuna ve Nyquist grafiğindeki her noktanın bir frekanstaki empedans değeri olduğuna dikkat edilmelidir (Borenstein, 1994; Beale et. al., 2012).



Şekil 3.6. Empedans vektörüne sahip Nyquist grafiği

Şekil 3.6.'da düşük frekanslı verilerin grafiğin sağ tarafında ve daha yüksek frekanslıların da solda olduğunu gösterecek şekilde işaretlenmiştir. Her devre için doğru olmasada, bu frekans arttıkça empedansın genelde düştüğü EIS verileri için doğrudur (http://www.gamry.com/App_Notes/EIS_Primer/EIS_Primer.htm, 2012).

Empedans verilerinin bir diğer gösterim metodu da Bode grafiği'dir. Empedans log frekansı ile x-ekseni üzerine ve hem empedansın mutlak değeri ($|Z|=Z_0$) ve hem de faz kayması y-ekseni üzerine çizilir (San et. al, 2012).

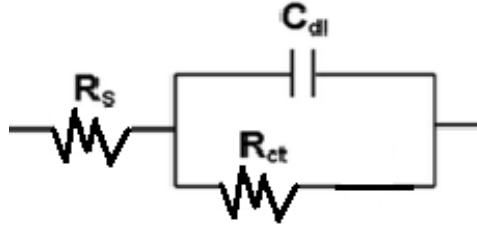


Şekil 3.7. Bode grafiği

Bode grafiği Şekil 3.7.'de gösterilmiştir (Demir,2010). Nyquist grafiğinin tersine, Bode grafiği frekans bilgisini açık olarak göstermektedir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi, elektrokimyasal reaksiyon mekanizmalarını incelemek için çok kullanışlı bir tekniktir. Alternatif akım elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemi, özellikle kaplama yapılmış elektrokimyasal korozyon sistemlerinin kinetiğini aydınlatmada kullanılan bir yöntemdir. EIS yönteminden, metal ile elektrolit ara fazının karakterizasyonunu belirlemekte, korozyon mekanizmasının tahmin edilmesinde ve korozyon hızının tespitinde yararlanılmaktadır (Crombie, 1984; He, 2005).

EIS verileri çoğunlukla bir eşdeğer elektrik devre modeline uygulanarak analiz edilmektedir. Modeldeki devre elemanlarının çoğu rezistanslar, kondansatörler, indüktörler gibi ortak devre elemanlarıdır. Kullanışlı olması amacıyla modeldeki elemanlar sistemin fiziksel elektrokimyasında bir karşılığının olması gerekmektedir. Çoğu model hücrenin çözelti direncini modelleyen bir direnç içermektedir. Çok az elektrokimyasal hücre tek bir eşdeğer devre elemanı ile modellenmektedir. Bunun yerine, EIS modelleri birbirine bağlı birden fazla elemandan oluşmaktadır. Elemanların hem seri hem de paralel kombinasyonu bulunmaktadır. Seri ve paralel kombinasyonlardaki devre elemanlarının empedansını tanımlayan basit formüller bulunması da avantaj sağlamaktadır (Iverson, 1987).

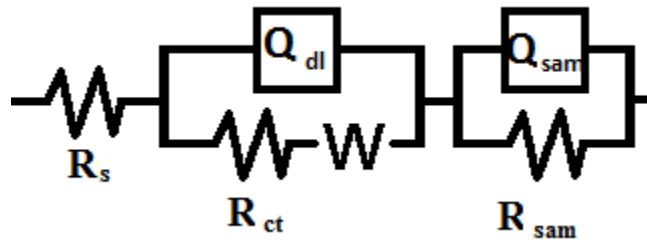
Çalışmalarda sıklıkla kullanılan modellerden bir tanesi, en basit ve en çok bilinen hücre modellerinden Randles hücresidir ve bir çözelti direnci R_s , bir çift katman kapasitörü C_{dl} ve bir yük transfer (R_{ct}) veya polarizasyon direnci (R_p) içerir. Kendi açısından kullanışlı olmasının yanı sıra Randles hücre modeli, diğer daha karmaşık modeller için genellikle bir başlangıç noktasıdır. Randles hücrenin eşdeğer devresi Şekil 3.8.'de gösterilmiştir. Bir Randles hücresi için Nyquist grafiği her zaman bir yarım dairedir (Beech and Gaylarde, 1999; Chang, 2009).



Şekil 3.8. Randles hücresinin eşdeğer devresi

EIS deneylerindeki kapasitörler genelde ideal bir şekilde davranmazlar. Gerçek hücreler üzerindeki çift katman kapasitörü, kapasitör gibi davranmak yerine bir sabit faz elemanı (CPE) olarak davranır.

Bazı durumlarda konsantrasyon polarizasyonu korozyon hızını belirleyebilir. Bu durumda Şekil 3.8.'de gösterilen Randles devresindeki R_{ct} 'ye seri bağlı, olayın konsantrasyon ve difüzyonla ilgili kısmını açıklayan, Warburg empedansı (W) eklenir (Solmaz, 2013).



Şekil 3.9. Oksitleniş bakır ve yüzey filmi kaplı bakır için devre

Devredeki R_s ; çözelti direncini, R_{ct} ; yük transfer direncini, R_{sam} ; silan SAM'lerinin yük transfer direncini, sabit faz elemanı olan Q_{sam} ; SAM'lerin kapasitansını ve Q_{dl} ; elektrot/elektrolit ara yüzeyindeki kapasitansı, W; Warburg empedansını ifade etmektedir (Zhang, et. al., 2010).

3.7. Korozyona Karşı Koruma Yöntemleri

3.7.1. Katodik koruma

Korozyona karşı metallerin katodik olarak korunmaları, korozyon potansiyelinden daha negatif bir potansiyelde tutulmasıyla sağlanır. Korozyon, anodik akımın yok edilmesi ya da en aza indirilmesiyle önlenabilir. Korozyon potansiyelinden daha negatif potansiyellerde anodik akım, normal korozyon akımından daima daha küçüktür. Metalin denge potansiyeline (tersinir potansiyel) eşdeğer bir katodik potansiyel uygulandığında anodik akım metalin yük değişimi akım yoğunluğu kadardır. Katodik koruma potansiyelinin kurumsal değeri E_{koruma} , metalin tersinir potansiyeline eşit ya da daha küçük olmalıdır. Tersinir potansiyelden daha küçük potansiyellerde metal de katodik olarak indirgenir.

Katodik koruma potansiyeli iki yoldan sağlanır.

- Bir dış enerji kaynağından potansiyel uygulanması: Bu amaçla korunacak metalin devreye katot olarak bağlandığı bir elektroliz devresi kurulur. Anot olarak dayanıklı grafit, Pt, Ni/NiO gibi bir metal ya da alaşım seçilir. Değişken direnç aracılığı ile belirli bir miktar akım uygulanarak potansiyelin koruma potansiyeline gelmesi ve potansiyelin orada kalması sağlanır.

- Kurban anot kullanılması yardımıyla: Korunacak metalden daha aktif olan Al, Mg, Zn gibi bir başka metal ya da alaşım metal bağlanır. Aktif metal çifin anodu olacağından korunacak metal katot olur ve böylece korunmuş olur. Katodik koruma gömülü yapılara uygulanabilir. Su ya da toprak için kısmen veya tamamen gömülü olmaları gerekir. Betonarme yapılara da katodik koruma uygulanabilmektedir. Ancak atmosferik korozyona karşı katodik koruma uygulanmaz.

3.7.2. Anodik koruma

Metalin anodik potansiyellere polarizasyonu ile sağlanan korumaya ya da metalin potansiyeli korozyon potansiyeline göre daha anodik değerlerde tutularak korozyon hızı azaltılması anodik koruma denir. Bu tür uygulamalar ancak pasifleşebilen metal ya da alaşımlara uygulanabilir. Sonuç olarak metalin pasif kaldığı bir potansiyele ulaşılması gerekir. Anodik koruma galvanik anodik koruma, elektrolitik anodik koruma ya da oksitleyici inhibitörler yardımıyla gerçekleştirilebilir. Galvanik anodik koruma için pasifleşebilen metal içine Pt, Pb, Ag, Cu gibi alaşım yapıcı soy metaller eklenebilir ya da pasifleşmiş metalin yüzeyi paslanmaz çelik, Ti, Ta ve Zr gibi maddelerle kaplanabilir. Elektrolitik anodik koruma için dışardan akım ya da potansiyel uygulanır. Korunacak malzeme anottur ve yardımcı bir katot yardımıyla pasiflik potansiyeline polarize edilen metalin potansiyostatla bu potansiyelde kalması sağlanır. Oksitleyici inhibitörlerin etkisi de, soy metal katkılı alaşım oluşturmaya benzer. Elektrolit içine eklenen oksitleyici inhibitör metalin kolayca oksitlenmesini ve yüzeyinde koruyucu oksit tabakasını oluşturmalarını sağlar. Her ne şekilde olursa olsun, anodik potansiyellere polarizlenen metal başlangıçta hızla çözünecektir. Ancak pasifleşme potansiyeline ulaştıktan sonra çözünme akımı gerçekte çok küçük olan pasiflik akımına eşit olur (Tangız, 2003).

3.7.3. İnhibitörler

İnhibitör, ortama düşük konsantrasyonlarda eklendiğinde ortamla metalin reaksiyonunu etkili bir şekilde önleyen, azaltan veya kontrol eden kimyasal bir maddedir. Korozyon inhibitörleri soğutma sistemleri, çeşitli arıtma birimleri, temizleme maddeleri, boru hatları, kimyasal işlemler, yağ ve gaz üretim birimleri gibi pek çok sisteme eklenir ve metallerin korunmasında önemi büyüktür. Etkin bir şekilde kullanılması için inhibitör çevreye zarar vermemesi, ekonomik olması ve istenilen etkiyi sağlaması gibi özelliklere sahip olması gereklidir. İnhibitör olarak kullanılan bileşikler, ortama belli miktarda ilave edilmek suretiyle korozyon hızını azaltmaktadır. Etkileri anodik, katodik ya da her iki tepkimenin hızını azaltarak korozyon hızını yavaşlatma

şeklinde. Etki ettikleri tepkimenin türüne göre anodik, katodik ya da karma inhibitörler olarak adlandırılırlar (Aksüt, 1982).

Inhibitörler başlıca şu yollarla etkirler:

- Metal yüzeyinde koruyucu tabaka oluşturarak
- Metalle reaksiyon verip yüzeyde adsorplanarak
- Metalle reaksiyon vermeyip, yüzeyde adsorplanarak
- Metal yüzeyinde, reaksiyon ürünleri ile çökelek oluşturarak

Inhibitör etkisinin hesaplanması Eşitlik 23’de verilmiştir (Üneri, 1998);

$$\text{Inhibitör Etkisi(\%)} = 100 \times (CR_{\text{inhibitörsüz}} - CR_{\text{inhibitörlü}}) / CR_{\text{inhibitörsüz}} \quad (23)$$

$CR_{\text{inhibitörlü}}$: İnhibitör içeren sistemin korozyon hızı, $CR_{\text{inhibitörsüz}}$: İnhibitör içermeyen sistemin korozyon hızını ifade etmektedir.

3.7.4. Kaplamalar

Korozyonu engellemek için, son yıllarda en çok gelişen korunma yöntemleri bu grupta toplanır. Dış etkilerin malzeme yüzeyinde, istenmeyen bozukluklara meydan vermemesi için, dış etkilere dayanıklı malzeme ile kaplanır böylece metalin yüzeyini kaplayarak korozi ortamla bağıntısını kesmek korozyonu yavaşlatmak mümkündür.

3.7.4.1. Oksit filmi ile kaplama

Metallerin yüzeylerinde oluşturulacak uygun bir oksit ile korozyona karşı daha dayanıklı hale getirilebilirler. Oluşturulan oksit katmanı korozyon direncini arttırmak için ya da daha sonraki bir işlem için (boyama, yağlama vb.) ön hazırlık niteliğinde olabilir.

Bakır ve alüminyum gibi metallerin yüzeyinde doğal olarak oluşan oksit filmi korozyona karşı oldukça koruyucudur. Bununla birlikte, metal yüzeyinde elektrolitik olarak da oksit katmanı oluşturularak korozyona karşı koruma sağlamak mümkündür.

3.7.4.2. Metal kaplamalar

Galvani; 18. yüzyılda elektrik akımı ile iyonların hareket ettiğini bulmuş ve bu yolla metal iyonlarını iki elektrot arasında transfer ettirmiştir. Bu nedenle metal kaplamanın temelini bulduğu kabul edilmiş ve birçok yerde kullanılan ‘galvaniz’ kelimesi bu bilim adamının soyadından gelmiştir. Daha sonra bu konuda birçok bilim adamı çalışmış olmasına rağmen temel teoriyi Faraday keşfetmiştir. Faraday uygulanan akım değeri ile transfer edilen iyonlar arasındaki bağıntıları formüle etmiştir. Kendi adıyla anılan bu kanunlar ile artık tüm kaplama işlemleri günümüzde teorik olarak hesaplanabilmektedir. Ancak metal kaplama işleminin kullanılmaya başlanması sanayi devriminden sonra 20. yy’da başlamıştır. Fakat 20. yüzyılın üçüncü çeyreğinde ve özellikle de son çeyreğinde çok hızlı bir gelişim sağlanmış ve hala üzerinde çok yoğun bir biçimde çalışılmaktadır (Jones, 1996; Yuan and Pehkonen, 2007).

Metallerin elektrokimyasal birikim ve çözünmesi, çok sayıda metal işleme yöntemlerinde kullanılır. Bunlardan en yaygın kullanım alanını oluşturan ve en iyi bilineni; elektrolitik kaplamadır. Yüzey, metal ya da metal olmayan bir madde ile iletken bir yüzey tabakası sağlanmak koşuluyla kaplanır (Saraç, 1995). Elektrolitik metal kaplama, genel olarak bir elektrolit içindeki metal iyonları indirgenerek katot üzerine çöktürülmesidir. Çöktürülen metal iyonları, anot olarak kullanılan metal plakadan yükseltgenerek elektrolite geçebilir ya da elektrolit içine dışarıdan bu metalin tuzu olarak ilave edilirler. Bir metal kaplama banyosunun çözücüsü sudur. Elektrolitin içeriği kaplanacak metal iyonları, iletkenlik sağlayan tuzlar ve kaplanacak metal ile kompleks yapan tuzlardan oluşur. Bazen iletkenliği sağlayan tuzlar aynı zamanda metal ile kompleks de yapabilirler (Koehler, 1944). Metalik kaplamalarda kaplama metali, kaplanacak malzemeden daha soy ise bu tür kaplama katodik kaplamadır. Kaplamanın çok sık olması ve yüzeyinin iyi kapanması gerekir. Kaplama metali, kaplanacak malzemeden daha az soy ise kaplama anodik kaplamadır. Kaplama metali kurban anot gibi etki eder. Bu tür kaplamalarda yüzeyin kapatıcı olması şart değildir (Zucchi, et. al., 2006).

3.7.4.3. Organik ve inorganik kaplamalar

Günümüzde alüminyum, demir ve çelik gibi malzemelerin büyük bir çoğunluğunun, korozyona karşı direnç sağlamak amacıyla organik bir tabakayla kaplanması oldukça yaygınlaşmıştır. Aynı zamanda bakır yüzeyler de dayanıklılık veya estetik gibi özelliklerini geliştirmek için organik maddelerle kaplanmaktadırlar. Organik kaplamalar, kapsamlı olarak metalik yüzeyleri aşınmaya karşı koruyan etkili bir yaklaşım olduğundan son yıllarda sıklıkla kullanılmaktadır. Fakat yüksek sıcaklıklarda eridikleri için deneyler ve kullanımı sırasında dikkatli olunmalıdır.

Temel olarak organik kaplamalar en az iki katmandan oluşur ve her biri değiştirilemez fonksiyonlar sağlamaktadır. Bir taraftan, astar bariyer özelliği sayesinde korozyonu azaltıcı etki sağlarken; diğer taraftan, alttaki ince tabaka, yüzey ve astar arasında adezyonun gelişmesini sağlamaktadır (Lian-Kui, et. al., 2011).

Kaplamanın iyi olması için kaplama yapılacak metalin yüzeyinin temiz ve kuru olması gerekir. Kaplama iyi yapılmazsa, yani yüzeyde kaplanmamış metal kısımları bulunursa kaplanmamış yüzeylerde korozyon daha hızlanır ve kaplanmamış halinden daha hızlı korozyon devam eder.

Organik kaplamalar çeşitli boyalar, laklar, polimer maddeler kullanılarak yapılabilir. Organik kaplamalarda; tiyol, fosfat, kromat ve polimerler gibi pek çok organik maddeler kullanılmasına rağmen silan kullanımı, iyi sonuçlar verdiğinden ve çevreye zararsız olduğundan son 10 yılda oldukça artmıştır. Dolayısıyla birçok bilimsel araştırmaya konu olmuş ve adezyon düzenleyici olarak kullanılan silanların, yüksek kararlılık, iyi tutunma ve kolay birikme aşamalarından dolayı endüstriyel uygulamalarda da metal yüzeyinde tabaka oluşturarak korumada oldukça etkili olduğu ortaya konmuştur (Zucchi, et. al., 2006).

Metalik olmayan inorganik kaplamalarda yüzey camsı maddelerle kaplanabilir veya yüzey uygun bir oksitle kaplanarak korozyona karşı bir koruma sağlanabilir. Bu tür kaplamalara örnek olarak seramik, kalay, emaye ve beton kaplamalar örnek

verilebilir. Isıya ve aşınmaya karşı organik kaplamalara oranla daha dayanıklı olmalarına rağmen darbeye karşı dayanıklı değildir (Tangız, 2003).

3.7.5. Yüzey filmleri

Yüzey, bir maddenin kendi dışındaki ortamla temasta olan kısmı, çevreyle olan sınırı olarak tanımlanmaktadır. Bir başka deyişle yüzey, maddeyi çevreleyen ve onun geometrisini oluşturan yine maddenin kendisinden meydana gelen zarf tabakadır. Maddenin çevreyle olan tüm etkileşimi yüzey üzerinden olmaktadır. Bu etkileşimlerin bazılarında malzemenin tamamını etkileyen özellikleri büyük ölçüde yüzey tarafından belirlenmektedir.

Malzemelerin yüzeyi tarafından belirlenen kimi özellikler aşağıdaki gibidir:

- Sürtünme aşınma özellikleri
- Korozyon davranışları
- Yüzeye bağlı mekanik özellikleri
- Dış görünüm ve renkleri
- Optik özellikleri
- Fotoelektrik özellikleri
- Komşu madde difüzyon özellikleri
- Yapışma özellikleri
- Elektrik kontak özellikleri
- Isıl elektron emisyon özellikleri

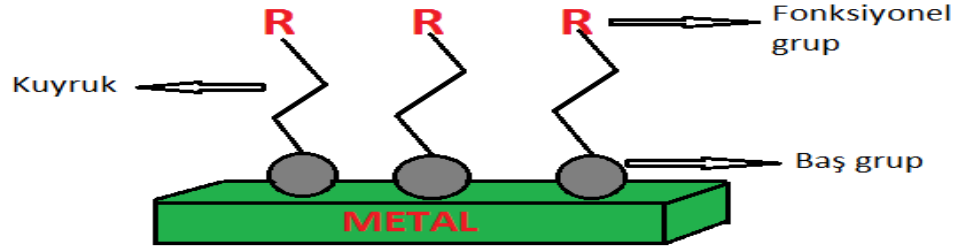
Bu özellikler açısından malzemenin davranışı, onun yüzeyinin davranışı tarafından belirlenir. Görüldüğü gibi bu tür özelliklerin arandığı malzemelerde, malzemenin tümünü iyileştirmek yerine sadece yüzeyini iyileştirmek yeterli olabilmektedir. Buna örnek olarak dış görünüm ve korozyondan korunma amacıyla metal malzemelerin boyanması ya da organik bir madde ile kaplanması verilebilir.

Yüzey işlemleri içerisinde yüzey üzerine başka bir malzemenin yerleştirilmesiyle elde edilen kaplamalar önemli yer tutmaktadır. Yüzeyin boyanması, malzeme yüzeyinin organik maddelerle kaplanmasına örnektir. Yüzeylerin kaplanması için değişik yöntemler mevcuttur; bunların başında kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle malzemelerin kaplanması korozyondan korunma ve dekoratif görüntü kazandırma amacıyla yapılmıştır. Son yıllarda metalleri korozyona karşı korumada kendi kendine oluşan tek tabaka yüzey filmleri oldukça dikkat çekmektedir (<http://www.yildiz.edu.tr/~ergunk/SertKaplamlarErgunKelesoglu.pdf>)

3.7.6. SAM: Kendiliğinden oluşan tek tabaka yüzey filmleri (Self assembled monolayer)

Son yıllarda farklı yaklaşımlar arasından, korozyona karşı koruma ve kaplama çalışmaları alanında kendiliğinden oluşan tek tabaka (SAM) teknolojisi dikkat çekmektedir. Genellikle amfifilik hidrokarbon moleküllerinin oluşmuş SAM'ler, metal ile alt-tabaka arasına nem ve elektrolitler gibi korozyon hızlandırıcıların nüfuz etmesini önlemek amacıyla bir bariyer olurlar böylece aşınma direncini geliştirerek işlev göstermektedirler.

SAM'ler, katı yüzey üzerinde güçlü, kolay ve yüksek esneklikte tutunurlar. SAM'ler aktif molekül içeren organik bir çözücüye daldırıldıklarında kendi kendilerine oluşabilirler. Bir SAM, alt tabakaya tutunan aktif bir baş kısmı ve filmin yüzeyiyle etkileşime geçen kuyruk kısmından oluşur (Bkz. Şekil 3.10.). SAM'ler çok amaçlıdır ve ıslanmaz yüzeyler, yağlama, korozyon yavaşlatma gibi pek çok potansiyel uygulamalarda kullanılmaktadır. Altınla etkileşime geçen alkantioller ve silika ile etkileşime geçen alkilsilanlar gibi tipik SAM'ler geniş çaplı çalışılmış ve pek çok araştırmaya konu olmuştur (Hoque, 2009)



Şekil 3.10. SAM'lerin yüzeye tutunması

Silan yüzey filmlerinin oluşumunda çeşitli çözücüler kullanılmasına rağmen genellikle etanol çözeltisi kullanılmaktadır. Yüzey filmi, silan içeren etanol çözeltisine metalin daldırılması sonucunda adsorpsiyon ile oluşur.

SAM oluşumunun amacı hava, sıvı veya vakumlu ortamlarda kararlı olabilen dayanıklı yüzey kaplamaları üretmektir ve bunu kolayca metal yüzeyine moleküllerin kemisorpsiyonuyla sağlamaktır (Schreiber, 2000). Bu amaçla yaygın olarak kullanılan moleküller; 1) metal yüzeylerle elektrostatik etkileşime geçen ve karboksilik uç gruba sahip yağ asitleri 2) demir sülfür bağlarıyla metale bağlanabilen alkiltioller 3) metal ve alaşımlarında metal oksit ile etkileşime geçen alkilsilanlardır. Alkilsilanlar, metal ve metal oksit yüzeyleriyle etkileşime girerek yüzey filmi oluşturduğundan metal yüzeyleri oldukça hidrofobik olur. Hidrofobik yüzeyler de korozyon direncinin arttığı belirlenmiştir (Wang, et. al., 2004).

Son yıllarda galvenize çelik (Bexell and Grehk, 2006), bakır (Chen, et. al., 2011; Zucchi et. al., 2004), alüminyum (Deflorian et. al., 2006) gibi metaller üzerinde yapılan çalışmalar, silan türevlerinin bakır yüzeyinde silanların kemisorpsiyonuyla SAM oluşturdukları ve oldukça iyi koruma sağladıklarını göstermektedir.

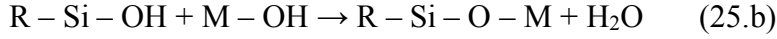
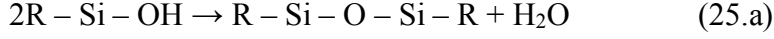
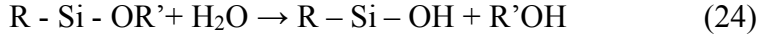
3.7.6.1. Silanlar

Organosilan bileşikler, korozyona karşı korumada kullanılmaktadırlar ve sülfat çözeltilerinde korozyon inhibitörü olarak davrandıkları bilinmektedir. Organosilan bileşiklerin genel formülleri, R_nSiX_{4-n} (X hidrolize olabilen bir grup, R fonksiyonel bir grup) şeklindedir. Bunlar silanollere hidrolize olduklarında, ara yüzeyde kuvvetli Si–O–M kovalent bağlarını içeren bir kompleks oluşmasıyla metal yüzey ile polimerik molekül arasında iyi bir etkileşim elde etmek mümkün olmaktadır (Calabrese, et. al., 2012).

Alkoksisisilanlar $R_nSi(OR')_{4-n}$ yaygın olarak, metal yüzeylerindeki organik kaplamanın yüzeye tutunmasını arttırmak için kullanılır. İlk olarak silanole hidroliz edilirler. Sonra film çeşitli metotlarla biriktirilir ve filmin kalıcılığını sağlamak amacıyla yüksek sıcaklıkta kurutulurlar (Rao, et. al., 2009). pH 4' te elde edilen yüzey filmine ısı işlem uygulamanın daha verimli ve daha pürüzsüz yüzey elde etmede etkili olduğunu ortaya koymuşlardır (Zucchi et. al., 2004). Minimum hidroliz süresinde daha verimli silan çözeltisi elde edilebileceği ve optimum hidroliz süresinin ise suyun varlığında gerçekleşebilecek olan hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarıyla doğrudan ilgili olduğunu ve bu durumu etkileyen çeşitli faktörler olmasına rağmen en önemli etkinin pH değeri olduğu düşünülmektedir (Zhu and Van Ooij).

Yapılan araştırmalar, bakır üzerine silan kaplamadan önce yüzeyi, homojen olarak temizleyip kurulama işleminin yeterli olmayıp saf su ve etanol ile durulama işlemleri gibi ilave işlemlerinde gerekli olduğu ortaya koymuştur.

Silan filmlerinin oluşumu sol-jel sürecinin bir sonucudur. Silan reaktiflerinden silanol (SiOH) (reaksiyon 24) üretiminin hidrolitik reaksiyonu ve silanollerin kendi arasında (reaksiyon 25.a) ve silanoller ile hidroksile metal yüzeyler arasındaki (reaksiyon 25.b) kondenzasyon reaksiyonları, Si-O-Si ve Si-O-Metal kovalent bağlarının oluşmasına neden olmaktadır.



Burada R ve R' fonksiyonel grupları ve alkil gruplarını M ise metal yüzeyi temsil etmektedir. Reaksiyon 25.a filmin sadece bariyer performansını ve kısa süreli koruma özelliğini belirlemez ayrıca silan ve yukarı kaplama arasındaki birleşme reaksiyonlarının potansiyeli hakkında da tahminde bulunur. Bir sonraki reaksiyon 25.b'de ise kovalent bağların yapısı sayesinde yüzeye kuvvetli tutunma sağlanır.

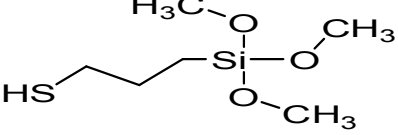
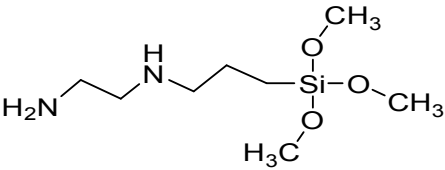
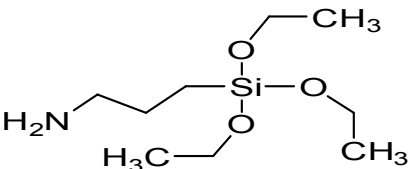
Organosilanların ilavesinin, mekaniksel özellikleri güçlendirdiği, hidrofobikliği geliştirdiği, su geçirgenliğini ile kaplamanın camsı geçiş sıcaklığını düşürdüğü ve kaplamanın, yapının tamamında gelişme sağladığı düşünülmektedir. Elektrokimyasal test sonuçları bakır yüzeylerini silan türevleri ile kaplamanın, metal yüzeyinin korozyona karşı direncini arttırdığını, silanların yüzeyde tutunma rolü dışında önemli bir rolünün de korozyona karşı koruma olduğu göstermektedir. Silanol gruplarının, bakır yüzeyle kolayca bir etkileşiminin olmadığı fakat organik bir parça ya da uzun bir alifatik zincir varlığında koruyucu bir tabaka oluşturma eğiliminde olduğu ve oluşan kaplamanın tek tabakadan daha kalın olduğu görülmüştür (Lian-Kui, et. al.,2011; Zucchi, et. al., 2006).

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Maddeler

Çizelge 4.1. Kullanılan kimyasal maddeler

MOLEKÜL ADI	MOLEKÜL FORMÜLÜ	KISALTMASI
3-merkaptopropiltrimetoksisilan		MER-Silan
N-2-aminoetil-3-aminopropil trimetoksisilan		N-Silan
3-aminopropil trietoksisilan		A-Silan
Oktadesil triklorosilan		C-Silan
Oktadesil trimetoksisilan		M-Silan

4.2. Deneyde Kullanılan Çözeltiler

Deneyisel çalışmalarda;

- 0.1 M H_2SO_4 çözeltisi
- 5×10^{-3} M, 5×10^{-4} M, 5×10^{-5} M etanolik 3-merkaptopropiltrimetoksi silan çözeltisi
- 5×10^{-3} M, 5×10^{-4} M, 5×10^{-5} M etanolik N-2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoksi silan çözeltisi
- 5×10^{-3} M, 5×10^{-4} M, 5×10^{-5} M etanolik 3-aminopropiltriethoksi silan çözeltisi
- 5×10^{-3} M, 5×10^{-4} M, 5×10^{-5} M etanolik oktadesiltriethoksi silan çözeltisi
- 5×10^{-3} M, 5×10^{-4} M, 5×10^{-5} M etanolik oktadesiltrimetoksi silan çözeltisi
- 0.5 M CuSO_4 + 0.5 M H_2SO_4 kaplama çözeltisi
- % 35'lik H_2O_2 çözeltisi
- 5 M CH_3COOH çözeltisi
- 1 M NaOH çözeltisi
- Saf izopropil alkol ve 1 M HNO_3 temizleme çözeltisi kullanılmıştır.

4.3. Çalışma Elektrodu

Deneylerde iki tür çalışma elektrodu kullanılmıştır. Bakır çalışma elektrodu % 99,8 saflıkta bakır metalinden alınan silindir çubukların teflon içine yerleştirilip epoksi ile izole edilerek yüzey alanı 0.319 cm^2 olarak hazırlanmıştır. EQCM analizlerinde ise çalışma elektrodu olarak bakırla kaplanan 5 MHz AT-kesim Cr/Au kuartz kristal elektrot kullanılmıştır. Kullanılan elektrotlar Şekil 4.1. ve Şekil 4.2.' de gösterilmektedir.



Şekil 4.1. EQCM elektrot



Şekil 4.2. Bakır elektrot

4.4. Karşıt Elektrot

Karşıt elektrot olarak platin elektrot kullanılmıştır.

4.5. Referans Elektrot

Referans elektrot olarak gümüş-gümüş klorür elektrot ($\text{Ag} \mid \text{AgCl} \mid \text{Cl}^-$) kullanılmıştır.

4.6. Deneylerin Yapılışı

Bakır elektrotların yüzeyinde, farklı yapıda ve farklı derişimdeki silanlar ile yüzey filmi oluşturularak bu yüzey filmlerinin asit içerisindeki elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Bunun için EIS, EQCM ile kütle değişimi ölçümü, ZsimpWin programı ile empedans devreleri, HyperChem7 programı ile kuantum kimyasal hesaplamalar yapılmıştır ve SEM ile yüzey görüntüleri alınmıştır.

4.6.1. EQCM deneylerinin yapıılışı

EQCM deneylerinde çalışma elektrodu olarak kullanılan ve yüzey alanı 1.1904 cm^2 olan Cr/Au veya Ti/Au kuartz kristalin yüzeyini temizlemek amacıyla kristal sırayla 1 M HNO_3 , sıcak saf su, izopropil alkol ile temizlenip yüzeyi kurutuldu. Kristal QCM aparatına yerleştirildi. Elektrot yüzeyinde elektrolitik bakır kaplama yapmak için QCM elektrot 0.5 M CuSO_4 + 0.5 M H_2SO_4 kaplama çözeltisine daldırılarak Gamry Reference 600Potansiyostat/ Galvanostat ve SRS QCM200 cihazlarının bağlantıları yapılmıştır. 500 saniye 10 mA akım uygulanarak elektrolitik kaplama ile QCM elektrot yüzeyinde 1250nm kalınlığında homojen bir bakır tabakası oluşturulmuştur. Hazırlanan Cu-QCM elektrot saf su ile yıkanarak bakır yüzeyini oksitlemek amaçlı 1 dakika % 35'lik H_2O_2 çözeltisine daldırılmıştır. Oksitlenen yüzey saf su ile yıkanıp kurutulmuştur. Yüzey filmi oluşturmak için EQCM bağlantıları yapılmıştır. Bakır oksit yüzeyi, 5M CH_3COOH ya da 1 M NaOH çözeltisi ile pH'ı 4'e ayarlanarak 1 saat oda sıcaklığında karıştırıcı üzerinde hidroliz edilmiş 3 farklı derişimde (5×10^{-3} , 5×10^{-4} , 5×10^{-5}) silan türevi içeren etanolik çözeltilerde 10 dakika bekletilerek kendiliğinden oluşan yüzey filmlerinin kütle değişimleri izlenilmiştir. 10 dakika sonunda bakır üzerinde oluşan yüzey filminin kalıcılığını sağlamak amacıyla silan modifiye Cu-QCM kristal elektrotta, 1 saat 100 °C'de etüvde ısıl işlem uygulanmıştır. Son olarak yüzeyde oluşan silan filminin bakırın korozyon davranışı üzerindeki etkisini incelemek amacıyla 0.1 M H_2SO_4 çözeltisinde 45 dakika bekletilerek kütle değişimi izlenilmiştir.

4.6.2. EIS deneylerinin yapılışı

0.319 cm² yüzey alanına sahip bakır elektrodun yüzeyi Forcipol 1V model taşlama parlatma cihazı ile farklı kalınlıktaki (800, 1000, 1200 grid) zımpara kağıtları ile parlatıldıktan sonra saf su ile yıkanıp yüzeyi % 35'lik H₂O₂ ile oksitlendirilmiştir. Oksitlenen yüzey saf su ile yıkanıp kurutulmuştur. Elektrot, yüzey filmi oluşturmak için 5M CH₃COOH ya da 1M NaOH çözeltisi ile pH'ı 4'e ayarlanarak 1 saat oda sıcaklığında karıştırıcı üzerinde hidroliz edilmiş 5 farklı derişimdeki (5x10⁻³, 1x10⁻³, 5x10⁻⁴, 1x10⁻⁴, 5x10⁻⁵) ve 5 farklı yapıdaki etanolik silan çözeltilerinde 10 dakika bekletilmiştir. 10 dakika sonunda oluşan yüzey filminin kalıcılığını sağlamak için 1 saat 100 °C'de etüvde ısıl işlem uygulanmıştır. Daha sonra 0.1 M H₂SO₄ çözeltisine daldırılmıştır. Potansiyostat cihazı ile üçlü elektrot sistemi arasındaki elektriksel bağlantılar yapılmıştır. EIS ölçümleri, 100 kHz- 0,01 Hz frekans aralığında ve 10 mA AC sinyal büyüklüğünde gerçekleştirilmiştir.

4.6.3. SEM deneylerinin yapılışı

0.319 cm² yüzey alanına sahip bakır elektrodun yüzeyi Forcipol 1V model taşlama parlatma cihazı ile farklı kalınlıktaki (800, 1000, 1200 grid) zımpara kağıtları ile parlatıldıktan sonra saf su ile yıkanıp yüzeyi % 35'lik H₂O₂ ile oksitlendirilmiştir. Oksitlenen yüzey saf su ile yıkanıp kurutulmuştur. Elektrot, yüzey filmi oluşturmak için 5 M CH₃COOH ya da 1 M NaOH çözeltisi ile pH'ı 4'e ayarlanarak 1 saat oda sıcaklığında karıştırıcı üzerinde hidroliz edilmiş 5x10⁻³M'lık 5 farklı yapıdaki etanolik silan çözeltilerinde 10'ar dakika bekletilmiştir. 10 dakika sonunda oluşan yüzey filminin kalıcılığını sağlamak için 1 saat 100 °C'de etüvde ısıl işlem uygulandıktan sonra ve 45 dakika 0.1 M H₂SO₄ çözeltisine daldırıldıktan sonra yüzeyde meydana gelen değişiklikleri gözlemlemek için SEM görüntüleri alınmıştır.

BÖLÜM 5

DENEYSEL SONUÇLAR

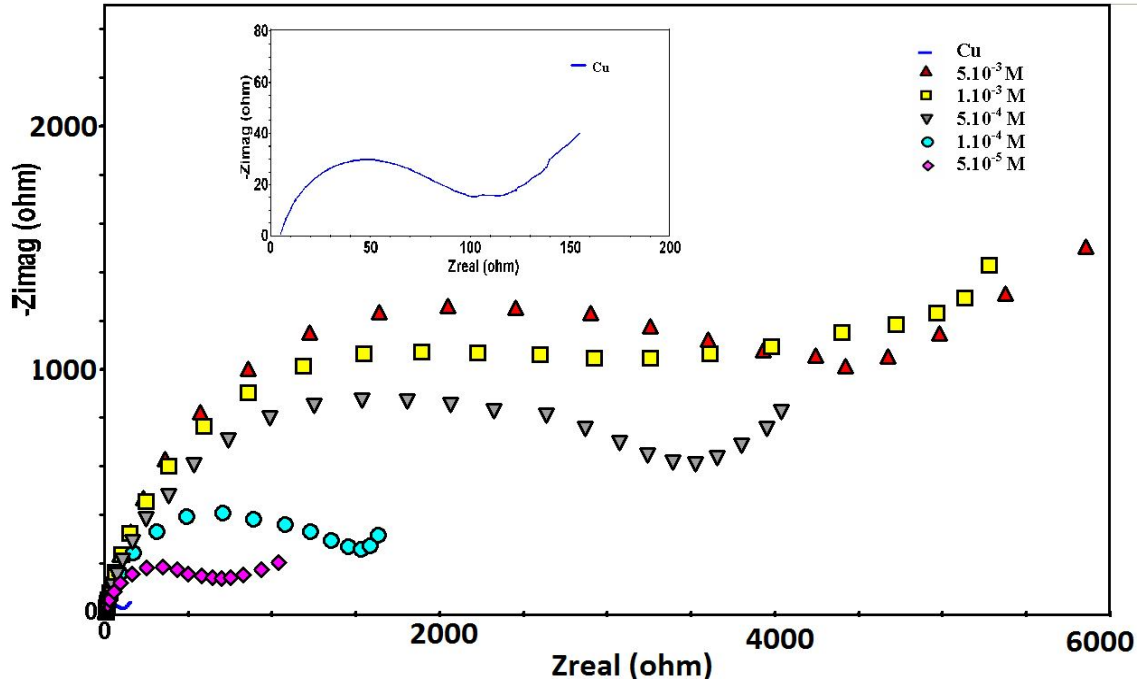
5.1. Bakırın Korozyonuna Silan Filmlerinin Etkisi

Bakır yüzeyinde MER-silan, N-silan, A-silan, C-silan ve M-silan molekülleriyle etanol çözeltisinde oluşturulan farklı yapı ve farklı derişimdeki SAM'lerin 0.1 M H₂SO₄ ortamında, bakırın elektrokimyasal özellikleri üzerine etkileri elektrokimyasal yöntemler (EQCM, EIS), yüzey analizleri (SEM) ve kuantum kimyasal hesaplamalarla incelenmiştir.

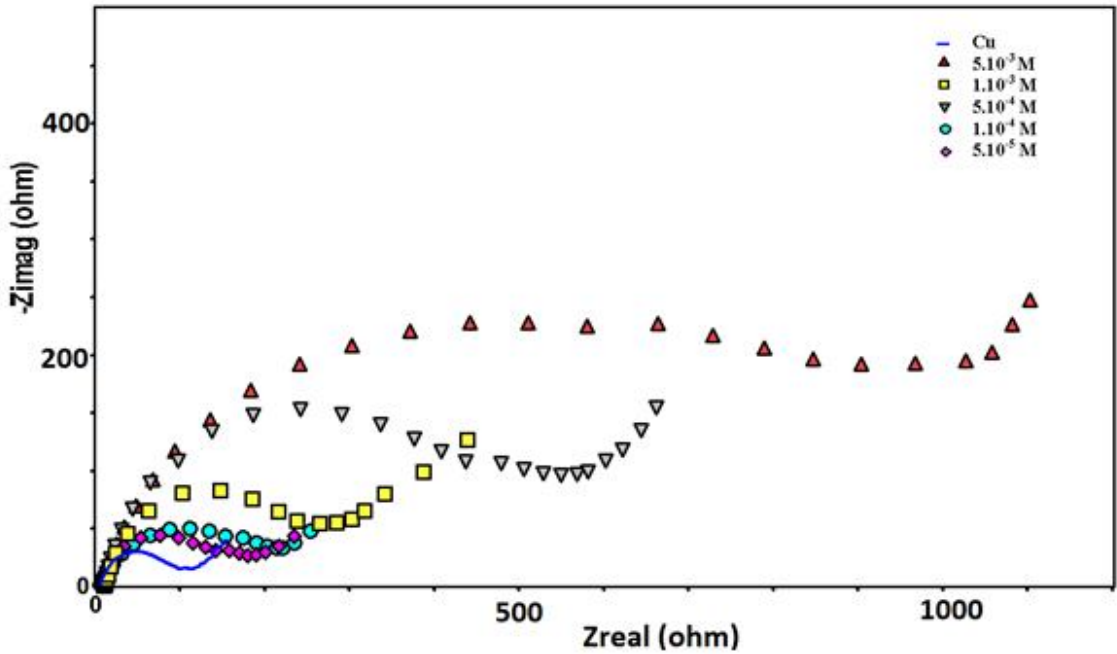
5.1.1. EIS deney sonuçları

0.1 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde bakırın elektrokimyasal özelliklerine 5 farklı yapıdaki silan türevlerinin (MER-silan, N-silan, A-silan, C-silan ve M-silan) farklı derişimlerde oluşturulmuş yüzey filmlerinin etkilerinin belirlenmesi amacıyla EIS yöntemi ile ölçümler yapılmıştır. Şekil 5.1., Şekil 5.2., Şekil 5.3., Şekil 5.4. ve Şekil 5.5.'te sırayla MER-silan, N-silan, A-silan, C-silan ve M-silan ile kaplı bakır elektrotların 0.1 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde elde edilen Nyquist diyagramları verilmektedir.

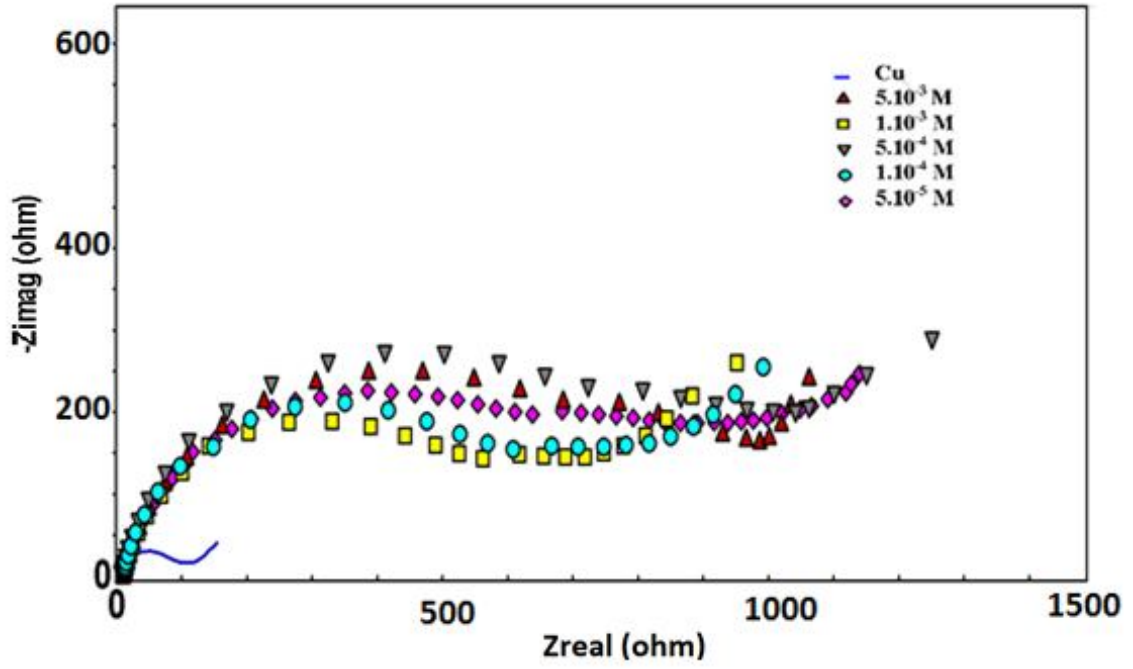
Bakır elektrodun ve SAM yüzey filmi ile kaplanmış bakır elektrodun Nyquist diyagramlarında yüksek frekanslarda bir kapasitif lup ve düşük frekanslarda bu lupu takip eden Warburg empedansının varlığı görülmektedir. Kapasitif lup yük transfer direnci ve elektrot-elektrolit ara yüzeyindeki çift tabaka kapasitansı ile ilişkilidir. Yüksek frekans bölgesindeki kapasitif lup korozyon sürecindeki yük transferine ve yüzeyde oluşan koruyucu film tabakasına bağlıdır. Warburg empedansı ise yüzeyde oluşan filmin difüzyon süreci ile ilişkilendirilmektedir (San, 2012).



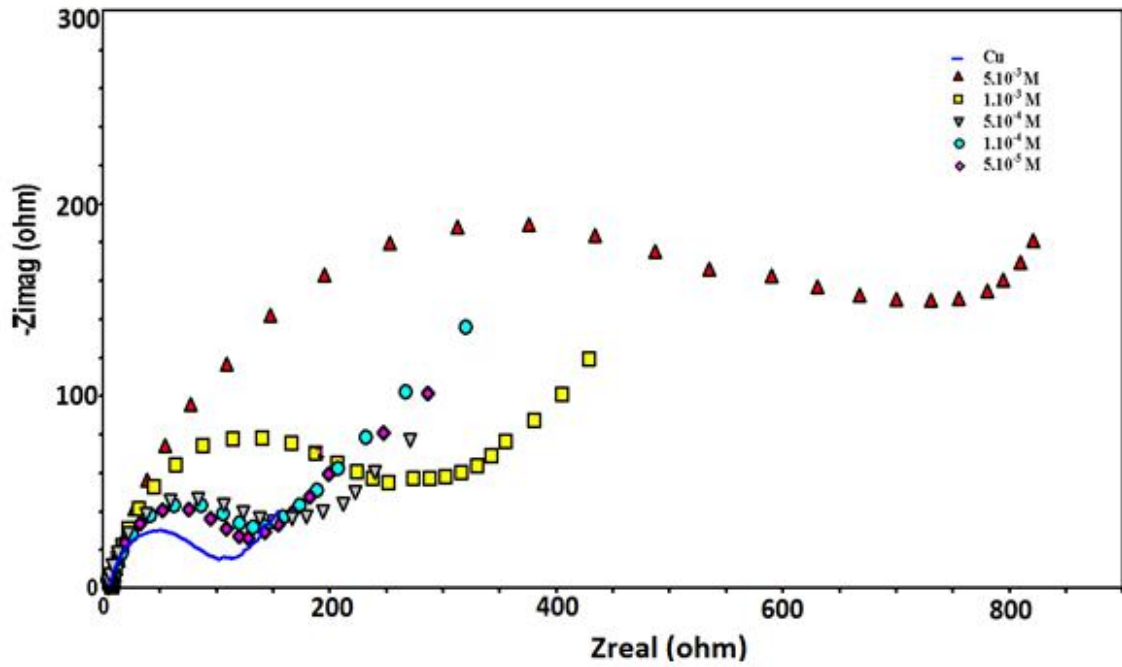
Şekil 5.1. 0.1M H₂SO₄ ortamında oksitlenmiş bakırın ve farklı derişimlerde MER-silan yüzey filmi ile kaplanmış bakırın Nyquist diyagramları



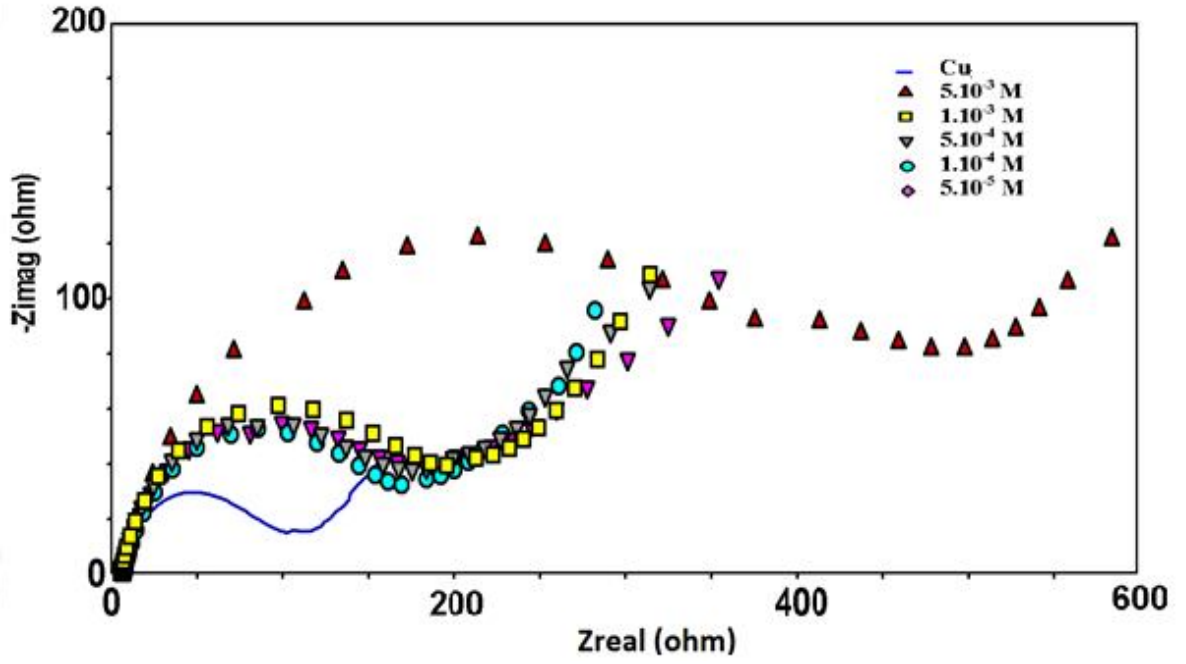
Şekil 5.2. 0.1M H₂SO₄ ortamında oksitlenmiş bakırın ve farklı derişimlerde N-silan yüzey filmi ile kaplanmış bakırın Nyquist diyagramları



Şekil 5.3. 0.1M H_2SO_4 ortamında oksitlenmiş bakırın ve farklı derişimlerde A-silan yüzey filmi ile kaplanmış bakırın Nyquist diyagramları



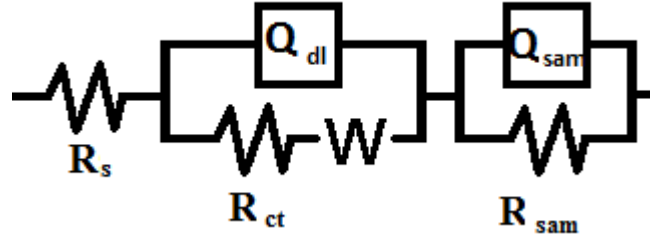
Şekil 5.4. 0.1M H_2SO_4 ortamında oksitlenmiş bakırın ve farklı derişimlerde C-silan yüzey filmi ile kaplanmış bakırın Nyquist diyagramları



Şekil 5.5. 0.1M H_2SO_4 ortamında oksitlenmiş bakırın ve farklı derişimlerde M-silan yüzey filmi ile kaplanmış bakırın Nyquist diyagramları

Çizelge 5.1. Kaplanmamış ve farklı yüzey filmleri ile kaplanmış bakırın 0,1 M H₂SO₄ ortamında EIS yöntemi ile elde edilen elektrokimyasal parametreler

Yüzey Filmi	Derişim (M)	E _{kor} (mV)	R _s (Ωcm ⁻²)	Q _{dl} (Ωcm ⁻² S ⁿ)	R _{sam} (Ωcm ⁻²)	Q _{sam} (Ωcm ⁻² S ⁿ)	R _{ct} (Ωcm ⁻²)	W (Ωcm ⁻²)	PE%
-	-	42,64	4,900	7,679 x 10 ⁻⁵	44,21	3,676 x 10 ⁻³	65,93	0,07024	-
MER- silan	5 x 10 ⁻³	-6,53	11,08	2,365 x 10 ⁻⁵	2101	1,574 x 10 ⁻⁴	2215	15,9 x 10 ⁻⁴	97
	1 x 10 ⁻³	-6,78	10,94	1,818 x 10 ⁻⁴	1893	2,44 x 10 ⁻⁵	2165	19,6 x 10 ⁻⁴	96
	5 x 10 ⁻⁴	13,76	12,05	4,416 x 10 ⁻⁵	598,4	2,314 x 10 ⁻⁴	1017	9,75 x 10 ⁻⁴	93
	1 x 10 ⁻⁴	6,26	13,11	7,829 x 10 ⁻⁵	412,6	1,621 x 10 ⁻⁵	650,8	29,5 x 10 ⁻⁴	89
	5 x 10 ⁻⁵	22,09	10,22	1,129 x 10 ⁻⁴	405,6	4,144 x 10 ⁻⁵	505,8	61,2 x 10 ⁻⁴	83
N-silan	5 x 10 ⁻³	37,09	10,73	3,225 x 10 ⁻⁴	267,7	6,822 x 10 ⁻⁵	622,0	81,3 x 10 ⁻⁴	89
	1 x 10 ⁻³	44,32	11,78	1,313 x 10 ⁻⁴	251,7	8,53 x 10 ⁻⁵	486,4	103,3 x 10 ⁻⁴	86
	5 x 10 ⁻⁴	40,19	9,666	9,326 x 10 ⁻⁴	247,9	9,326 x 10 ⁻³	524,0	93,2 x 10 ⁻⁴	87
	1 x 10 ⁻⁴	37,74	9,176	5,734 x 10 ⁻⁵	232,7	8,576 x 10 ⁻⁴	299,8	161,8 x 10 ⁻⁴	78
	5 x 10 ⁻⁵	37,83	9,562	7,26 x 10 ⁻⁵	131,2	1,374 x 10 ⁻³	220,8	168,7 x 10 ⁻⁴	70
A-silan	5 x 10 ⁻³	16,34	9,000	5,335 x 10 ⁻⁵	447,3	4,508 x 10 ⁻⁴	559,6	99,6 x 10 ⁻⁴	88
	1 x 10 ⁻³	17,36	11,04	4,973 x 10 ⁻⁴	329,7	3,656 x 10 ⁻⁵	409,2	98,4 x 10 ⁻⁴	84
	5 x 10 ⁻⁴	24,13	10,05	6,238 x 10 ⁻⁴	244,5	3,694 x 10 ⁻⁵	431,4	182,3 x 10 ⁻⁴	85
	1 x 10 ⁻⁴	17,05	9,507	3,275 x 10 ⁻⁵	362,0	6,529 x 10 ⁻⁴	410,4	101,8 x 10 ⁻⁴	84
	5 x 10 ⁻⁵	19,26	9,375	5,336 x 10 ⁻⁴	353,1	4,922 x 10 ⁻⁵	452,4	108,2 x 10 ⁻⁴	85
C-silan	5 x 10 ⁻³	27,11	6,568	6,986 x 10 ⁻⁵	260,4	3,204 x 10 ⁻⁴	348,4	9,740 x 10 ⁻⁴	81
	1 x 10 ⁻³	31,65	6,262	6,322 x 10 ⁻⁵	140,2	1,752 x 10 ⁻³	166,2	208,8 x 10 ⁻⁴	60
	5 x 10 ⁻⁴	21,74	5,610	4,395 x 10 ⁻⁵	100,2	8,036 x 10 ⁻⁵	143,0	122,9 x 10 ⁻⁴	54
	1 x 10 ⁻⁴	31,58	4,494	9,011 x 10 ⁻⁵	102,7	6,504 x 10 ⁻³	120,8	270,7 x 10 ⁻⁴	45
	5 x 10 ⁻⁵	29,13	2,802	7,411 x 10 ⁻⁵	75,85	2,849 x 10 ⁻³	111,0	278,5 x 10 ⁻⁴	41
M-silan	5 x 10 ⁻³	28,32	6,510	6,598 x 10 ⁻⁵	197,0	6,534 x 10 ⁻⁵	205,8	207,1 x 10 ⁻⁴	67
	1 x 10 ⁻³	27,75	4,465	2,500 x 10 ⁻³	94,80	7,793 x 10 ⁻⁵	129,5	40,10 x 10 ⁻⁴	49
	5 x 10 ⁻⁴	27,67	5,336	5,190 x 10 ⁻⁵	96,57	2,399 x 10 ⁻³	115,8	243,7 x 10 ⁻⁴	43
	1 x 10 ⁻⁴	30,02	6,534	6,874 x 10 ⁻⁵	93,56	2,500 x 10 ⁻³	110,3	263,0 x 10 ⁻⁴	40
	5 x 10 ⁻⁵	28,03	5,823	6,802 x 10 ⁻⁵	94,80	3,565 x 10 ⁻³	115,1	234,7 x 10 ⁻⁴	43



Şekil 5.6. Oksitli bakır ve yüzey filmi kaplı bakır için eşdeğer devre

Şekillerdeki Nyquist diyagramları ZSimpWin3.30 yazılımı ile analiz edilmiş ve Şekil 5.6. ile verilen $R(Q(RW))(QR)$ eşdeğer devre önerilmiştir. Devredeki R_s ; çözelti direncini, R_{ct} ; yük transfer direncini, R_{sam} ; silan SAM'lerinin yük transfer direncini, sabit faz elemanını olan Q_{sam} ; SAM'lerin kapasitansını ve Q_{dl} ; elektrot elektrolit ara yüzeyindeki kapasitansı, W ; Warburg empedansını ifade etmektedir.

Şekil 5.6.'da önerilen eşdeğer devre ile hesaplanan elektrokimyasal empedans parametreleri ve bu veriler ile hesaplanan (Bkz. Eşitlik 26) silan filmlerinin koruma etkinlikleri Çizelge 5.1.' de verilmektedir (Zhang, et. al., 2010).

$$PE \% = \left(\frac{R_{ct}^* - R_{ct}}{R_{ct}} \right) \times 100 \quad (26)$$

Burada R_{ct}^* ve R_{ct} değerleri sırayla boş bakırın ve SAM ile kaplı bakırın yük transfer değerleridir. Çizelge 5.1.'de görüldüğü gibi silan derişimi arttıkça yük transferiyle ilişkili olan yük transfer direnci, R_{ct} , silan SAM'lerinin yük transfer direnci, R_{sam} ve dolayısıyla inhibitör etkinlikleri değerlerinin de arttığı görülmektedir.

5.1.2. Silan moleküllerinin adsorpsiyon mekanizmasının incelenmesi

Korozyon mekanizmasının anlaşılması açısından, adsorpsiyon izotermelerinin incelenmesi oldukça önemli bir basamaktır. Adsorpsiyon izoterminin belirlenmesi için empedans verileri kullanılarak Eşitlik 27 yardımı ile kaplanma kesri (θ) hesaplanmıştır.

$$\theta = \left(\frac{R_{ct}^* - R_{ct}}{R_{ct}} \right) \quad (27)$$

Burada R_{ct}^* ve R_{ct} değerleri sırayla boş bakırın ve SAM ile kaplı bakırın yük transfer değerleridir. Silan yüzey filmlerinin bakır yüzeyine adsorpsiyon davranışlarını açıklamak için kaplanma kesri ve derişim değerleri kullanılarak pek çok adsorpsiyon izotermi denenmiş ve silan moleküllerinin bakır yüzeyine adsorpsiyon süreçlerinin Langmuir adsorpsiyon izotermine uygun olduğu görülmüştür (Donahue and Nobe 1965; Erbil, 1984). Tüm silan moleküllerinin Eşitlik 28’de verilen Langmuir adsorpsiyon izotermine uygunluğu Şekil 5.7. - Şekil 5.11.’de görülmektedir.

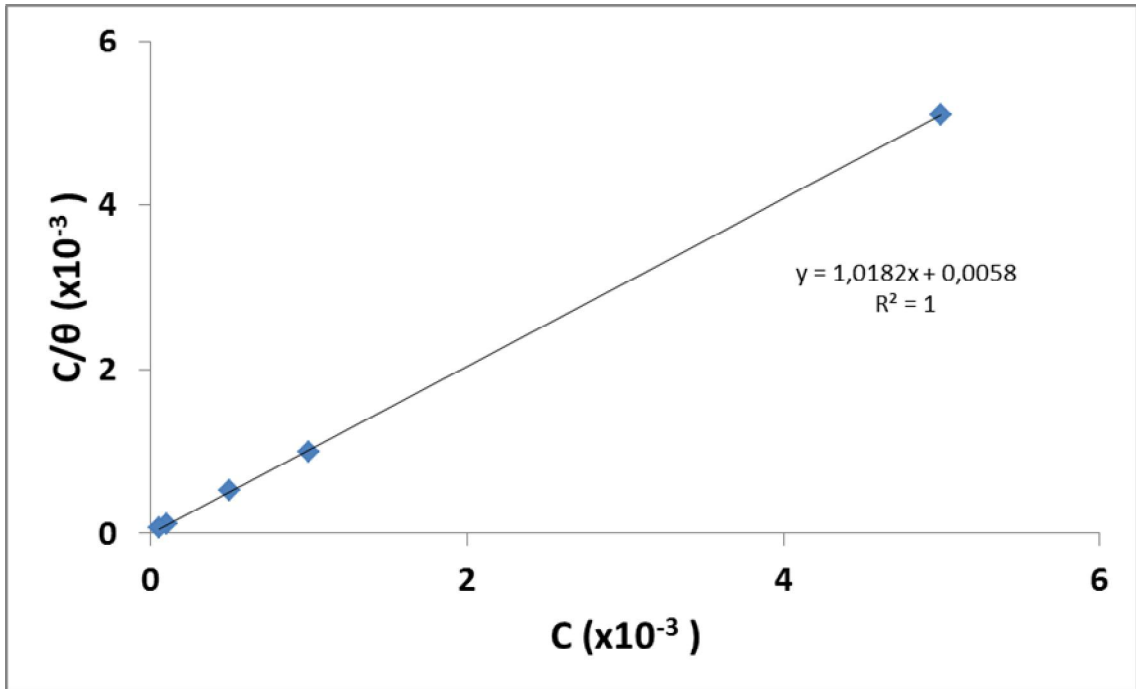
$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (28)$$

Bu formülde C; SAM oluşumunda kullanılan silan çözeltilerinin derişimini, θ ; kaplanma kesrini, K_{ads} ise adsorpsiyon denge sabitini göstermektedir.

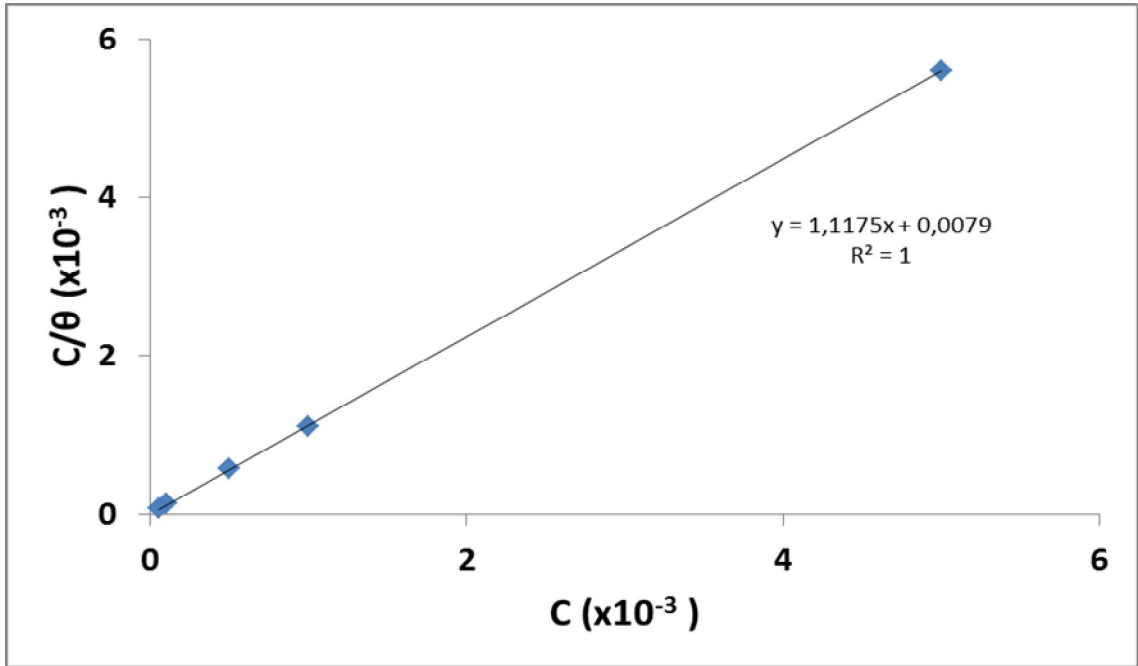
Şekil 5.7.–Şekil 5.11.’deki grafiklerden K_{ads} adsorpsiyon denge sabiti hesaplanmış ve hesaplamalar sonucundaki adsorpsiyon denge sabiti, adsorpsiyon serbest enerjisi ve korrelasyon katsayısı değerleri Çizelge 5.2.’de verilmiştir. Adsorpsiyon izotermelerin kayma değerinden hesaplanan K_{ads} değerinin, 1’den büyük olması denge yönünün SAM’lerin bakır yüzeyine adsorpsiyonu şeklinde olduğunu ve bu değerlerin yüksek olması ise inhibitörün metal yüzeyine güçlü bir şekilde adsorplandığını göstermektedir (Yüce, 2011). Adsorpsiyon denge sabiti, K_{ads} ile adsorpsiyon serbest enerjisi, ΔG_{ads}^0 arasında;

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln(55.5 \cdot K_{ads}) \quad (29)$$

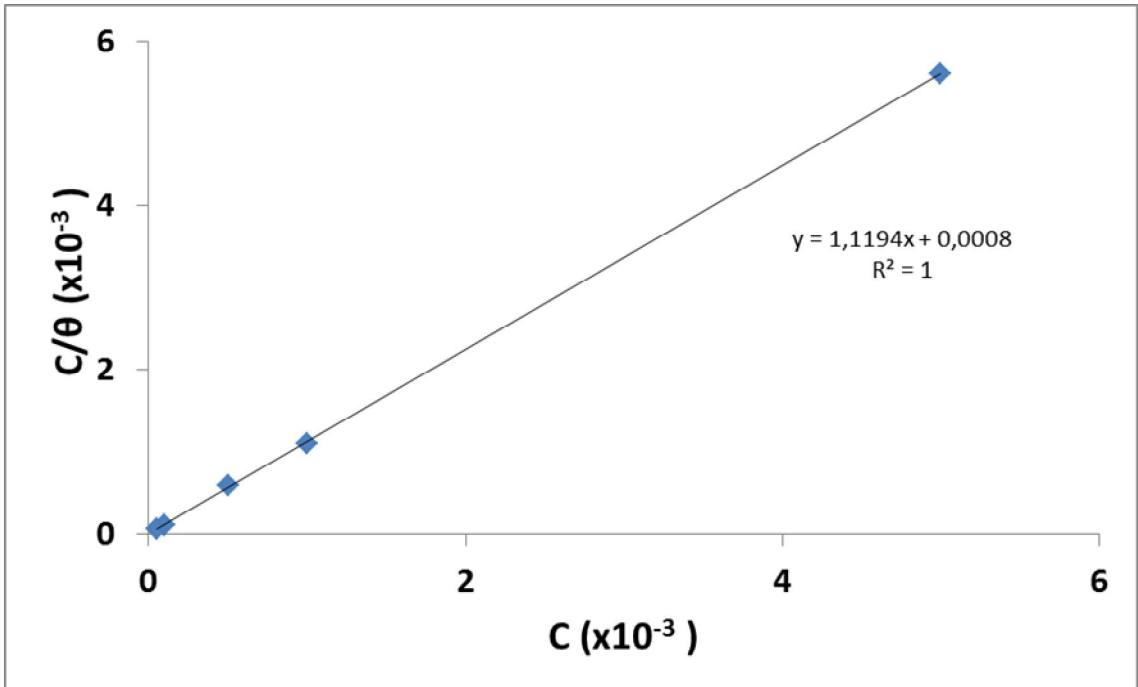
Eşitlik 29 ile verilen bağıntı vardır. ΔG_{ads}^0 , bu bağıntıdan yararlanılarak elde edilmektedir. Burada R; gaz sabiti, T; sıcaklık, K_{ads} ise adsorpsiyon denge sabitidir (Kahyaoğlu ve Tunçel). ΔG^0 'ın negatif değerde olması adsorpsiyon olayının kendiliğinden gerçekleştiğini ifade etmektedir. ΔG_{ads}^0 -40 kJ/mol'den küçük ise fiziksel adsorpsiyon, büyük ise kimyasal adsorpsiyondan bahsedilebilmektedir (Doğan, 2011).



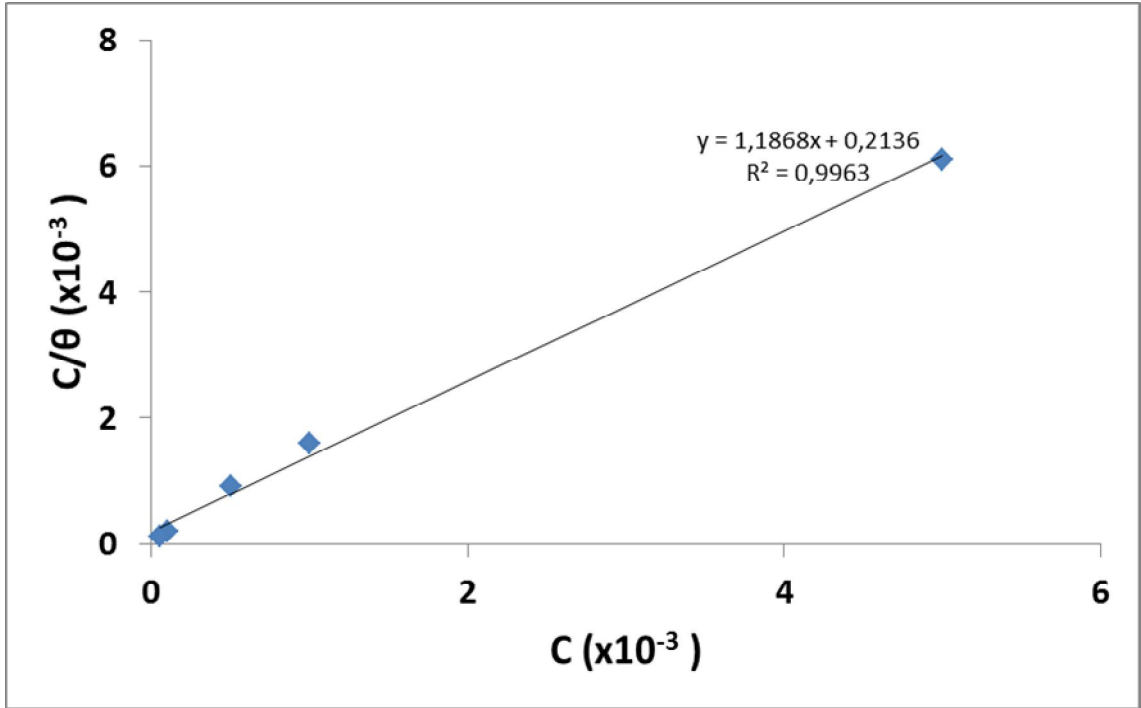
Şekil 5.7. MER-Silan molekülünün adsorpsiyon izotermi



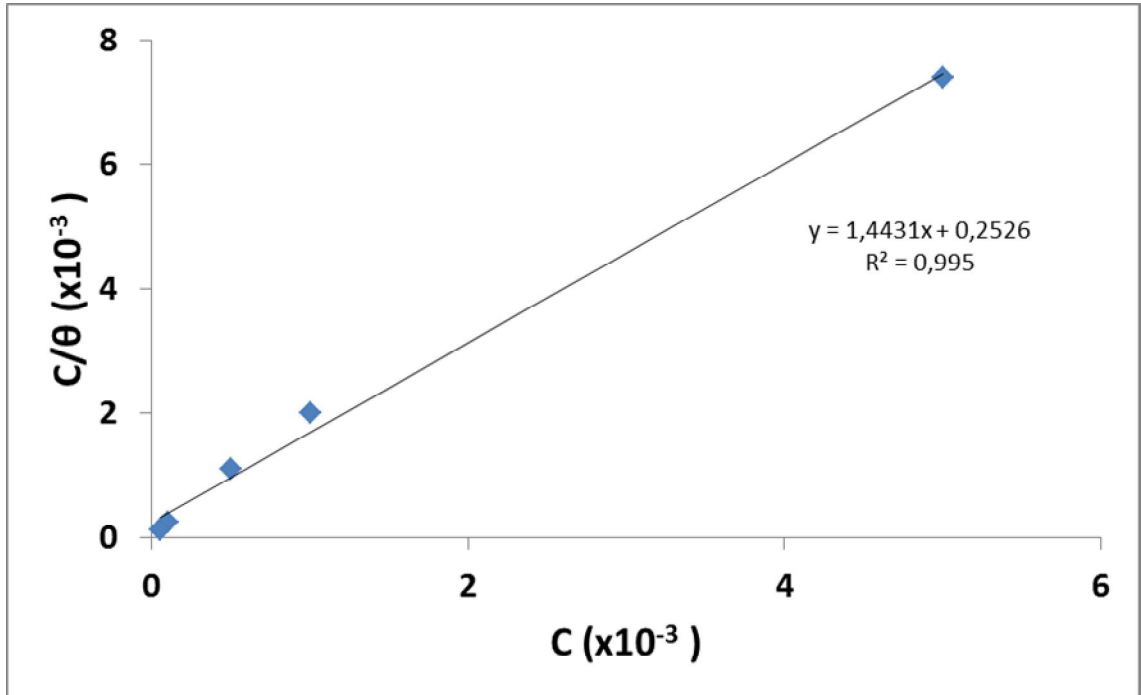
Şekil 5.8. N-Silan molekülünün adsorpsiyon izotermi



Şekil 5.9. A-Silan molekülünün adsorpsiyon izotermi



Şekil 5.10. C-Silan molekülünün adsorpsiyon izotermini



Şekil 5.11. M-Silan molekülünün adsorpsiyon izotermini

Çizelge 5.2. Silan moleküllerinin Langmuir adsorpsiyon izoterm parametreleri

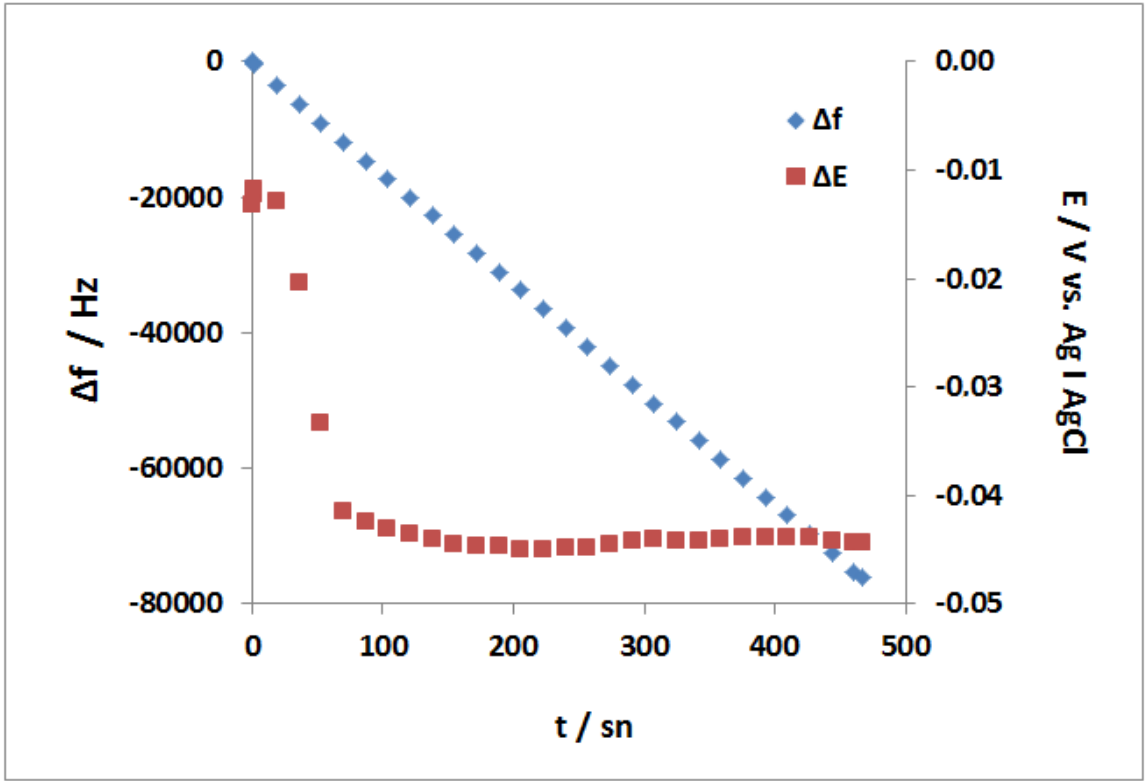
MOLEKÜL	$K_{ads} \times 10^3 \text{ (M}^{-1}\text{)}$	$-\Delta G_{ads} \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	R^2
MER-Silan	172.413	39.824	1
N-Silan	126.582	39.058	1
A-Silan	1250	44.732	1
C-Silan	4.681	30.889	0.9963
M-Silan	3.958	30.474	0.9950

5.1.3. EQCM deney sonuçları

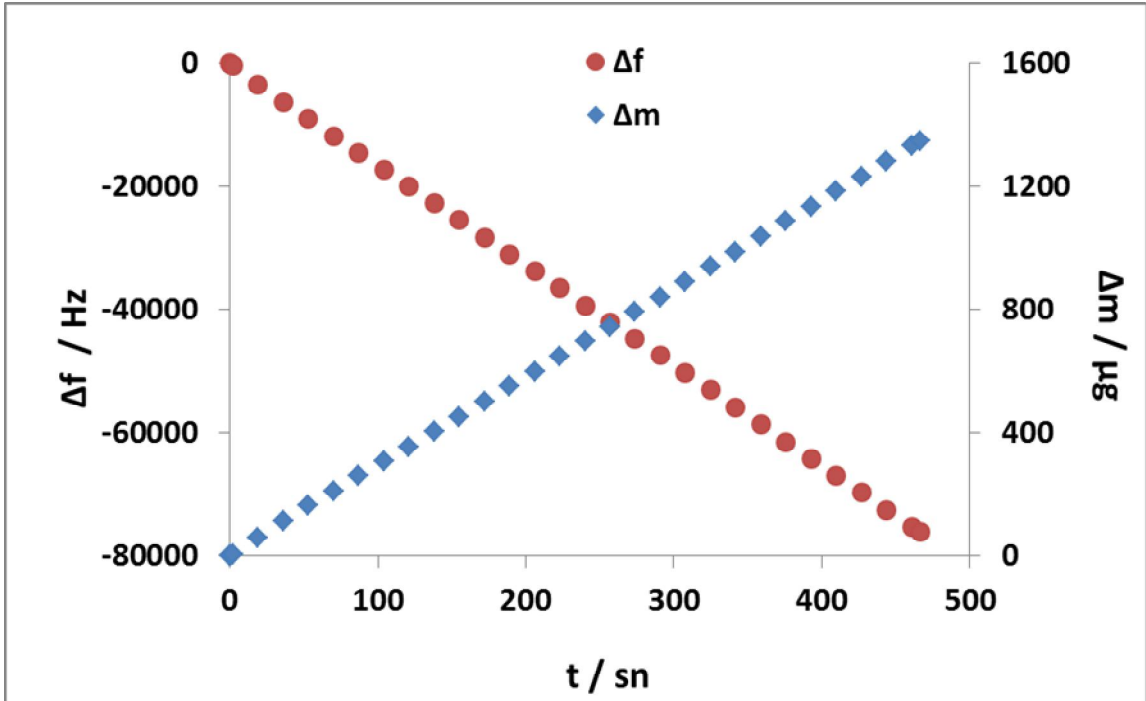
EQCM testlerinde kullanılacak bakır elektrot hazırlamak amacıyla öncelikle 5MHz AT-kesim Cr/Au kuartz kristal üzerine galvanostatik yöntemle 1250nm kalınlığında bakır kaplama yapılmıştır. Şekil 5.12.a.'da bakır kaplama süresince kuartz kristal elektrodun zamana bağlı frekans değişimi (Δf) ve potansiyel değişimi (ΔE) verilmiştir. Şekil 5.12.b.'de bakır kaplama süresince kuartz kristal elektrodun zamana bağlı frekans değişimi (Δf) ve kütle değişimi (Δm) verilmektedir.

Şekil 5.12.b.'de görüleceği gibi uygulanan akımla frekans değerleri azalırken, yüzeyde biriken bakır kütlesi artmaktadır. Potansiyel değerleri kaplama sürecinin başlarında değişkenlik gösterirken yaklaşık 100 s sonunda sabitlenmiştir. Bu da 100 saniye sonunda kristalin tamamen bakırla kaplanarak homojen bir bakır yüzeyi oluşumunu sağladığını göstermektedir. Daha sonra kaplamaya devam edilmiş 500 s sonunda kaplama kalınlığı 1250nm değere ulaşınca kaplamaya son verilmiştir.

Şekil 5.12.'de verilen bakırın kaplanmasına ait verilerden elde edilen kalibrasyon eğrileri kullanılarak Sauerbrey eşitliği (Bkz. Eşitlik 21) ile Cr/Au kuartz kristalin C_f kristal sabiti hesaplanmış ve değeri 56.62 Hz g^{-1} olarak bulunmuştur.



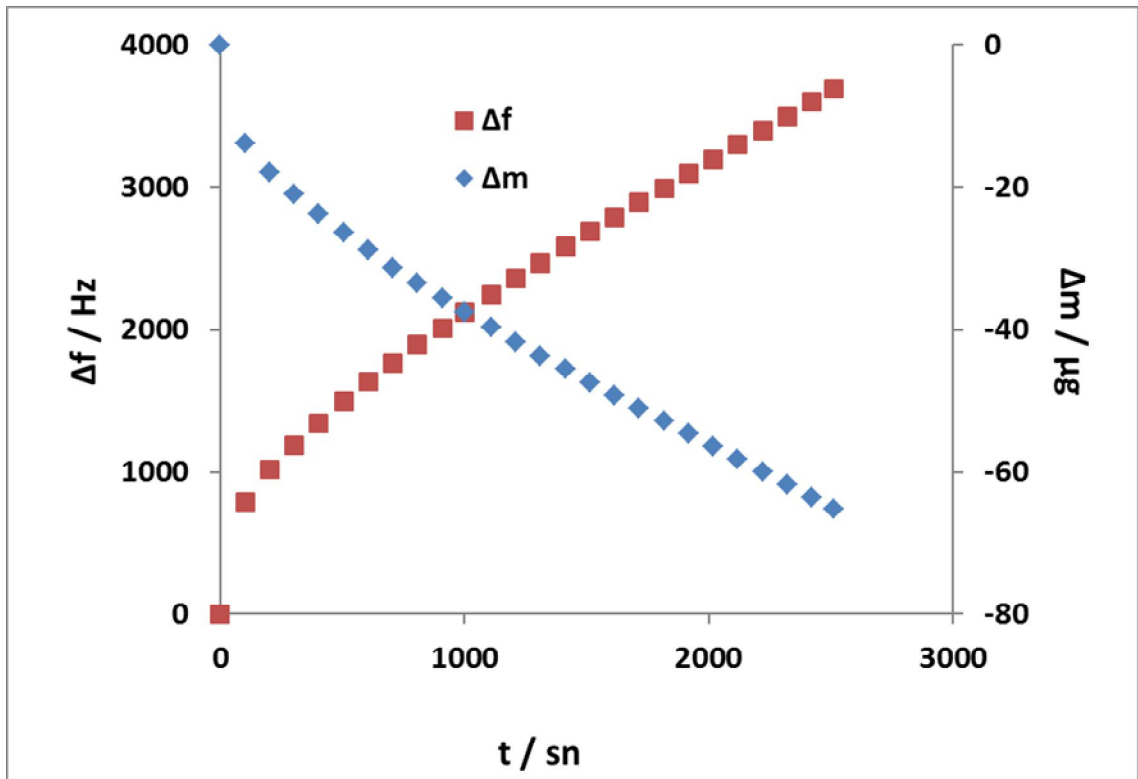
(a)



(b)

Şekil 5.12. Elektrolitik bakır kaplamada Cr/Au kuartz kristalin yüzeyindeki zamana bağlı a)frekans ve potansiyel b)frekans ve kütle değişim grafikleri

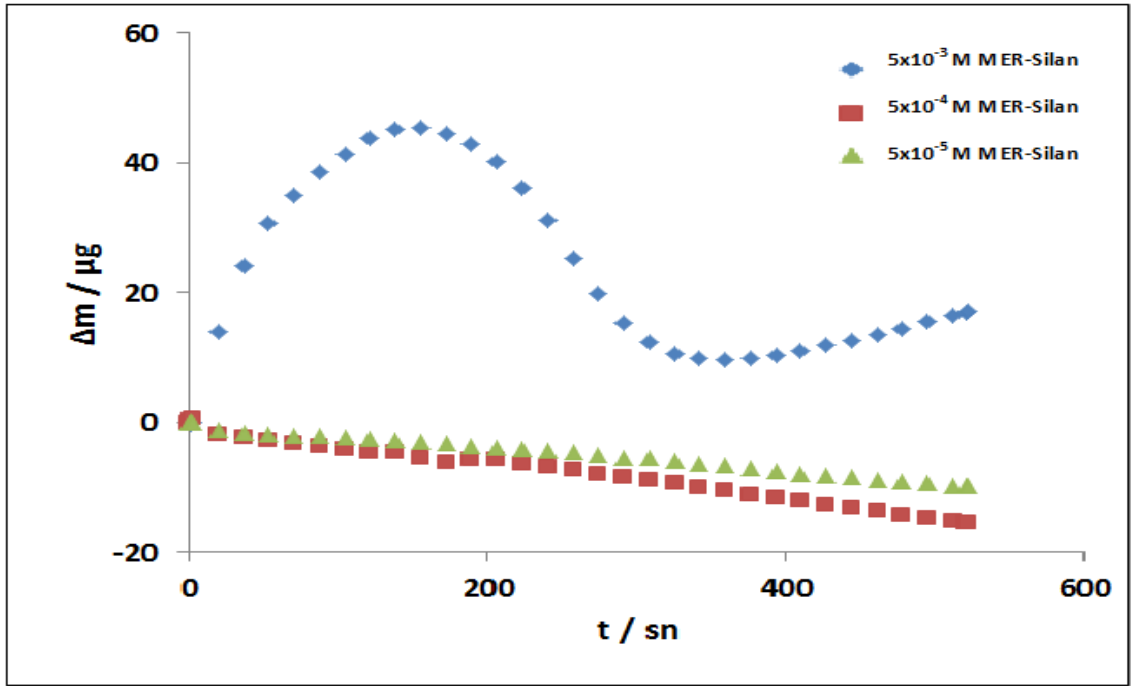
Cu-QCM elektrodu 0.1 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde bekletilerek bakırın asidik ortamda çözünme hızı incelenmiş; Şekil 5.13.'te 0.1 M H_2SO_4 çözeltisindeki Cu-QCM elektrodun zamana bağlı frekans değişimi ve zamana bağlı kütle değişimi verilmiştir. Şekilde 5.13.'te görüleceği gibi frekans değeri artarken, korozyona uğrayarak çözünme nedeniyle bakır kütlesi azalmaktadır.



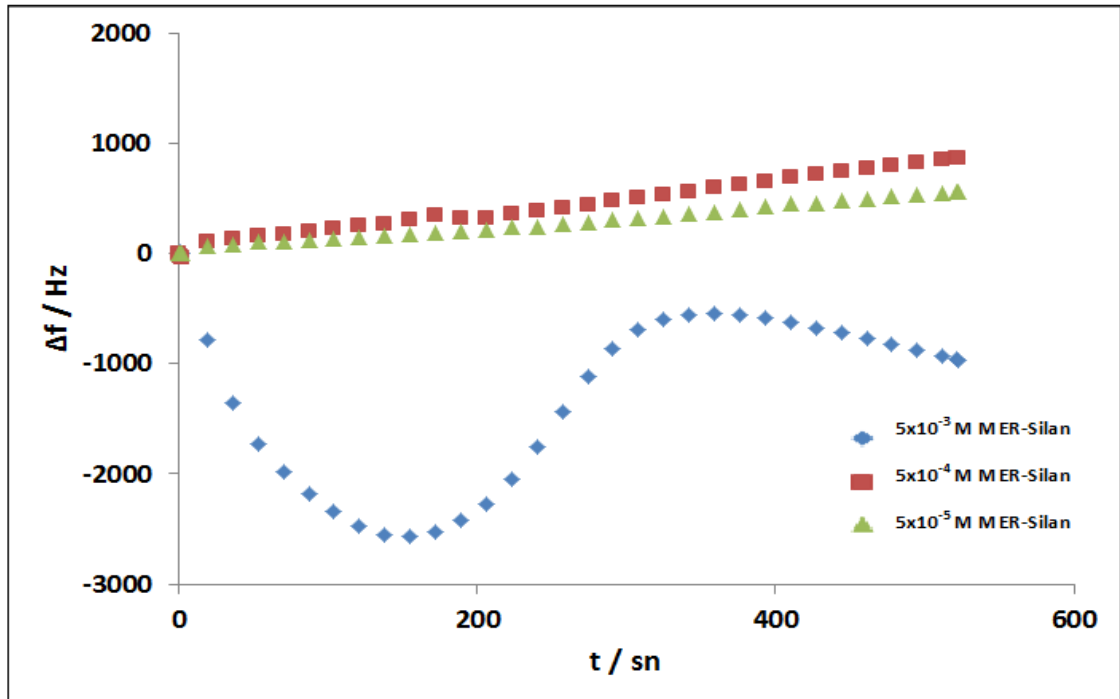
Şekil 5.13. Bakır oksitin 0.1 M H_2SO_4 ortamında kütle ve frekans değişim grafiği

5.1.3.1. Cu-QCM elektrot üzerinde SAM oluşumu

Elektrolitik bakır kaplama sonucunda elde edilen Cu-QCM elektrodu etanolik silan çözeltisinde 10 dakika bekletilerek yüzey filmleri oluşturulmuştur. Elektrot yüzeyinde SAM oluşum süreci EQCM ile frekans ölçülerek izlenmiştir. Şekil 5.14., Şekil 5.15., Şekil 5.16., Şekil 5.17. ve Şekil 5.18.'de bakır yüzeyinde sırasıyla MER-Silan, N-Silan, A-Silan, C-Silan, M-Silan maddelerinin yüzey filmi oluşum (SAM) süreçlerinde gözlenen zamana bağlı kütle ve frekans değişim grafikleri verilmektedir. Bu grafiklerden elde edilen QCM parametreleri (Δf , Δm) Çizelge 5.3'te toplu olarak verilmektedir. Şekil 5.14.-5.18.'de görüleceği gibi bakır yüzeyinde SAM oluşum sürecinde frekans değerleri artarken, kütle azalmaktadır. Bu grafiklerdeki tek istisna Şekil 5.14.'te verilen 5×10^{-3} M derişimde MER-Silan kaplama sonucudur. Bu sonuca göre 600 saniye süren kaplama sürecinde frekans azalırken, kütle artmaktadır.

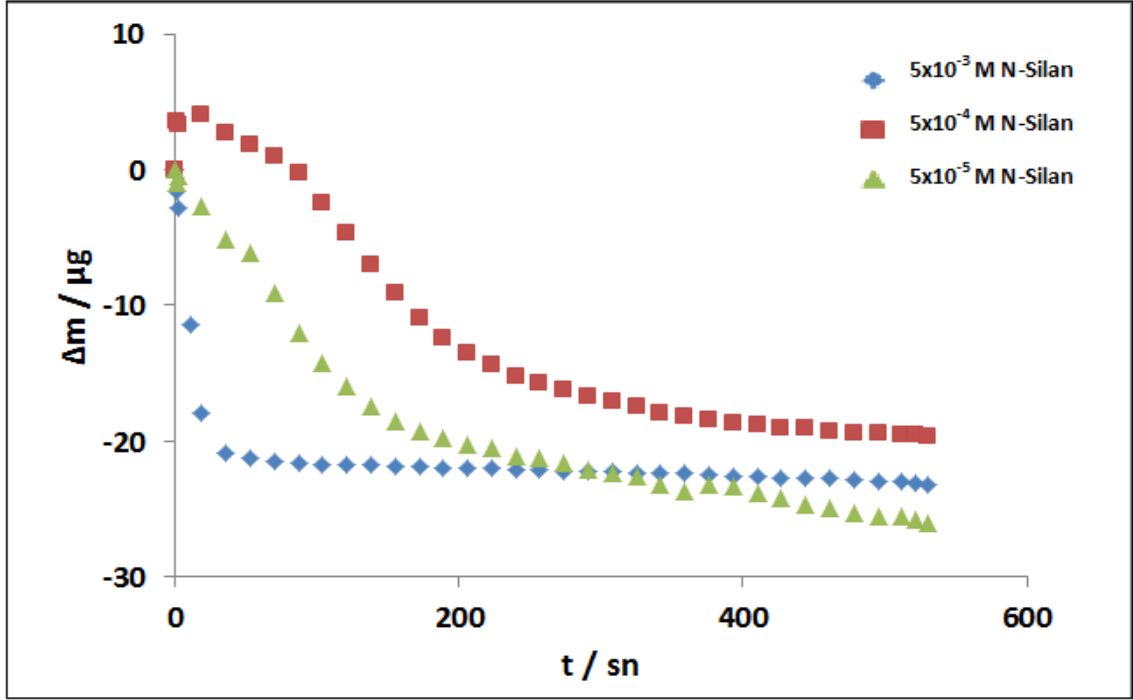


(a)

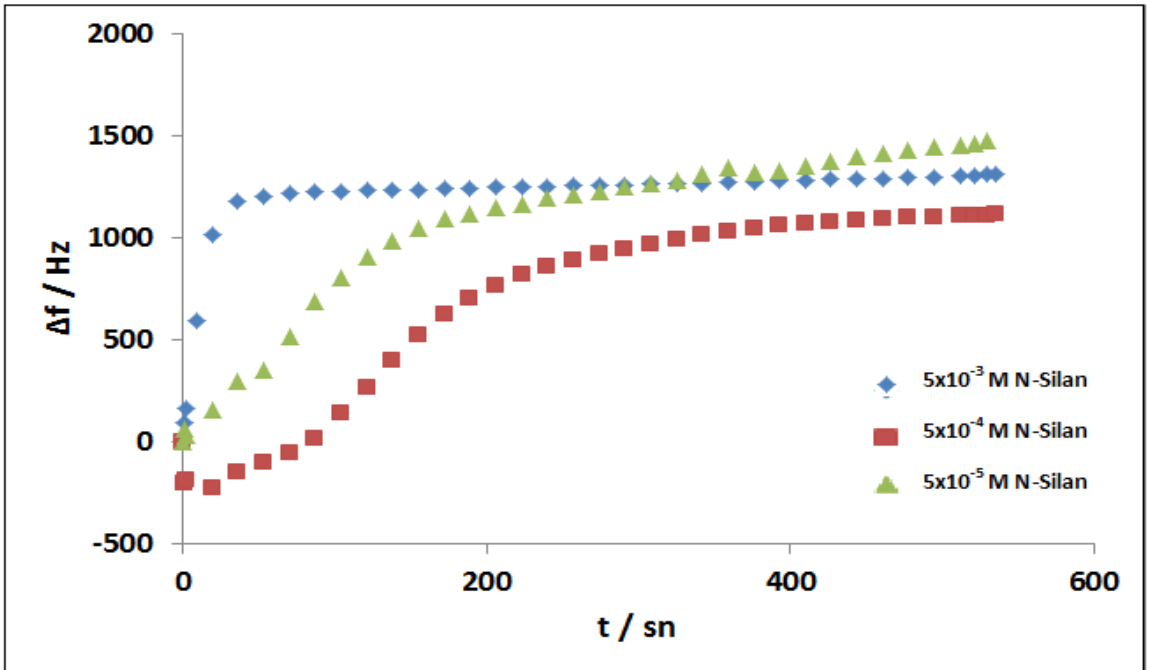


(b)

Şekil 5.14. Farklı derişimlerde MER-silan içeren çözeltiler içerisinde Cu-QCM elektrodun kaplaması sırasındaki zamana bağı a) kütle b) frekans değışimi

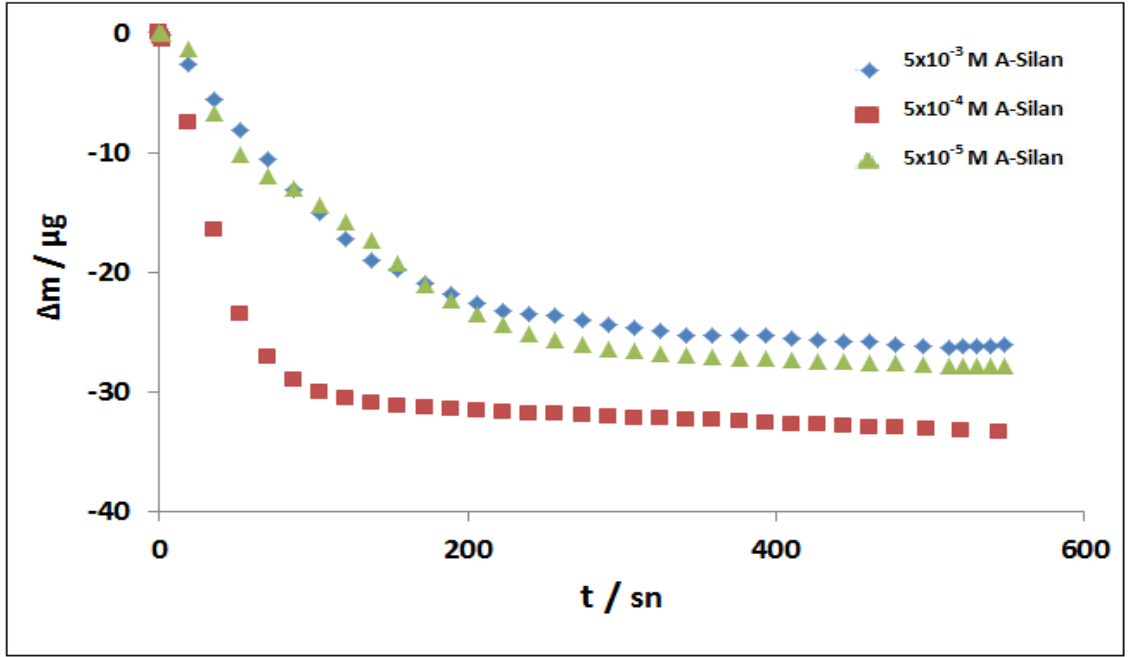


(a)

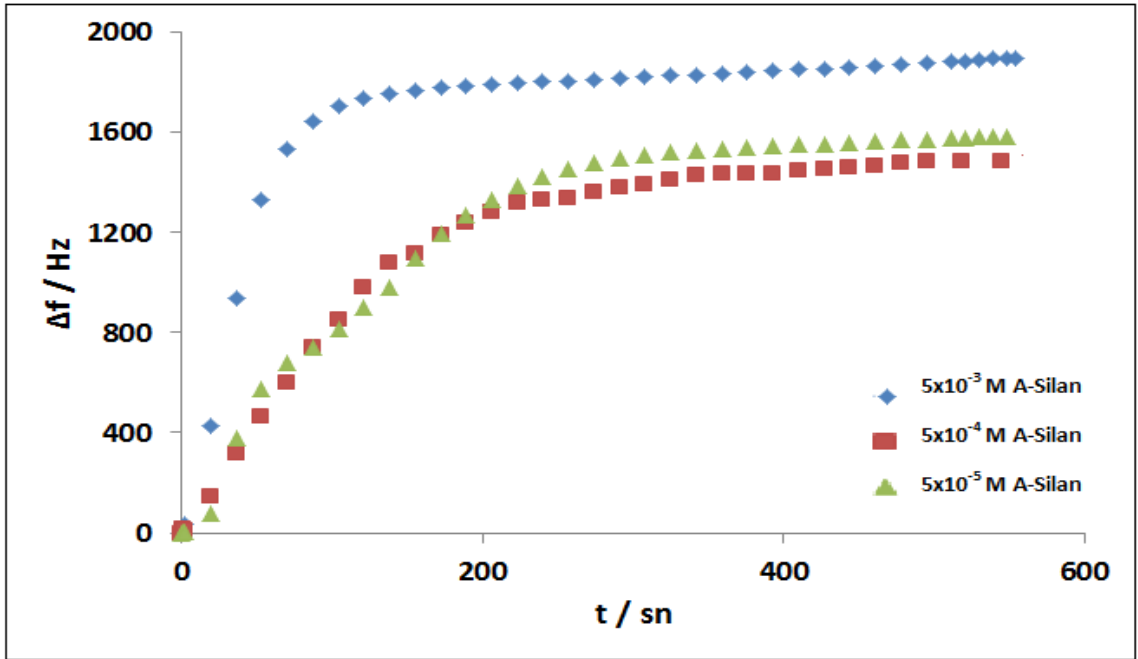


(b)

Şekil 5.15. Farklı derişimlerde N-silan içeren çözeltiler içerisinde Cu-QCM elektrodun kaplaması sırasındaki zamana bağlı a) kütle b) frekans değışimi

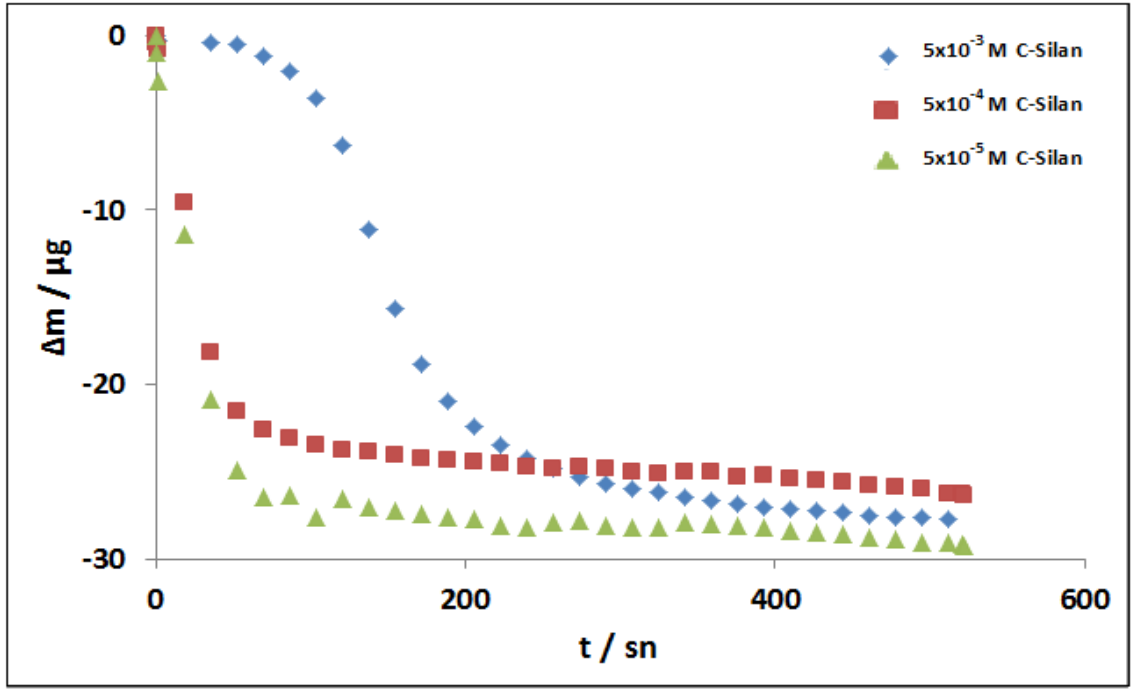


(a)

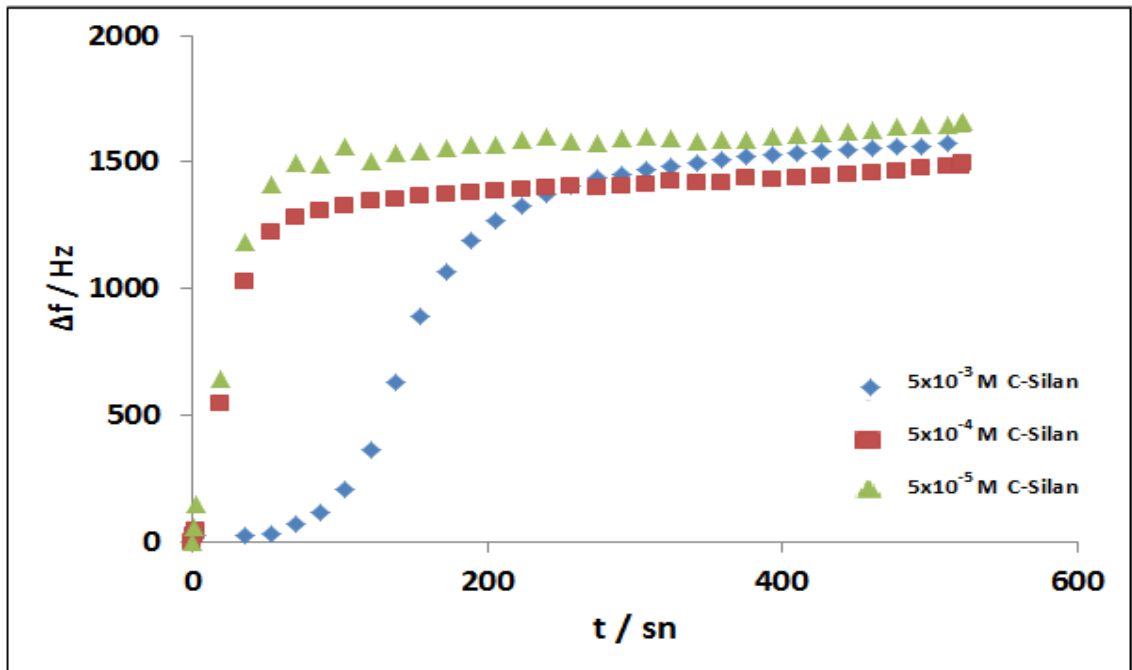


(b)

Şekil 5.16. Farklı derişimlerde A-silan içeren çözeltiler içerisinde Cu-QCM elektrodun kaplaması sırasındaki zamana bağlı a) kütle b) frekans değışimi

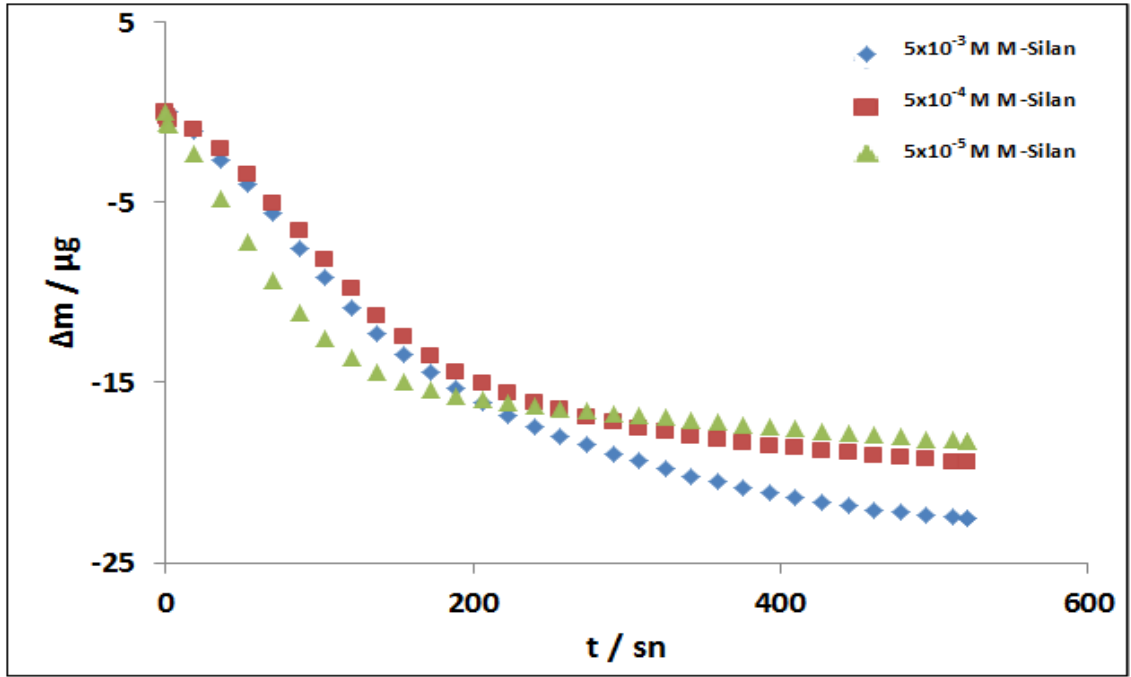


(a)

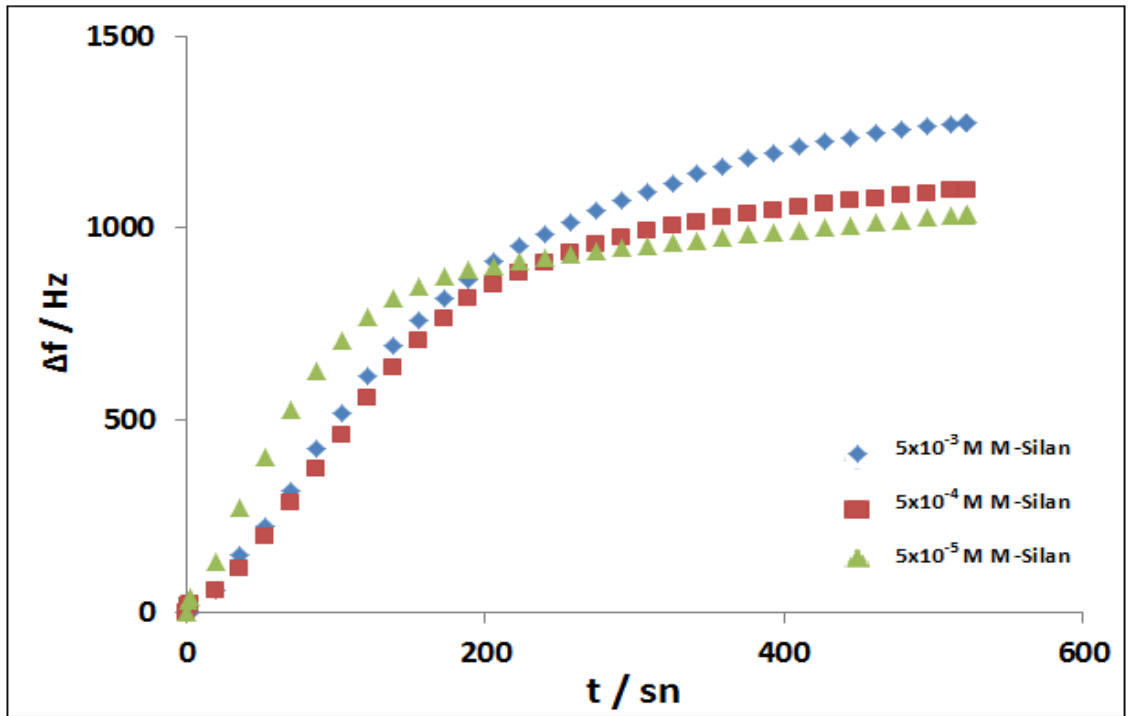


(b)

Şekil 5.17. Farklı derişimlerde C-silan içeren çözeltiler içerisinde Cu-QCM elektrodun kaplaması sırasındaki zamana bağı a) kütle b) frekans değışimi



(a)



(b)

Şekil 5.18. Farklı derişimlerde M-silan içeren çözeltiler içerisinde Cu-QCM elektrodun kaplaması sırasındaki zamana bağlı a) kütle b) frekans değışimi

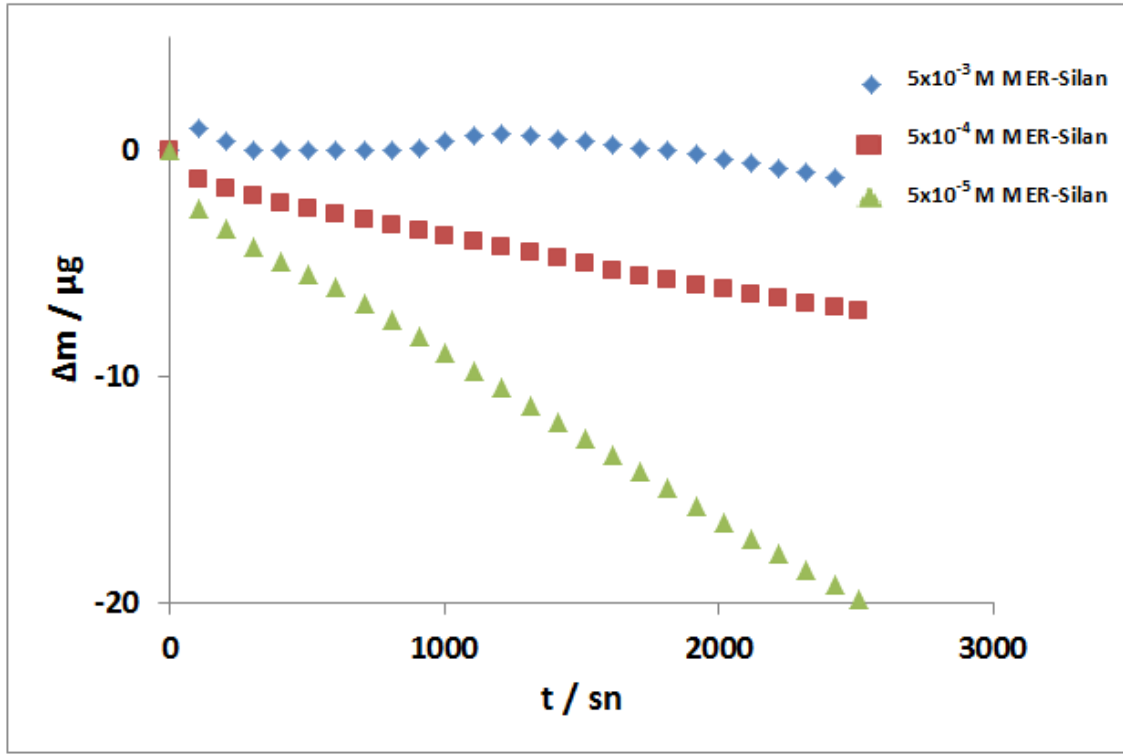
Çizelge 5.3. Bakırın silan yüzey filmleri ile kaplanması sırasındaki kütle ve frekans değişimleri

Cr/Au kristal elektrot			
Molekül	Derişim	$\Delta f(\text{Hz})$	$\Delta m(\mu\text{g})$
MER-silan	$5 \times 10^{-3} \text{ M}$	$-1,01 \times 10^3$	17,9
	$5 \times 10^{-4} \text{ M}$	$8,88 \times 10^2$	-15,7
	$5 \times 10^{-5} \text{ M}$	$5,52 \times 10^2$	-9,77
N-silan	$5 \times 10^{-3} \text{ M}$	$1,31 \times 10^3$	-23,1
	$5 \times 10^{-4} \text{ M}$	$1,11 \times 10^3$	-19,6
	$5 \times 10^{-5} \text{ M}$	$1,47 \times 10^3$	-25,9
A-silan	$5 \times 10^{-3} \text{ M}$	$1,48 \times 10^3$	-26,1
	$5 \times 10^{-4} \text{ M}$	$1,89 \times 10^3$	-33,4
	$5 \times 10^{-5} \text{ M}$	$1,58 \times 10^3$	-27,9
C-silan	$5 \times 10^{-3} \text{ M}$	$8,35 \times 10^2$	-14,8
	$5 \times 10^{-4} \text{ M}$	$1,58 \times 10^3$	-27,8
	$5 \times 10^{-5} \text{ M}$	$1,65 \times 10^3$	-29,2
M-silan	$5 \times 10^{-3} \text{ M}$	$1,29 \times 10^3$	-22,8
	$5 \times 10^{-4} \text{ M}$	$1,11 \times 10^3$	-19,6
	$5 \times 10^{-5} \text{ M}$	$1,05 \times 10^3$	-18,5

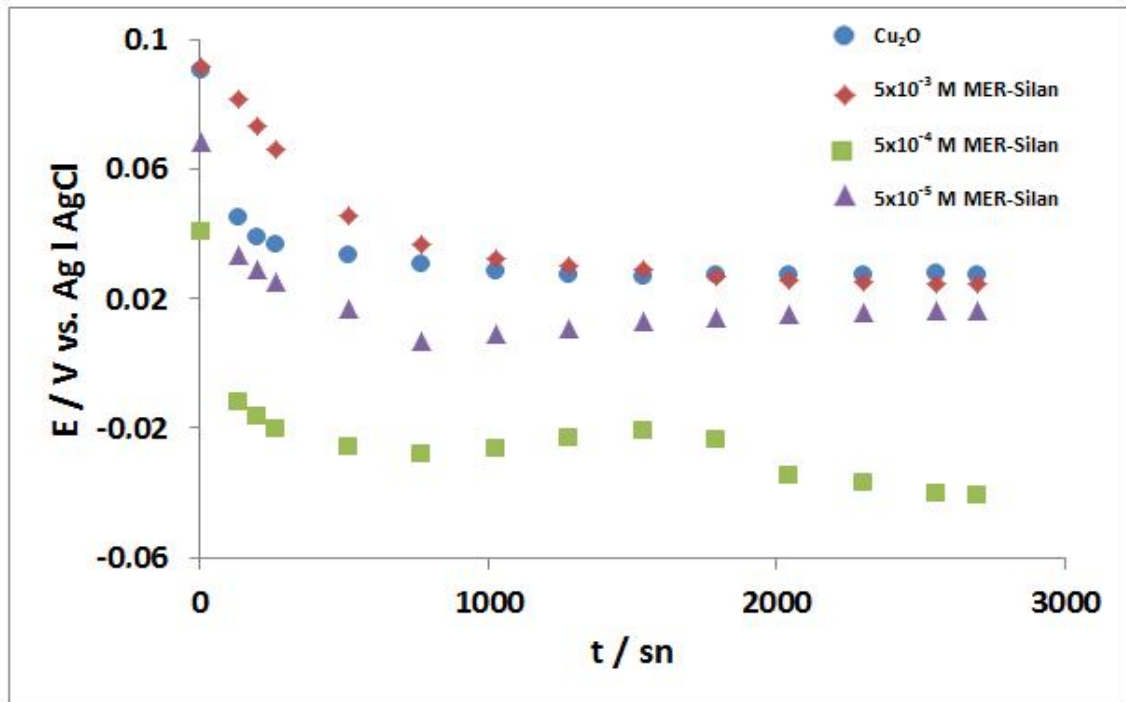
5.1.3.2. SAM kaplanmış Cu-QCM elektrotların korozyon davranışları

Bakır yüzeyinde kendiliğinden biriken moleküllerin oluşturduğu SAM'lerin bakır metalini koruyucu etkinliklerini incelemek amacıyla Cu-QCM elektrodu ve MER-silan, N-silan, A-silan, C-silan ve M-silan yüzey filmleriyle kaplı Cu-QCM elektrotları 45 dakika boyunca 0.1 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde bekletilerek yüzey filmlerinin ve bakırın çözünme hızları gözlenmiştir. Şekil 5.19.a., Şekil 5.20.a., Şekil 5.21.a., Şekil 5.22.a., Şekil 5.23.a.'da 0.1 M H₂SO₄ çözeltisi içerisindeki Cu-QCM elektrodun zamana bağlı kütle değişimleri ve Şekil 5.19.b., Şekil 5.20.b., Şekil 5.21.b., Şekil 5.22.b., Şekil 5.23.b.'de ise 0.1 M H₂SO₄ çözeltisi içerisindeki Cu-QCM elektrodun zamana bağlı potansiyel değişimleri verilmektedir. Şekillerden elde edilen QCM parametreleri ve koruma etkinlik yüzdesi değerleri Çizelge 5.4.'te toplu olarak verilmektedir.

Şekillerde görüleceği gibi 45 dakika süresince elektrot yüzeyinde asitin korozyon etkisi nedeniyle zamanla kütle azalmaktadır. Derişim etkisi göz önüne alındığında koruma etkinliğinin $5 \times 10^{-3} \text{ M} > 5 \times 10^{-4} \text{ M} > 5 \times 10^{-5} \text{ M}$ sıralamasını izlediği görülmektedir. Bakır elektrotla kıyaslandığında silan türevleri arasında MER-silan en iyi koruma etkinliğini göstermektedir. Genel olarak asidik ortamda yüzey filmi ile kaplı elektrot yüzeyindeki kütle değişimi göz önüne alındığında ise SAM'lerin koruma etkinliği MER-silan > N-silan > A-silan > C-silan > M-silan sıralamasını izlediği görülebilir.

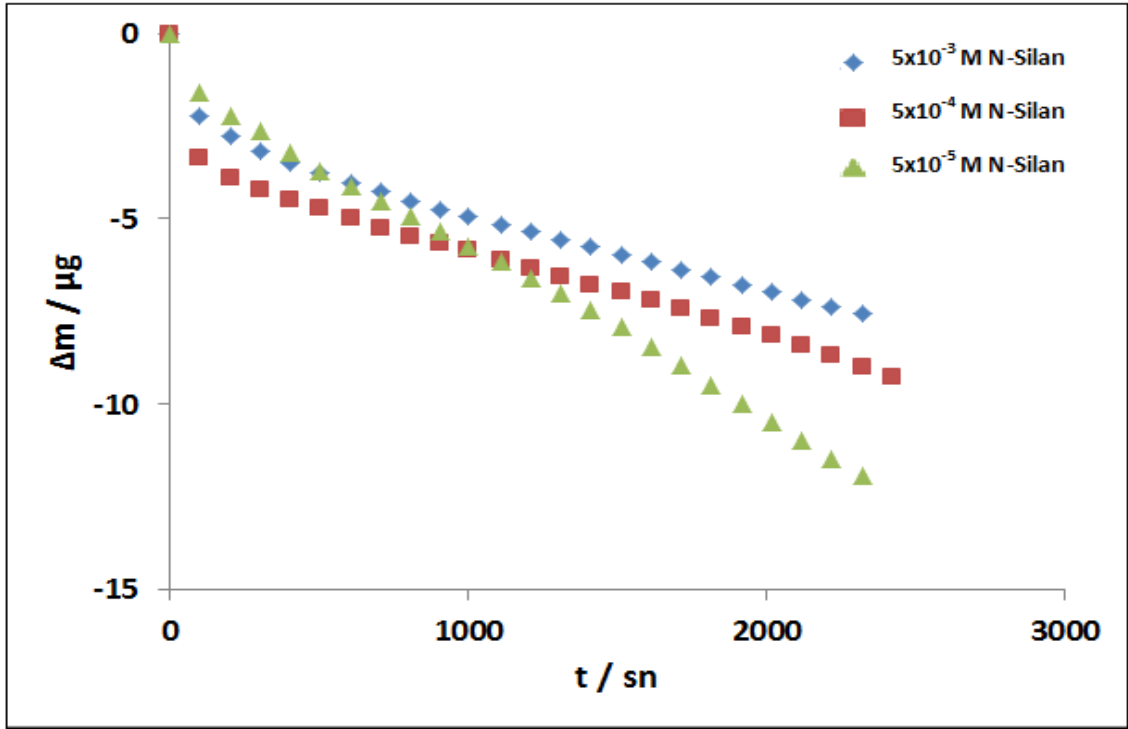


(a)

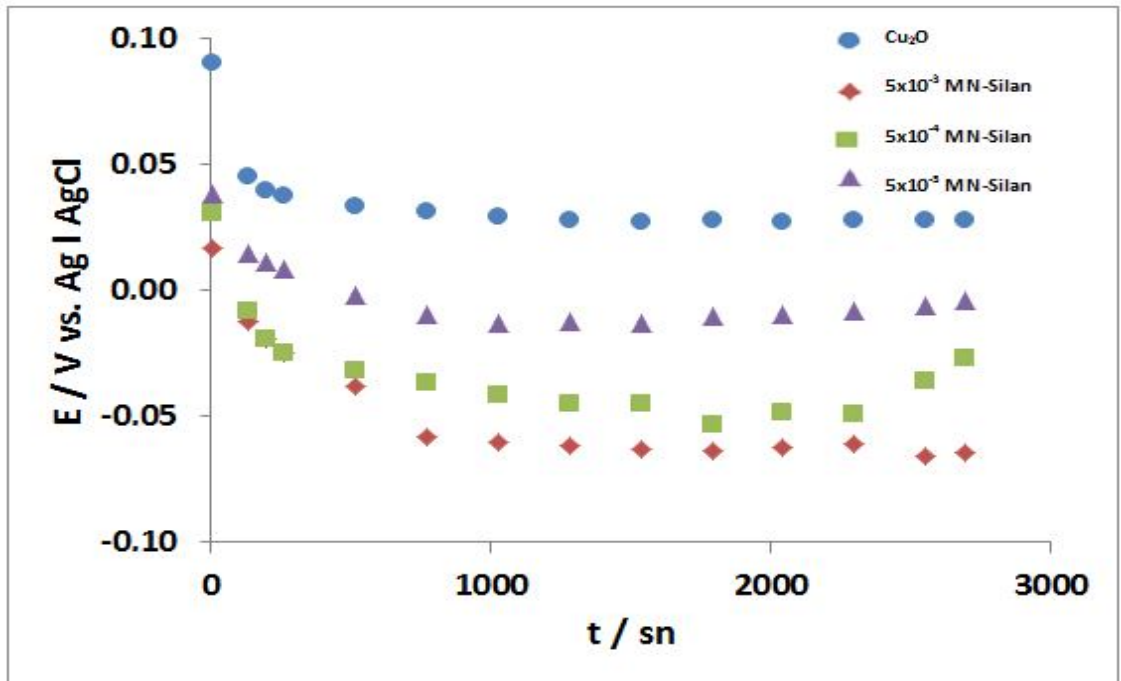


(b)

Şekil 5.19. 0.1 M H_2SO_4 ortamında MER-silan yüzey filmi ile kaplanmış Cu-QCM elektrodun zamana bağlı a) kütle b) potansiyel değişimi

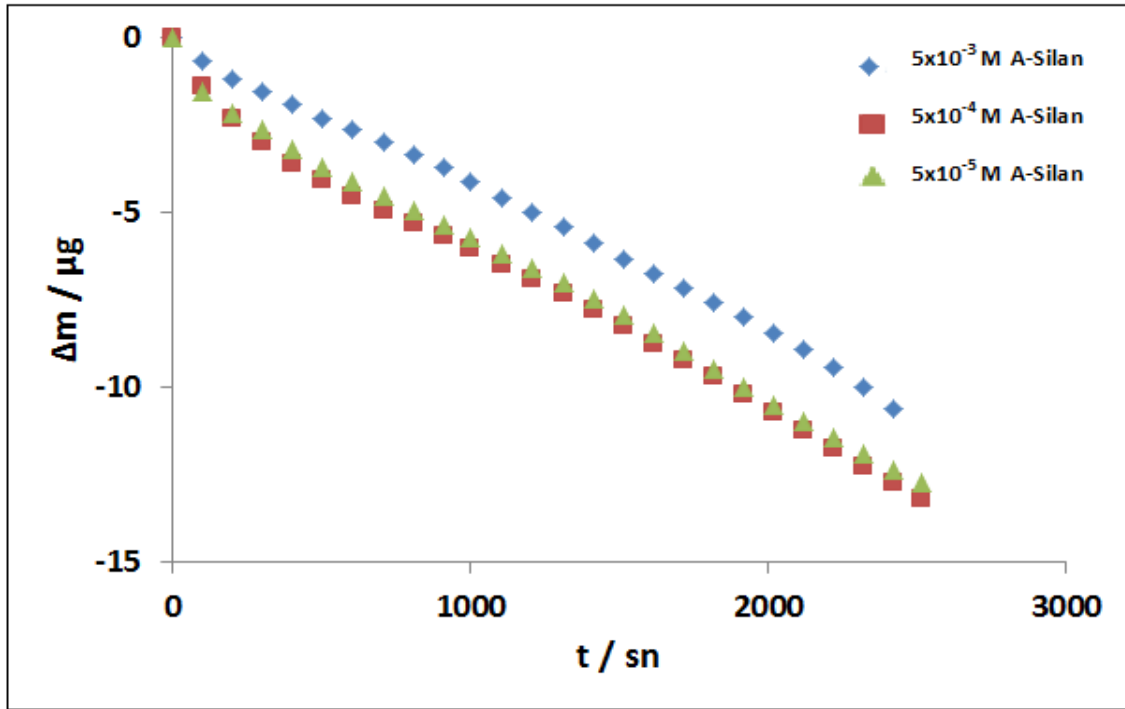


(a)

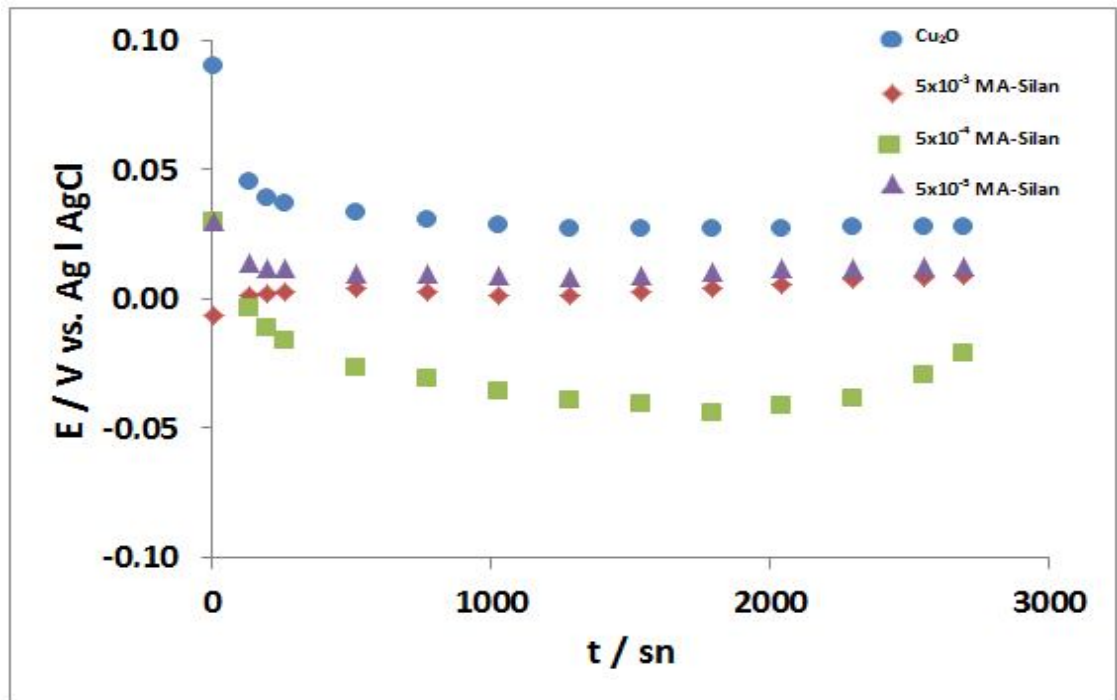


(b)

Şekil 5.20. 0.1 M H_2SO_4 ortamında N-silan yüzey filmi ile kaplanmış Cu-QCM elektrodun zamana bağlı a) kütle b) potansiyel değişimi

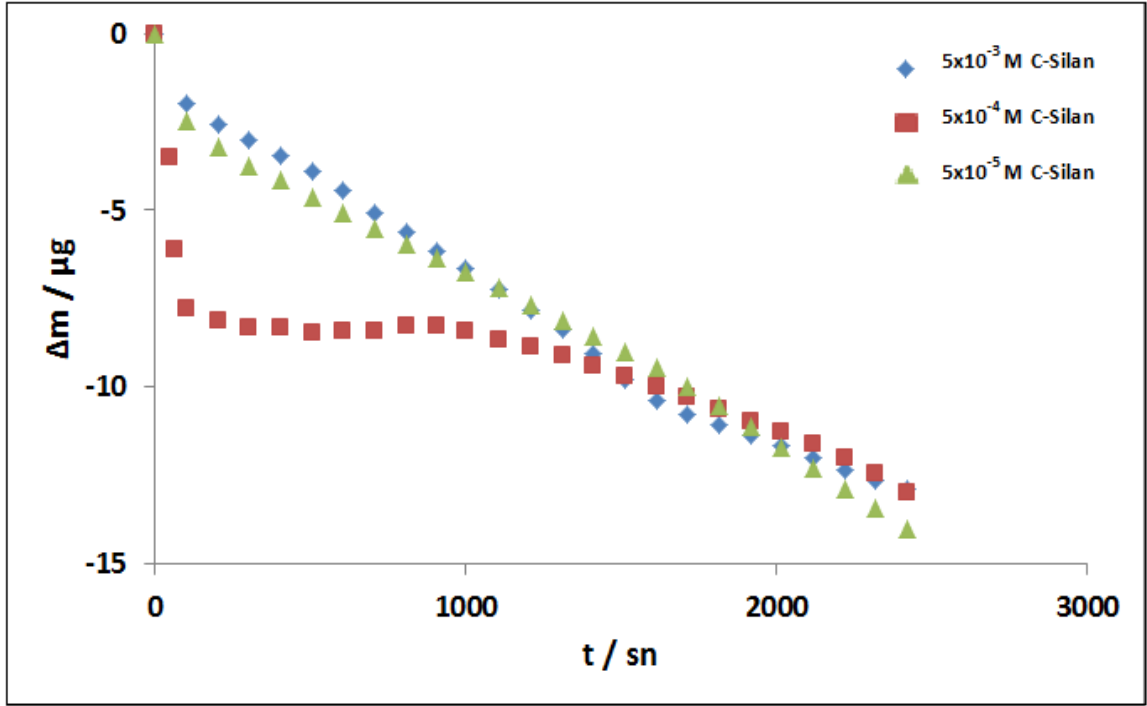


(a)

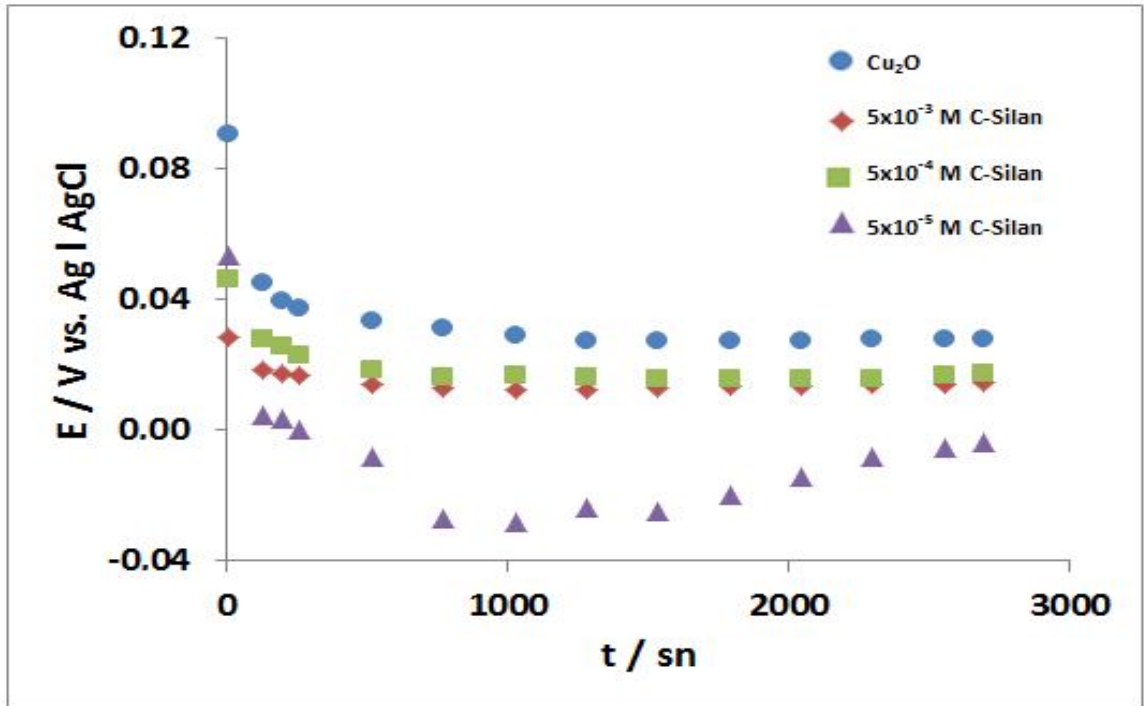


(b)

Şekil 5.21. 0.1 M H_2SO_4 ortamında A-silan yüzey filmi ile kaplanmış Cu-QCM elektrodun zamana bağlı a) kütle b) potansiyel değişimi

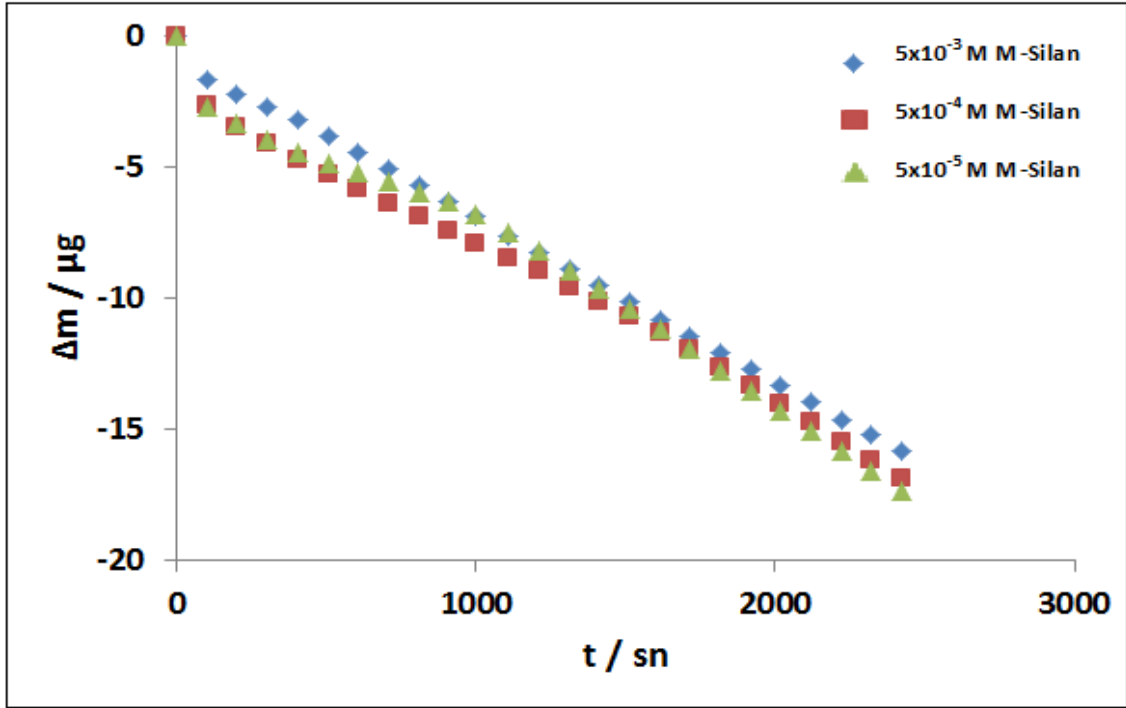


(a)

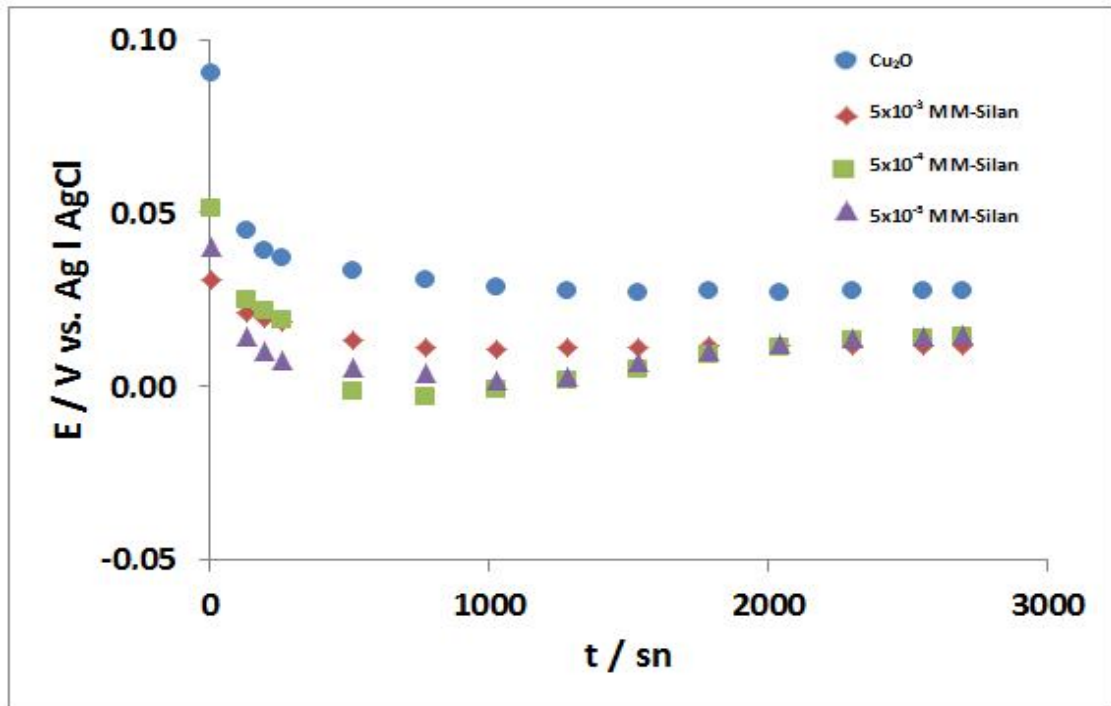


(b)

Şekil 5.22. 0.1 M H_2SO_4 ortamında C-silan yüzey filmi ile kaplanmış Cu-QCM elektrodun zamana bağlı a) kütle b) potansiyel değişimi



(a)



(b)

Şekil 5.23. 0.1 M H_2SO_4 ortamında M-silan yüzey filmi ile kaplanmış Cu-QCM elektrodun zamana bağlı a) kütle b) potansiyel değişimi

Çizelge 5.4. 0.1 M H₂SO₄ ortamında silan yüzey filmleri ile kaplanmış bakırın çözünme kütle ve frekans değişimleri

Molekül		$\Delta f(\text{Hz})$	$\Delta m(\mu\text{g})$	PE%
ASiT		3690	-65,2	–
MER-silan	5 x 10 ⁻³ M	71,0	-1,25	98
	5 x 10 ⁻⁴ M	402	-7,10	89
	5 x 10 ⁻⁵ M	1120	-19,8	70
N-silan	5 x 10 ⁻³ M	588	-7,79	88
	5 x 10 ⁻⁴ M	498	-9,26	85
	5 x 10 ⁻⁵ M	665	-11,7	81
A-silan	5 x 10 ⁻³ M	601	-10,6	83
	5 x 10 ⁻⁴ M	720	-12,3	81
	5 x 10 ⁻⁵ M	716	-12,7	81
C-silan	5 x 10 ⁻³ M	765	-12,6	80
	5 x 10 ⁻⁴ M	995	-13,7	78
	5 x 10 ⁻⁵ M	773	-14,5	77
M-silan	5 x 10 ⁻³ M	899	-15,9	75
	5 x 10 ⁻⁴ M	955	-16,9	73
	5 x 10 ⁻⁵ M	984	-17,4	71

5.1.3.3. Aşındırıcı ortamda kaplanmış tabakadaki incelleme hızı

EQCM ölçümleri ile elde edilen kütle değişimi (Δm) değerlerinden yararlanılarak film tabakasındaki incelleme hızı Eşitlik 30 ile hesaplanabilir (Elyiğit, 2011).

$$\delta = \frac{\Delta m}{A d_{Cu} t} \quad (30)$$

Burada Δm ; kütle değişimini. A; elektrot yüzey alanını, d_{Cu} ; saf bakırın yoğunluğunu ($d_{Cu} = 8.96 \text{ g/ cm}^3$), t ise daldırma süresini göstermektedir.

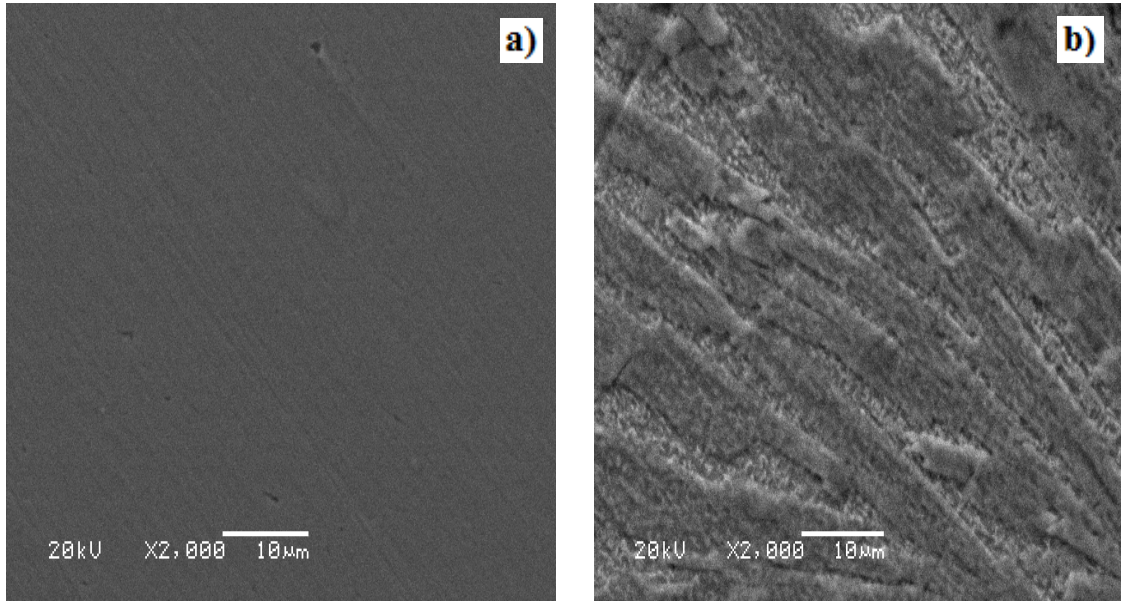
Çizelge 5.5. 0.1 M H₂SO₄ ortamında silan kaplı Cu-QCM elektrottaki incelleme hızı

Molekül	Derişim	İncelleme Hızı
MER-Silan	5×10^{-3}	$2,34 \times 10^{-4}$
	5×10^{-4}	$1,33 \times 10^{-3}$
	5×10^{-5}	$3,60 \times 10^{-3}$
N-Silan	5×10^{-3}	$1,50 \times 10^{-3}$
	5×10^{-4}	$1,76 \times 10^{-3}$
	5×10^{-5}	$2,19 \times 10^{-3}$
A-Silan	5×10^{-3}	$1,99 \times 10^{-3}$
	5×10^{-4}	$2,31 \times 10^{-3}$
	5×10^{-5}	$2,38 \times 10^{-3}$
C-Silan	5×10^{-3}	$2,36 \times 10^{-3}$
	5×10^{-4}	$2,57 \times 10^{-3}$
	5×10^{-5}	$2,72 \times 10^{-3}$
M-Silan	5×10^{-3}	$2,98 \times 10^{-3}$
	5×10^{-4}	$3,17 \times 10^{-3}$
	5×10^{-5}	$3,26 \times 10^{-3}$

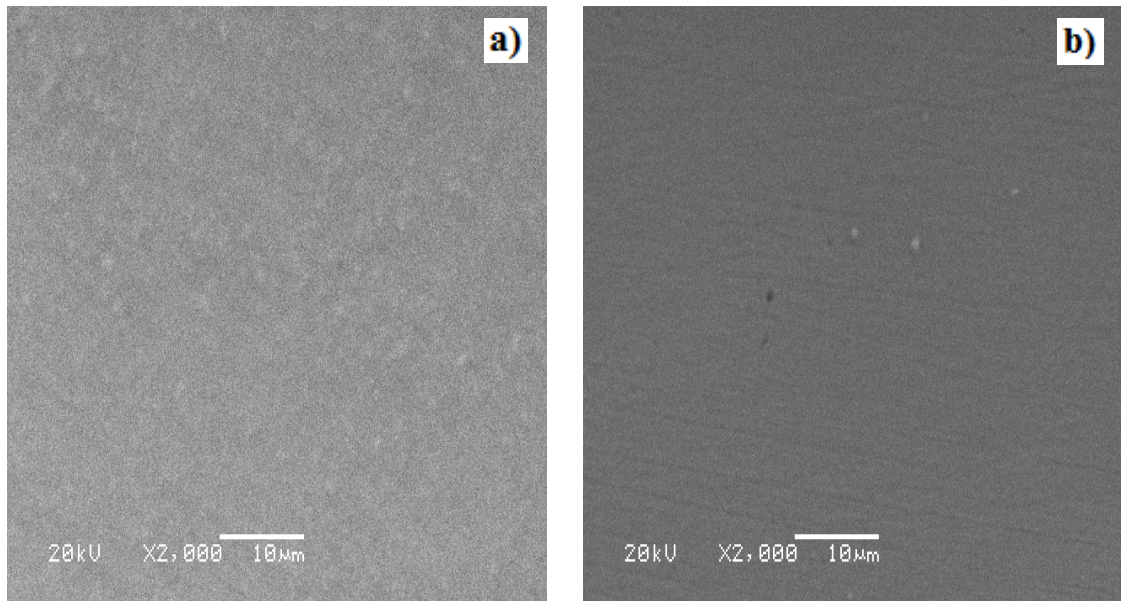
Eşitlik 35 ile hesaplanan derişime bağı, SAM filminin 0.1 M H₂SO₄ ortamında incelme hızı verileri incelendiğinde, artan derişimle incelme hızının azaldığı Çizelge 5.5.'te görölmektedir.

5.1.4. SEM analiz deney sonuçları

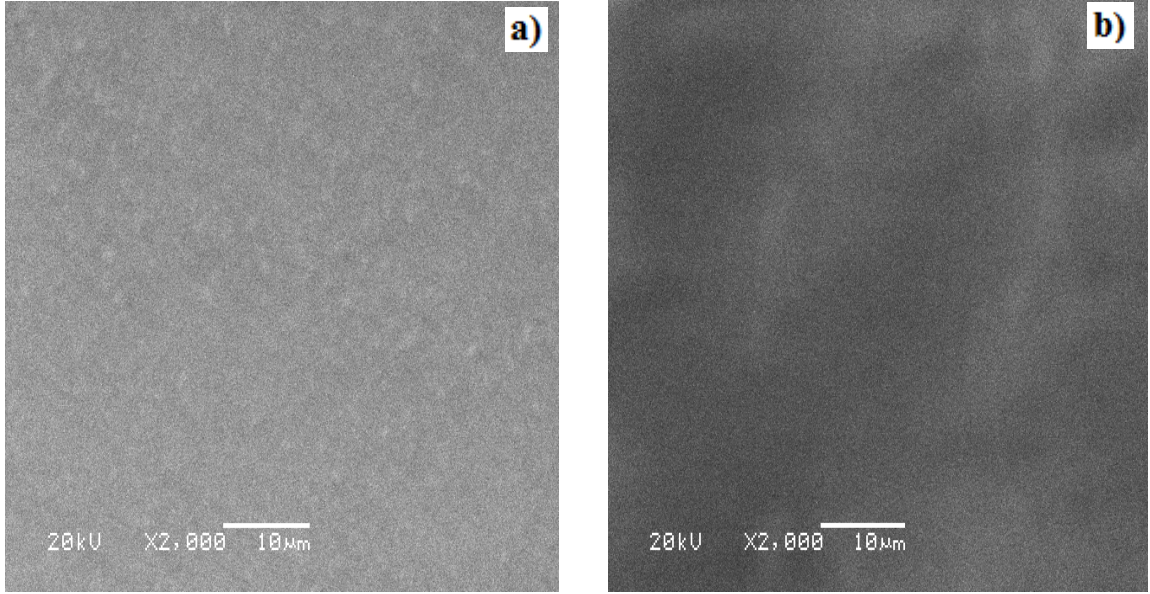
Bakır yüzeyinde SAM oluşumunu ve asidik ortamlardaki korozyon önleyici etkilerini incelemek için SEM yüzey analizleri gerçekleştirilmiştir. Bakır yüzeyinde silan SAM'lerinin oluşumuna ait yüzey görüntüleri Şekil 5.24.-Şekil 5.29.'da verilmektedir. Şekil 5.24.a.'da oksitli bakır, Şekil 5.25.a.-Şekil 5.29.a.'da ise SAM filmi ile kaplı elektrotların SEM görüntüleri verilmektedir. SAM filmlerinin koruyucu etkilerini incelemek amacı ile 45 dakika H₂SO₄ çözeltisine daldırılan elektrotların SEM görüntüleri ise Şekil 5.25.b.-Şekil 5.29.b.'de verilmektedir. Deneyler sonucunda Şekil 5.24.a.'da oksitli bakır yüzeyi pürüzsüzken Şekil 5.24.b.'de görüleceğı gibi asit içerisinde bekletilen bakırın yüzeyinde aşınma sonucu derin çizikler oluştuğı gözlenmektedir. Şekil 5.25.a.-Şekil 5.29.a.'daki bakır elektrot yüzeylerinin Şekil 5.24.a.'daki kaplanmamış bakır elektrot yüzeyine göre daha açık renkte ve bulutsu bir görünüme sahip olması, metal yüzeyinin silan molekülleriyle kaplı olduğunu açık olarak göstermektedir. Asit içerisinde bekletilerek aşınmaya maruz bırakılan silan kaplı yüzeylere ait SEM görüntülerinin (Şekil 5.25.b., Şekil 5.26.b., Şekil 5.27.b., Şekil 5.28.b. ve Şekil 5.29.b.) Şekil 5.24.b.'de verilen asit içerisinde bekletilmiş kaplanmamış bakır elektrota oranla çok daha pürüzsüz olmaları silan filmlerinin bakır yüzeyinde etkin bir koruma sağladığını ortaya koymaktadır.



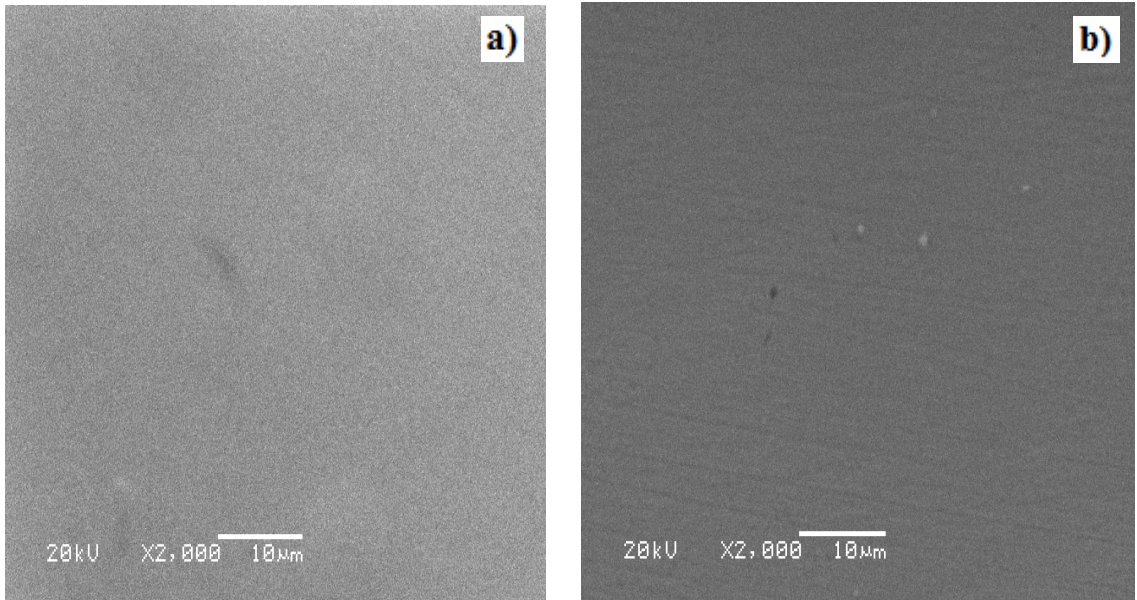
Şekil 5.24 a) Bakır oksit, b) 0.1 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde bekletilmiş bakır oksit yüzeylerin SEM görüntüleri



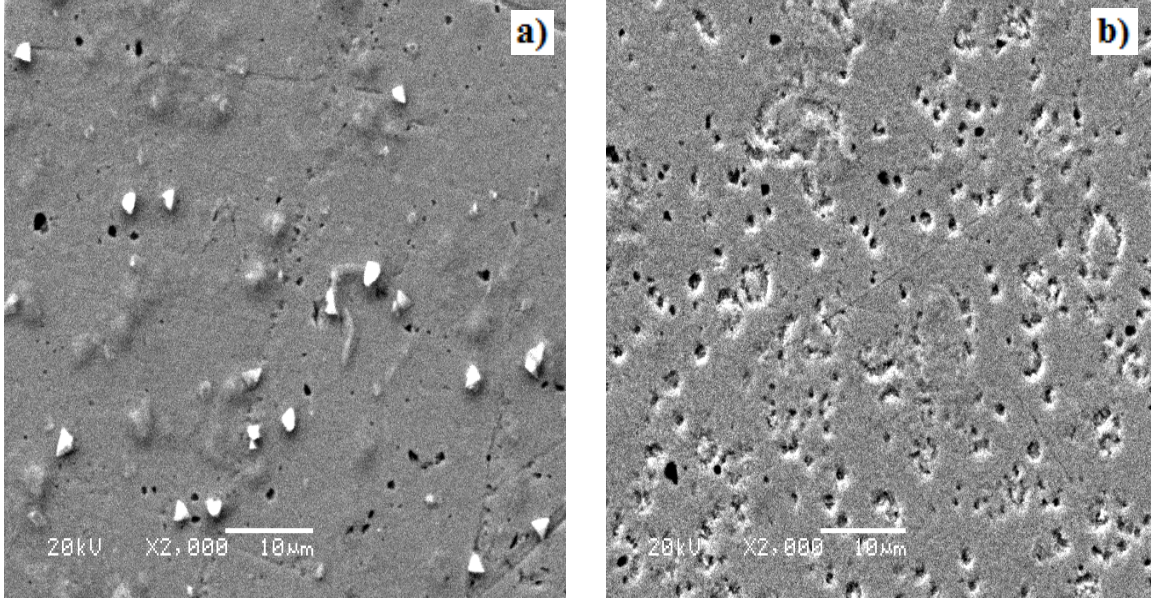
Şekil 5.25. a) MER-silan kaplı bakır, b) 0.1 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde bekletilmiş MER-silan kaplı bakır yüzeylerin SEM görüntüleri



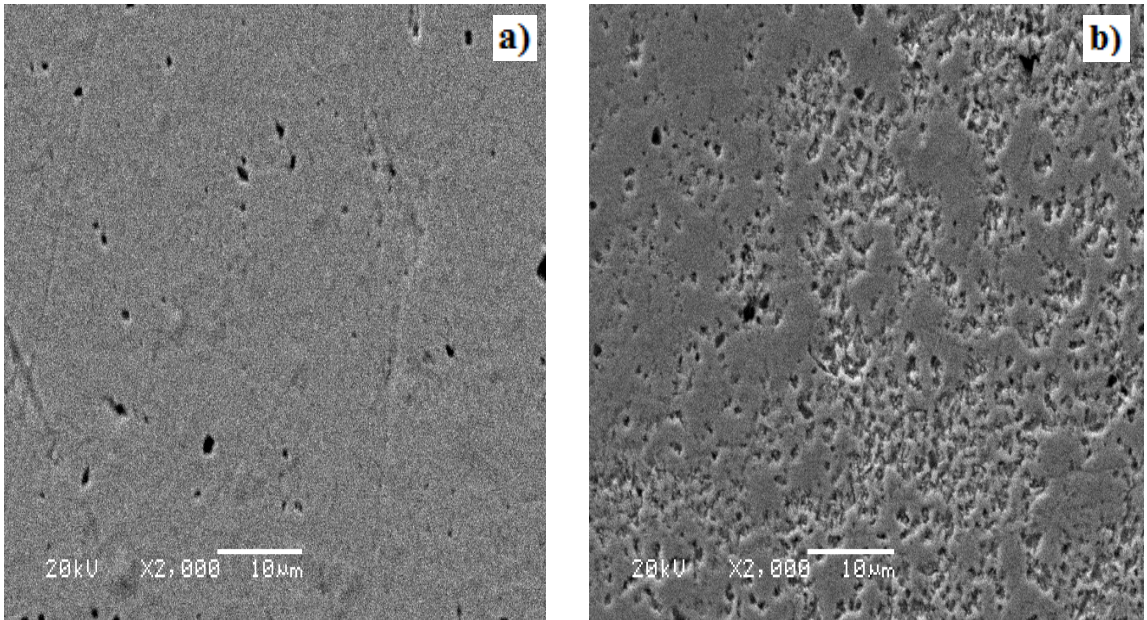
Şekil 5.26. a) N-silan kaplı bakır, b) 0.1 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde bekletilmiş N-silan kaplı bakır yüzeylerin SEM görüntüleri



Şekil 5.27. a) A-silan kaplı bakır, b) 0.1 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde bekletilmiş A-silan kaplı bakır yüzeylerin SEM görüntüleri



Şekil 5.28. a) C-silan kaplı bakır, b) 0.1 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde bekletilmiş C-silan kaplı bakır yüzeylerin SEM görüntüleri

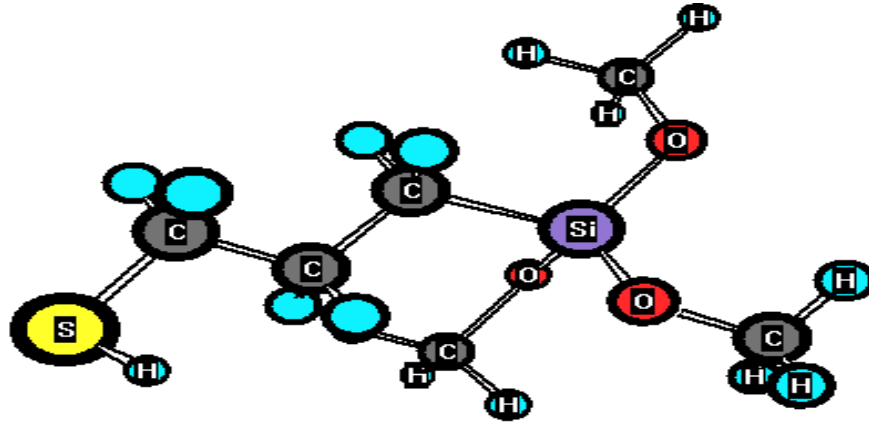


Şekil 5.29. a) M-silan kaplı bakır, b) 0.1 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde bekletilmiş M-silan kaplı bakır yüzeylerin SEM görüntüleri

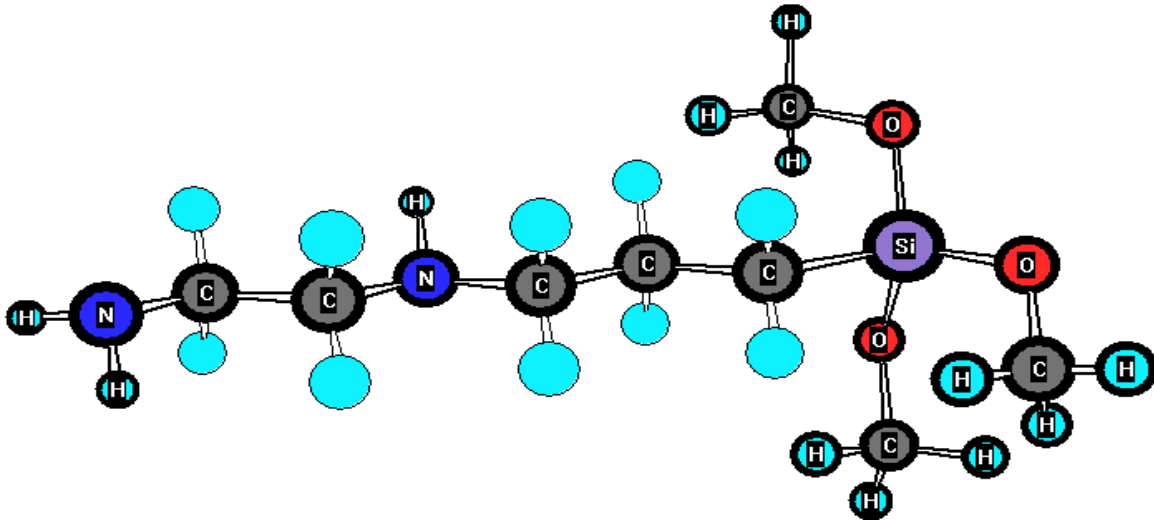
5.1.5. Kuantum kimyasal hesaplamaların sonuçları

Silan moleküllerinin metal yüzeyine adsorplanma yatkınlıkları ve yüzeyde kendiliğinden film oluşturma kabiliyetleri metalin türüne ve silan moleküllerinin yapısına (içerdiği fonksiyonel grupların türü ve sayısına) bağlıdır. Kuantum kimyasal hesaplamalar sonucu elde edilen parametreler, adsorpsiyon üzerinde molekül yapısının etkisini incelemeye kullanılabilir (Yurt vd., 2005). Bu amaçla MNDO yarı semi-empirik yöntem kullanılarak kuantum kimyasal hesaplamalar yapılmış ve metal yüzeyinde SAM oluşumunun ve mekanizmasının molekül yapısına bağlılığı incelenmiştir. Elde edilen kuantum kimyasal parametreler (dolu en yüksek moleküler orbital enerjisi, E_H ; boş en düşük moleküler orbital enerjisi, E_L ; LUMO-HOMO arasındaki enerji farkı, $E_L - E_H$ ve adsorpsiyon merkezi olarak davranan Si, O, Cl, N, S atomları üzerindeki yük yoğunlukları, hacim ve M/V değerleri) Çizelge 5.6. ve Çizelge 5.7.'de verilmiştir.

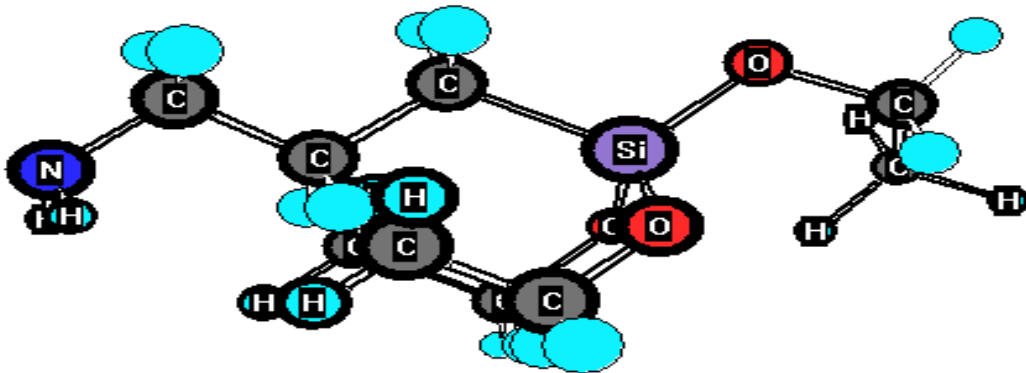
Sonuçlar M-Silan ve C-Silan moleküllerinin diğer silan moleküllerine göre metal yüzeyine farklı mekanizma ile tutunmakta olduğunu göstermektedir. MER-Silan, N-Silan, A-Silan moleküllerinin koruma etkinliği arttıkça, E_L ve E_{L-H} 'nin azaldığı; C-Silan ve M-Silan için ise moleküllerin koruma etkinlikleri arttıkça, E_L ve E_{L-H} 'nin da arttığı Şekil 5.35. ve Şekil 5.36.'da görülmektedir. Şekil 5.37.'de ise MER-Silan, N-Silan, A-Silan molekülleri için bir korrelasyonun olmaması kimyasal adsorpsiyonu desteklerken, C-Silan ve M-Silan molekülleri için koruma etkinliği ile Si atomlarının yük yoğunluğundaki doğru orantılı artış fiziksel adsorpsiyonu işaret etmektedir. Bu verilere göre bakır yüzeyine, MER-Silan, N-Silan, A-Silan kimyasal adsorpsiyonla, C-Silan ve M-Silan ise fiziksel adsorpsiyonla tutunmaktadır. Kuantum kimyasal hesaplamaları yapılan MER-Silan, N-Silan, A-Silan, C-Silan ve M-Silan'ın molekül yapıları sırasıyla Şekil 5.30., Şekil 5.31., Şekil 5.32., Şekil 5.33. ve Şekil 5.34.'te verilmiştir.



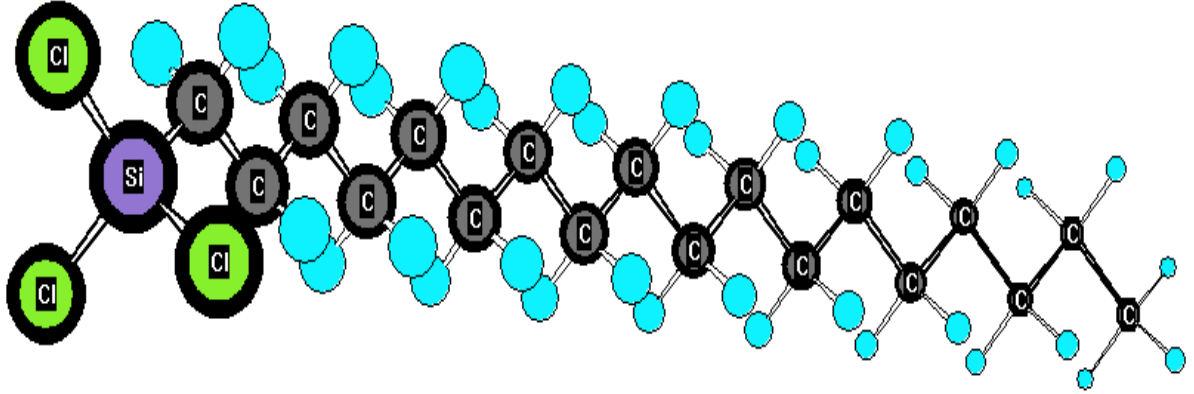
Şekil 5.30. MER-Silan molekülünün yapısı



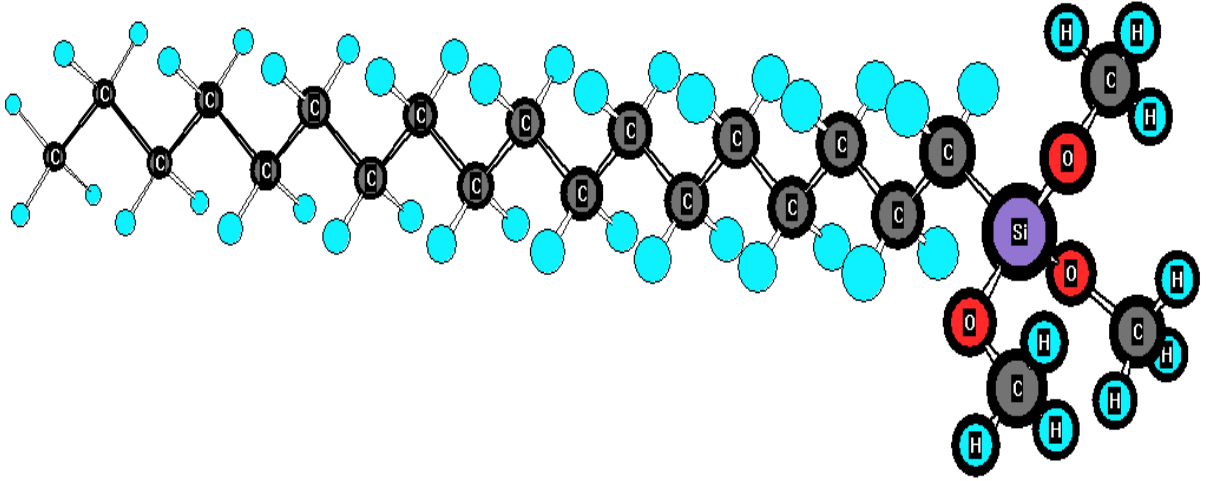
Şekil 5.31. N-Silan molekülünün yapısı



Şekil 5.32. A-Silan molekülünün yapısı



Şekil 5.33. C-Silan molekülünün yapısı



Şekil 5.34. M-Silan molekülünün yapısı

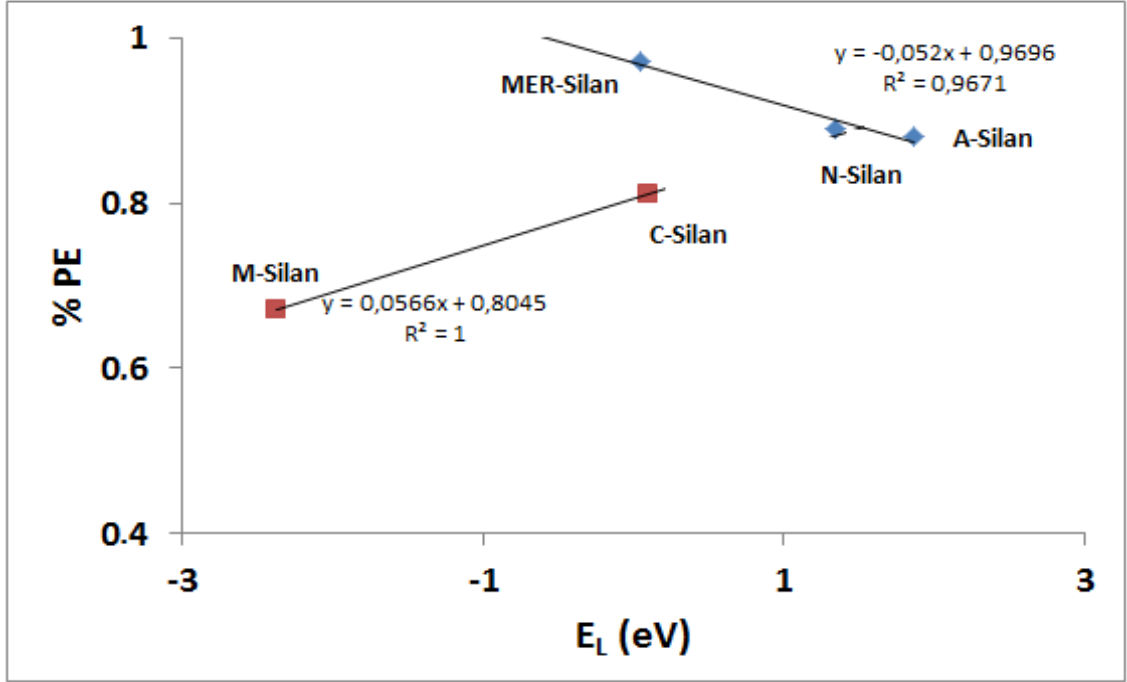
Çizelge 5.6. Silanların MNDO yöntemi ile hesaplanan kuantum kimyasal parametreleri

	MER-Silan	N-Silan	A-Silan	C-Silan	M-Silan
% PE	97	89	88	81	67
E_H(eV)	-6,1452	-6,47017	-10,5775	-10,8940	-8,29332
E_L(eV)	0,047511	1,337844	1,860636	0,097216	-2,37692
E_L - E_H	6,09769	7,808014	12,43813	10,79675	5,916398
q_{si}	1,71618	0,70313	1,6662	1,50471	1,43265
q_{o1}	-0,734421	-0,442299	-0,750404	-0,707554	-0,711849
q_{o2}	-0,73423	-0,718317	-0,740679	-0,485188	-0,248155
q_{o3}	-0,509031	-0,252988	-0,750727	-	-0,488234
q_{cl1}	-	-	-	-0,499774	-
q_{N1}	-	-0,488198	-0,440220	-	-
q_{N2}	-	-0,482210	-	-	-
q_s	-0,817193	-	-	-	-

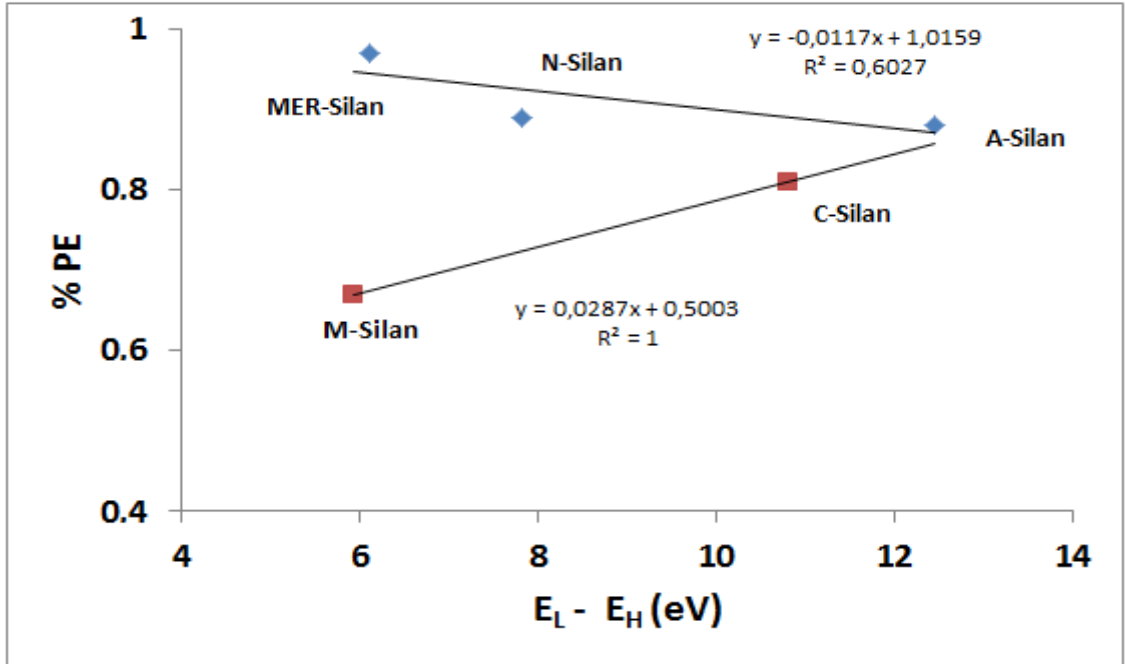
Çizelge 5.7. Etanol ve Silan moleküllerinin hacim ve M/V değerleri

	Etanol	MER-Silan	N-Silan	A-Silan	C-Silan	M-Silan
HACİM (Å³)	22,11	126,38	130,79	148,43	607,96	807,81
M/V	2,1711	1,5535	1,7001	1,4914	0,6380	0,4639

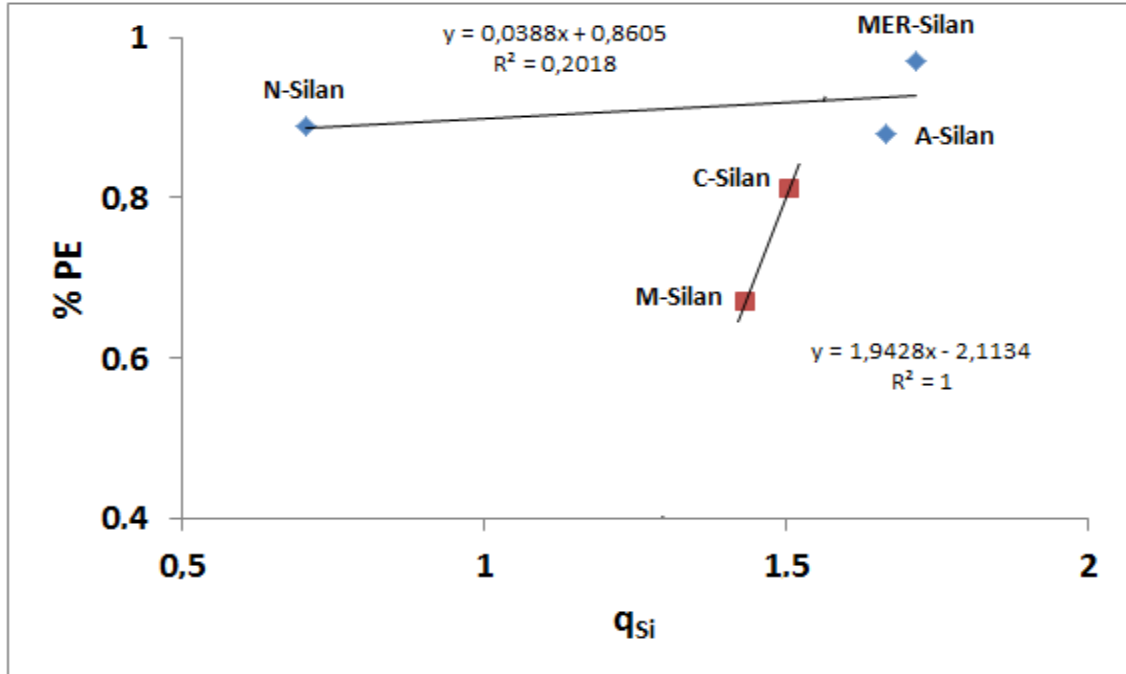
Çizelge 5.7.'de verilen etanol ve silan moleküllerinin molar hacimleri, V, ile molar kütle/hacim oranları, M/V, incelendiğinde birim hacme adsorplanan madde kütlesinin koruma etkinliği ile doğru orantılı olarak artış izlediği ve tüm silan türevlerinin M/V oranlarının çözücü moleküllerinin M/V oranından daha küçük olduğu görülmektedir.



Şekil 5.35. Bakır yüzeyine kaplanan silan filmlerinin koruma etkinliklerine karşı MNDO yöntemi ile hesaplanan E_{lumo} grafiği



Şekil 5.36. Bakır yüzeyine kaplanan silan filmlerinin koruma etkinliklerine karşı MNDO yöntemi ile hesaplanan $E_{lumo-homo}$ grafiği



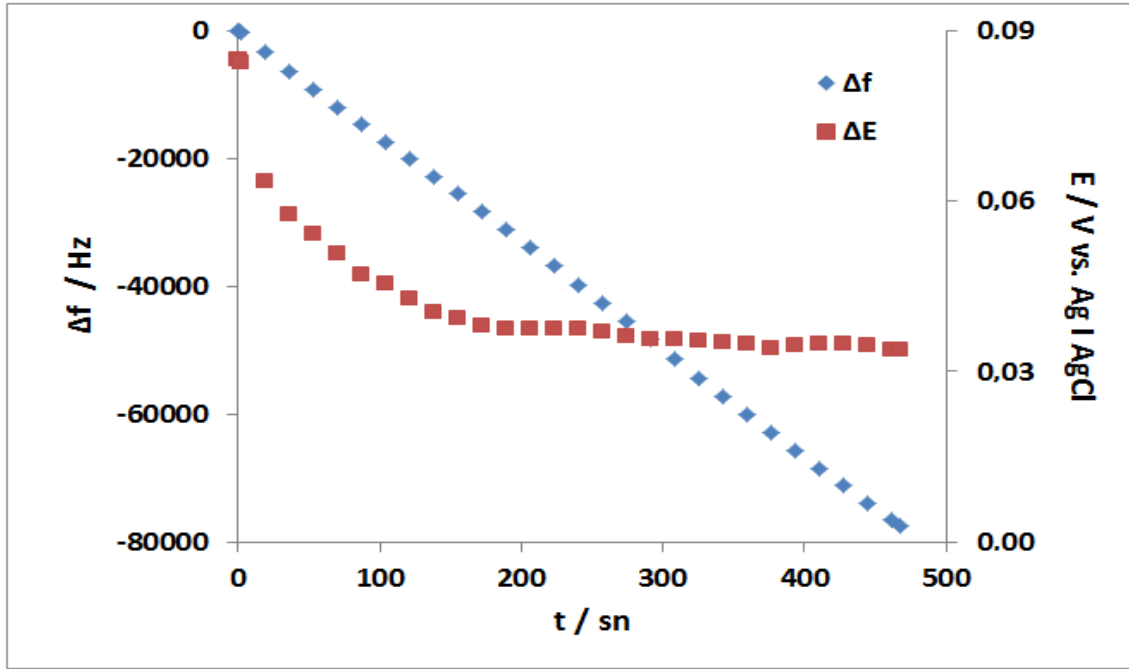
Şekil 5.37. Bakır yüzeyine kaplanan silan filmlerinin koruma etkinliklerine karşı MNDO yöntemi ile hesaplanan Si atomunun yük yoğunluğu grafiği

5.1.6 Ti / Au - QCM elektrot deney sonuçları

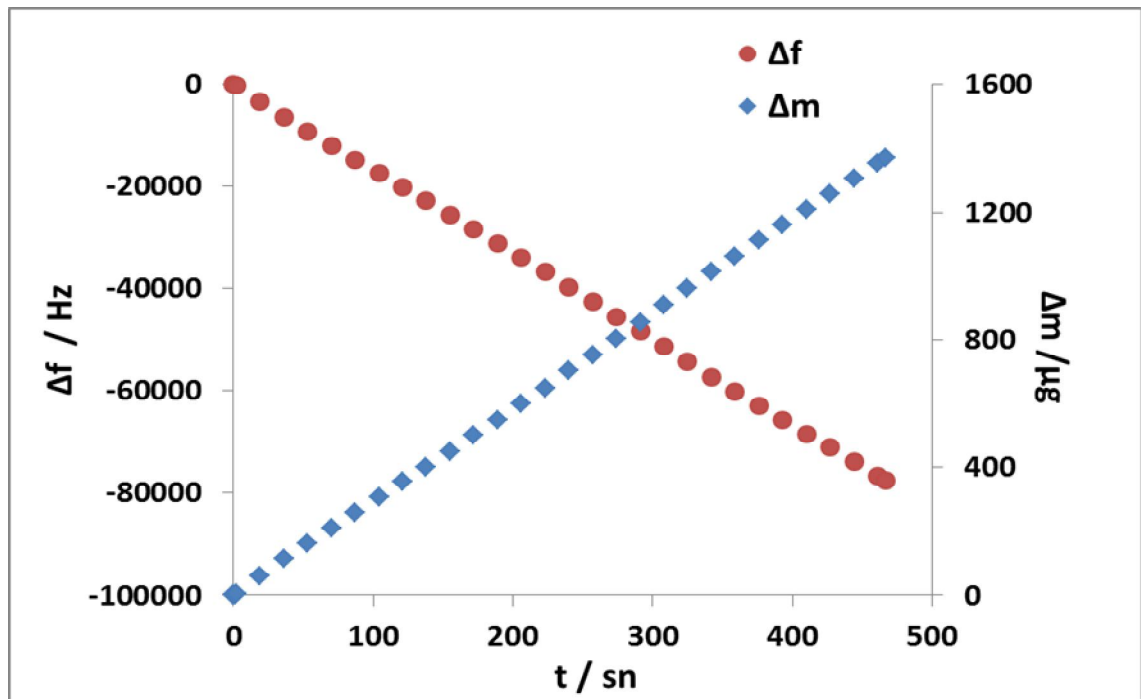
Kristal yapısının, bakır yüzeyinde film oluşumuna ve film yapısına etkisini incelemek amacıyla Cr/Au kuartz kristal elektrot ile yapılan QCM deneyleri kristal yapısının silan filmlerinin koruma etkinliği üzerine etkisini incelemek amacıyla Ti/Au kuartz kristal elektrotla da C-Silan ve M-Silan maddeleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

EQCM testlerinde kullanılacak bakır elektrodu hazırlamak amacıyla öncelikle 5MHz AT-kesim Ti/Au kuartz kristal üzerine (0.5 M CuSO₄ ve 0.5 M H₂SO₄ içeren kaplama banyosunda 10mA akım yoğunluğunda) galvanostatik yöntemle 1250nm kalınlığında bakır kaplama yapılmıştır. Şekil 5.38.a.'da bakır kaplama süresince kuartz kristal elektrodun zamana bağlı frekans değişimi (Δf) ve potansiyel değişimi (ΔE) verilmiştir. Şekil 5.38.b.'de bakır kaplama süresince kuartz kristal elektrodun zamana bağlı frekans değişimi (Δf) ve kütle değişimi (Δm) verilmektedir.

Şekil 5.38.b.' de görüleceği gibi uygulanan akımla birlikte yüzeyde biriken bakır kütlesi artarken frekans değerleri azalmaktadır. Kaplama sürecinin başlarında değişkenlik gösteren potansiyel değerinin yaklaşık 180 s sonunda sabitlenmesi kristalin tamamen bakırla kaplanarak homojen bir bakır yüzeyi oluştuğunu göstermektedir. Daha sonra kaplamaya devam edilmiş 500 s sonunda kaplama kalınlığı 1250nm değere ulaşıncaya kaplamaya son verilmiştir. Ti/Au kuartz kristalin C_f kristal sabiti, Şekil 5.38.'de verilen bakırın kaplanmasına ait veriler kalibrasyon eğrileri olarak kullanılarak Sauerbrey eşitliği (Bkz. Eşitlik 21) yardımı ile hesaplanmış ve değeri 55.92 Hz g⁻¹ olarak bulunmuştur.



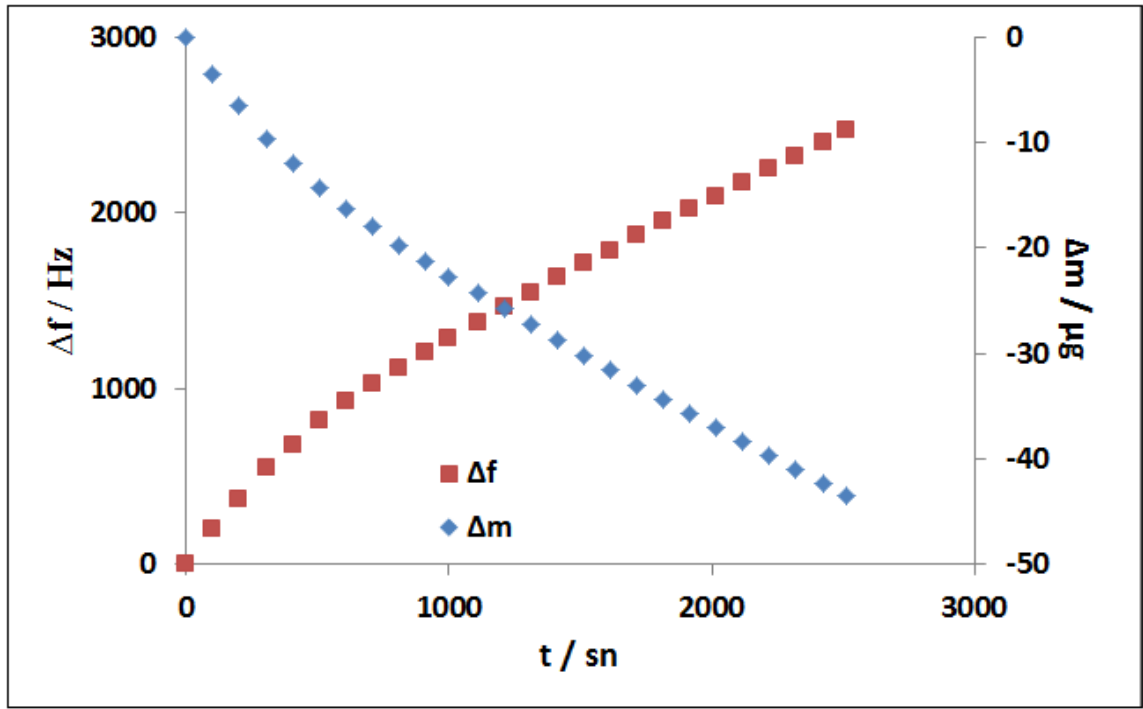
a)



b)

Şekil 5.38. Elektrolitik bakır kaplamada kuartz kristalin yüzeyindeki zamana bağlı a)frekans ve potansiyel b)frekans ve kütle değişim grafikleri

Elektrolitik bakır kaplama yöntemi ile elde edilen bakırın asidik ortamda çözünme hızını incelemek amacıyla Cu-QCM elektrodu, 0.1 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde bekletilmiş; Şekil 5.39.'da 0.1 M H_2SO_4 çözeltisindeki Cu-QCM elektrodun zamana bağlı frekans değişimi ve zamana bağlı kütle değişimini ifade eden grafikler verilmiştir. Grafikte görüleceği gibi korozyona uğrayarak çözünme nedeniyle bakır kütlesi azalırken, frekans değeri artmaktadır.



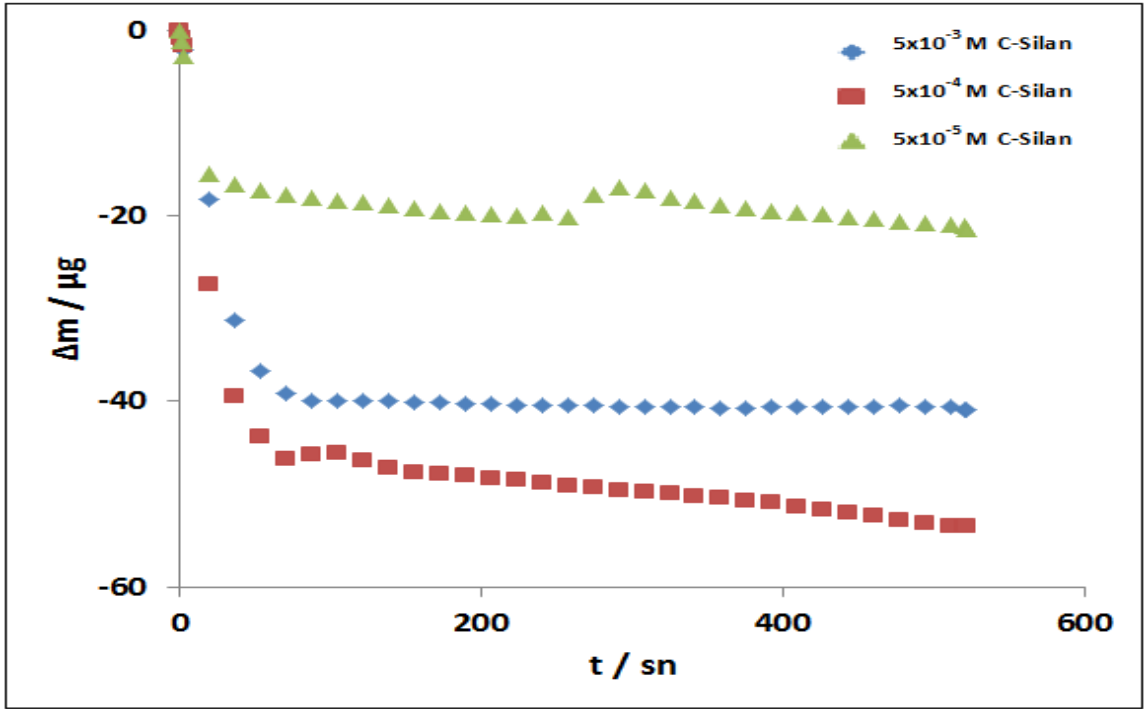
Şekil 5.39. Bakır oksitin 0.1 M H_2SO_4 ortamında kütle ve frekans değişim grafiği

5.1.6.1 Ti / Au - QCM elektrot üzerinde SAM oluşumu

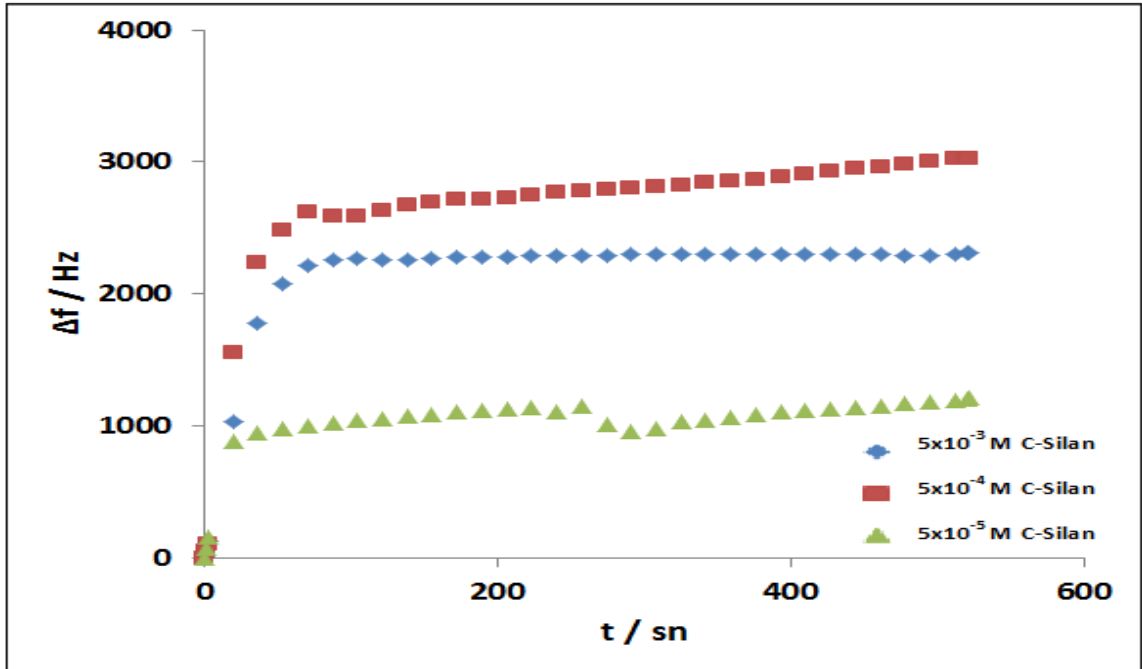
Elektrolitik bakır kaplama sonucunda elde edilen Cu-QCM elektrodu etanolik silan çözeltisinde 10 dakika bekletilerek oluşturulan yüzey filmlerinin elektrot yüzeyinde SAM oluşum süreci frekans ölçülerek izlenmiştir. Bakır yüzeyinde sırasıyla C-Silan, M-Silan maddelerinin yüzey filmi oluşum süreçlerinde gözlenen zamana bağlı kütle ve frekans değişim grafikleri Şekil 5.40 ve Şekil 5.41’de verilmektedir. Bu grafiklerden elde edilen QCM parametreleri (Δf , Δm) Çizelge 5.8’de toplu olarak verilmektedir. Kaplama süresince kütle azalırken, frekans değerlerinin arttığı Şekil 5.40.b ve Şekil 5.41.b’de görülmektedir.

Çizelge 5.8. Bakırın silan yüzey filmleri ile kaplanması sırasındaki kütle ve frekans değişimleri

Cr/Au kristal elektrot				Ti/Au kristal elektrot	
Molekül	Derişim	$\Delta f(\text{Hz})$	$\Delta m(\mu\text{g})$	$\Delta f(\text{Hz})$	$\Delta m(\mu\text{g})$
C-silan	$5 \times 10^{-3} \text{ M}$	$8,35 \times 10^2$	-14,8	$3,31 \times 10^3$	-40,9
	$5 \times 10^{-4} \text{ M}$	$1,58 \times 10^3$	-27,8	$3,03 \times 10^3$	-53,4
	$5 \times 10^{-5} \text{ M}$	$1,65 \times 10^3$	-29,2	$1,19 \times 10^3$	-21,0
M-silan	$5 \times 10^{-3} \text{ M}$	$1,29 \times 10^3$	-22,8	$9,20 \times 10^2$	-16,3
	$5 \times 10^{-4} \text{ M}$	$1,11 \times 10^3$	-19,6	$1,55 \times 10^3$	-27,3
	$5 \times 10^{-5} \text{ M}$	$1,05 \times 10^3$	-18,5	$1,24 \times 10^3$	-21,8

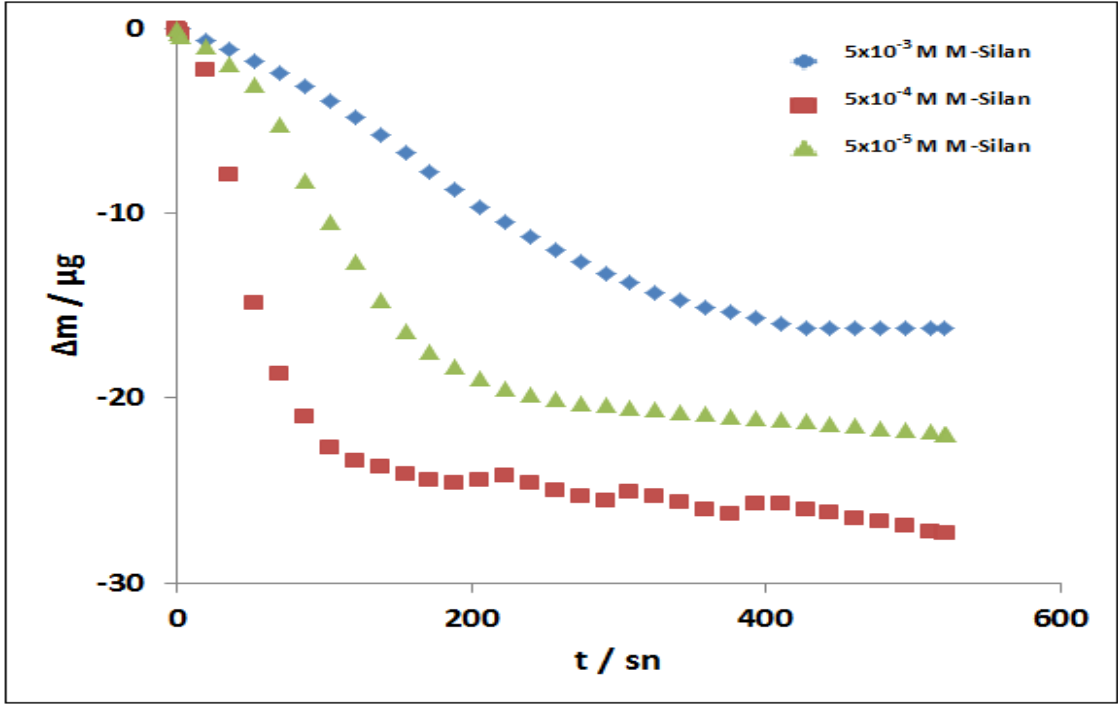


a)

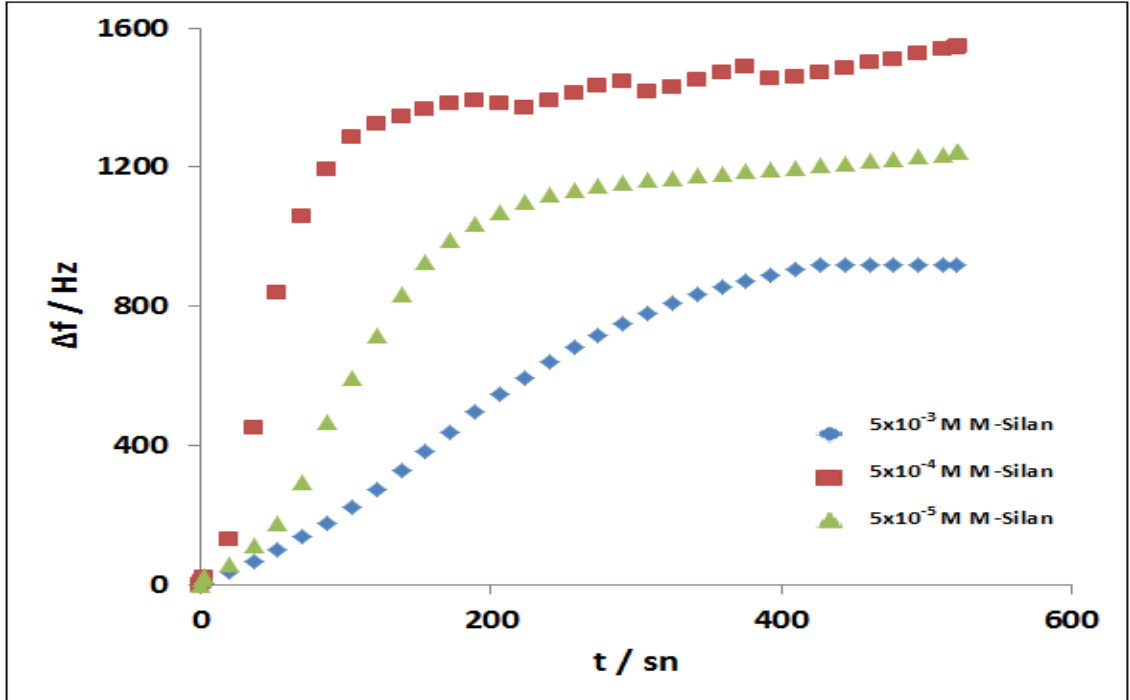


b)

Şekil 5.40. Farklı derişimlerde C-silan içeren çözeltiler içerisinde Cu-QCM elektrodun kaplaması sırasındaki zamana bağlı a) kütle b) frekans değışimi



a)



b)

Şekil 5.41. Farklı derişimlerde M-silan içeren çözeltiler içerisinde Cu-QCM elektrodun kaplaması sırasındaki zamana bağlı a) kütle b) frekans değışimi

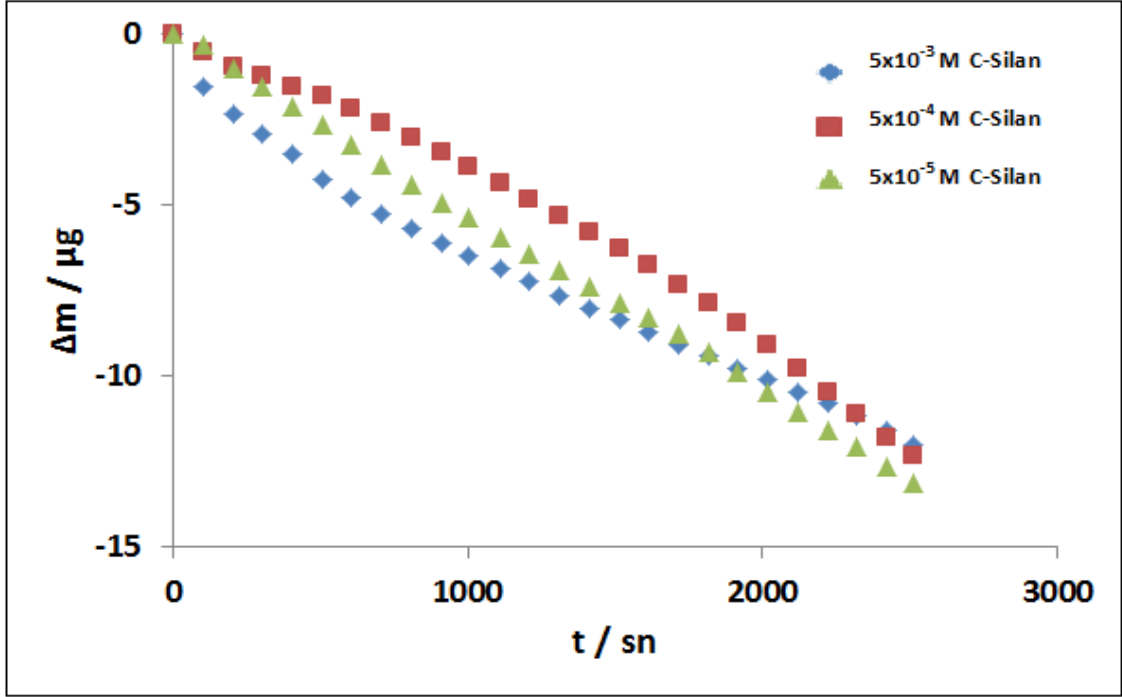
5.1.6.2. SAM kaplanmış Cu-QCM elektrotların korozyon davranışları

Bakır yüzeyinde kendiliğinden biriken moleküllerin oluşturduğu SAM'lerin bakır metalini koruyucu etkinliklerini incelemek amacıyla Cu-QCM elektrodu ve C-silan ve M-silan yüzey filmleriyle kaplı Cu-QCM elektrodu 45 dakika boyunca 0.1 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde bekletilerek yüzey filmlerinin çözünme hızı gözlenmiştir. Şekil 5.42.a., Şekil 5.43.a.'da 0.1 M H₂SO₄ çözeltisi içerisindeki Cu-QCM elektrodun zamana bağlı kütle değişimleri ve Şekil 5.42.b, Şekil 5.43.b.'de ise 0.1 M H₂SO₄ çözeltisi içerisindeki Cu-QCM elektrodun zamana bağlı potansiyel değişimleri verilmektedir. Şekillerden elde edilen QCM parametreleri ve koruma etkinlik yüzdesi değerleri Çizelge 5.9.'da toplu olarak verilmektedir.

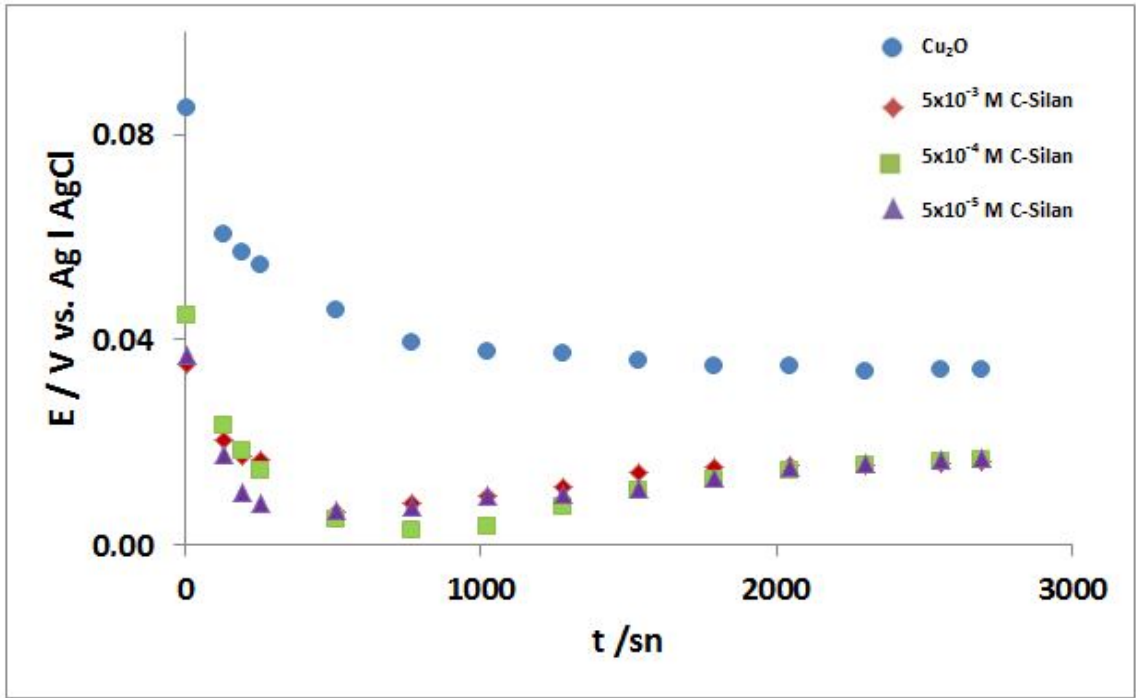
Çizelge 5.9. 0.1 M H₂SO₄ ortamında silan yüzey filmleri ile kaplanmış bakırın çözünme kütle ve frekans değişimleri

Cr/Au kristal elektrot					Ti/Au kristal elektrot		
Molekül Derişim		$\Delta f(\text{Hz})$	$\Delta m(\mu\text{g})$	% PE	$\Delta f(\text{Hz})$	$\Delta m(\mu\text{g})$	% PE
asit	-	3690	-65,2	-	2460	-43,5	-
C-silan	5×10^{-3} M	765	-12,6	80	680	-12,0	72
	5×10^{-4} M	995	-13,7	78	699	-12,4	71
	5×10^{-5} M	773	-14,5	77	746	-13,2	69
M-silan	5×10^{-3} M	899	-15,9	75	891	-16,0	64
	5×10^{-4} M	955	-16,9	73	751	-14,9	66
	5×10^{-5} M	984	-17,4	71	877	-15,1	65

45 dakika süresince elektrot yüzeyinde asitin korozyon etkisi nedeniyle zamanla kütle azaldığı Şekil 5.42.a., Şekil 5.43.a.'da görülmektedir. Asidik ortamda bekletilmiş bakır elektrotla kıyaslandığında silan kaplı QCM elektrotlar arasında C-silan, M-Silana göre daha iyi koruma etkinliği göstermektedir.

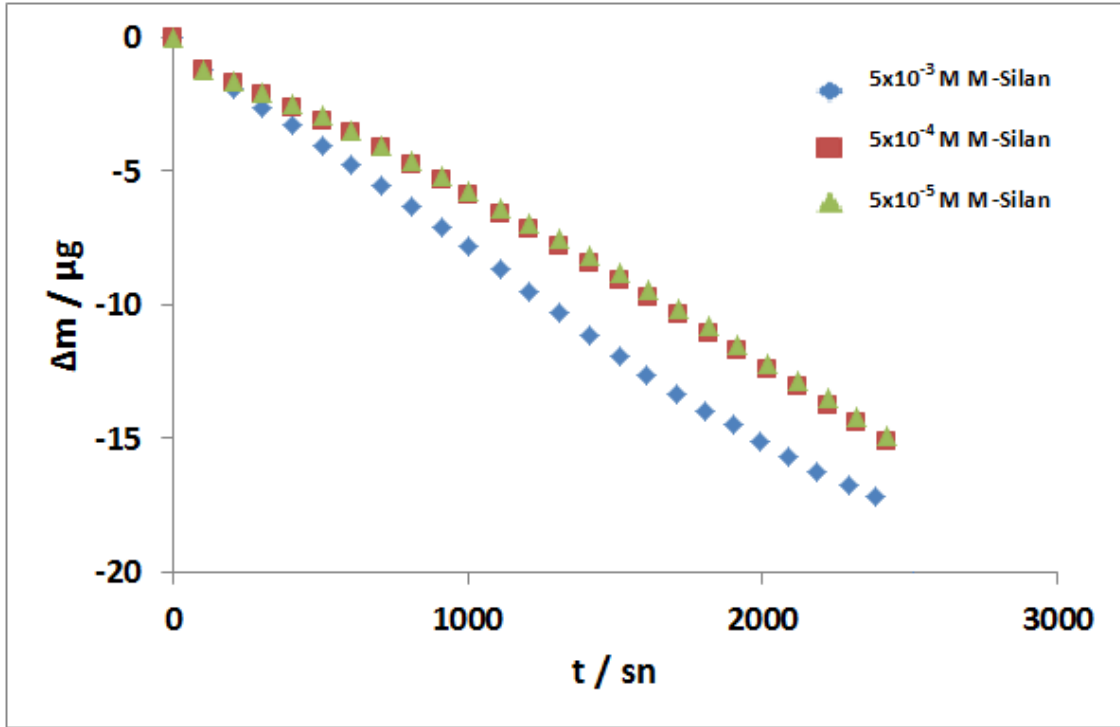


a)

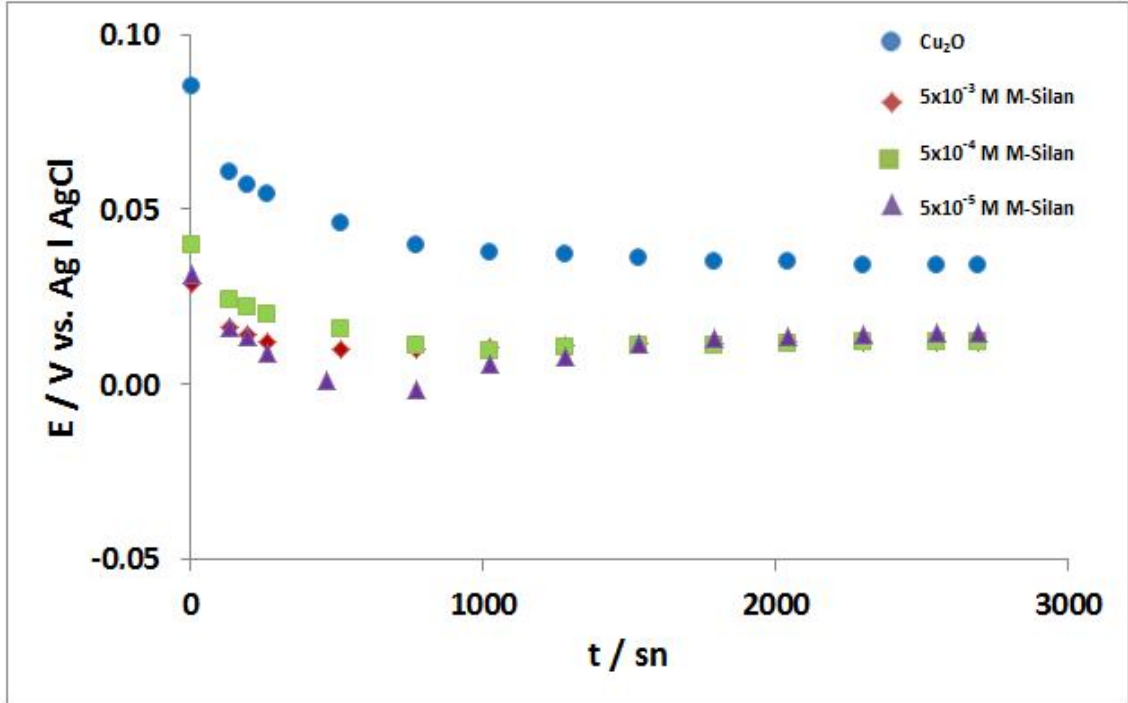


b)

Şekil 5.42. 0.1 M H_2SO_4 ortamında C-silan yüzey filmi ile kaplanmış Cu-QCM elektrodun zamana bağlı a) kütle b) potansiyel değişimi



a)



b)

Şekil 5.43. 0.1 M H_2SO_4 ortamında M-silan yüzey filmi ile kaplanmış Cu-QCM elektrodun zamana bağlı a) kütle b) potansiyel değişimi

BÖLÜM 6

TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Bakır üzerinde oluşturulan silan yüzey filmlerinin oluşum süreci ve bu süreçte metalin elektrokimyasal davranışlarındaki değişimler EIS ve EQCM gibi elektrokimyasal ölçümler yanında QCM ölçümleri ve SEM analizleri gibi yüzey analiz yöntemleri ile araştırılmıştır. Farklı yapıdaki silan türevlerinin film oluşturma ve metali koruma kabiliyetleri incelenerek molekül yapısının bu süreçlerdeki etkilerini araştırmak amacıyla kuantum kimyasal hesaplamalar yapılarak molekül yapısı/koruma etkinliği ilişkisi aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Elektrokimyasal empedans spektrometresi, bakır elektrot referans alınarak, silan türevleri ile kaplı bakır elektrotların korozyon davranışlarını incelemek amacıyla kullanılmıştır. 0.1 M H_2SO_4 çözeltisine daldırılmış bakır elektrodun ve silan türevlerinin farklı derişimlerini içeren çözeltilerinde kaplanarak 0.1 M H_2SO_4 çözeltisine daldırılmış bakır elektrotların Nyquist diyagramlarında (Şekil 5.1.-Şekil 5.5.) görüleceği gibi düşük frekanslarda bir Warburg empedans, yüksek frekanslarda ise bir kapasitif lup gözlenmektedir. Nyquist diyagramlarında gözlenen kapasitif lupu oluşturan yarım dairelerin merkezlerinin, x-ekseni altında kalacak şekilde basık olmaları metal çözelti ara yüzeyinde oluşan elektriksel çift tabakanın ideal bir kapasitör gibi davranmadığını göstermektedir. Metal elektrot yüzeyindeki pürüzlülükler ve yüzeyin homojen olmamasına bağlı olan bu durumda devrede çift tabaka kapasitansının, C_{dl} , yerine sabit faz elementi, Q , kullanılmaktadır (Üstündağ, 2008). Kapasitif lup yük transfer direnci ve elektrot-elektrolit ara yüzeyindeki çift tabaka kapasitansı ile ilişkilidir. Yüksek frekans bölgesinde oluşan lupun kapanmaması ise yüzeyde sıkı bir film oluştuğunu ve iyonların, filmde metal yüzeyine difüzyonunun zorlaştığını göstermektedir (Çindirli, 2010; Deflorian et. al., 2008). Warburg empedans ise çözünen bakırın anodik difüzyonu ile ve/veya çözeltideki çözünmüş oksijenin ve H^+ iyonlarının difüzyonu ile ilişkilidir (Da- Quan et. al, 2009; Lee, et. al., 1986). Düşük frekans

bölgesinde oluşan Warburg empedansı korozyon ürünlerinin metal yüzeyinde bir film oluşturduğunu göstermektedir.

Çizelge 5.1. incelendiğinde SAM oluşumunda kullanılan silan çözeltilerinin derişimi arttıkça film direncinin (R_{film}) ve yük transfer direncinin (R_{ct}) arttığı, Warburg empedansının (W) ve sabit faz elemanı, Q , değerlerinin ise azaldığı görülmektedir. Bu etki artan derişimle difüzyon etkisinin azaldığını ve bakırın çözünme reaksiyonunda hız belirleyen basamağın yük transfer süreci olduğunu ortaya koymaktadır (Hampson, et. al., 1970). R_{film} ve R_{ct} değerlerinde artış, homojen bir film oluştuğunu; Q değerlerindeki azalma ise yüzey filminin kalınlığındaki artışı ifade etmektedir (Ramezanzadeh et. al., 2013). Silan filmlerinin koruma etkinliği değerleri kıyaslandığında, oluşan SAM filmlerinin kalitesinin ve koruyuculuğunun MER-Silan>N-Silan>A-Silan>C-Silan>M-Silan sıralamasını izlediği saptanmıştır.

SAM oluşumunda kullanılan silan çözeltilerinin derişimi ile Çizelge 5.1.' de verilen koruma etkinliği değerleri arasındaki ilişki incelendiğinde, silan derişimi arttıkça SAM filmlerinin koruma etkinliklerinin arttığı ve korozyon hızının azaldığı gözlenmiştir. Bu korrelasyon silanların bakır yüzeyine adsorpsiyon yolu ile SAM oluşumunu sağladıklarını göstermektedir (Yurt vd., 2004). Yüzey filmlerinin oluşturulması ve korozyon süreçlerinde adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılması amacıyla empedans verileri kullanılarak çizilen adsorpsiyon izotermi (Şekil 5.7.- Şekil 5.11.) silan moleküllerinin Langmiur adsorpsiyon izotermine (Bkz. Eşitlik 28) uyacak şekilde bakır yüzeyine adsorplanarak silan SAM'leri oluşturduğunu göstermektedir (Leçe, 2008). Langmiur adsorpsiyon izotermilerinden yararlanarak hesaplanan adsorpsiyon denge sabiti, K_{ads} , ve adsorpsiyon serbest enerjisi, ΔG_{ads} , değerleri (Bkz. Çizelge 5.2.) incelendiğinde MER-Silan, N-Silan, A-Silan'ın ΔG_{ads} , değerlerinin ≥ -40 kJ/mol olduğu, diğer taraftan C-Silan ve M-Silan'ın ΔG_{ads} , değerlerinin ise ≈ -30 kJ/mol olduğu görülmektedir. Genel olarak fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasında eşik değer olarak kabul edilen -40 kJ/mol ΔG_{ads} değeri göz önüne alındığında incelenen beş silan türevinin de bakır yüzeyine adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden olduğunu, ancak MER-Silan, N-Silan, A-Silan bakır yüzeyine adsorpsiyonlarının kimyasal adsorpsiyon mekanizması ile gerçekleşirken, C-Silan ve

M-Silan moleküllerinin fiziksel adsorpsiyonla metal yüzeyine tutunarak SAM oluşturdıkları sonucuna ulaşılmıştır (Kahyaoğlu ve Tunçel).

Adsorpsiyon, molekülün yapısı ve metalin yüzey yükü ile ilgili bir süreçtir. Moleküler yapının silan filmlerinin koruma etkinliği üzerine etkisini ve silan moleküllerinin olası adsorpsiyon merkezlerini araştırmak için MNDO yarı semi-empirik hesaplama yöntemi ile kuantum kimyasal hesaplamalar yapılmıştır. Çizelge 5.6.'da verilen E_H , dipol moment ve O, N, Cl, S atomlarının yük yoğunlukları ile koruma etkinliği arasında bir ilişki olmadığı görülmektedir. Bununla beraber Şekil 5.35. ve Şekil 5.36.'da görüleceği gibi MER-Silan, N-Silan, A-Silan molekülleri için E_L ve $E_L - E_H$ değerleri, koruma etkinliği arttıkça azalmakta; C-Silan ve M-Silan molekülleri için ise artmaktadır. E_L değerinin düşük olması molekülün elektron kabul edebileceği anlamına gelmektedir. $E_L - E_H$ arasındaki enerji farkı ise metalik kompleks oluşumu ile ilgili olup, bu farkın az olması yüzey filminin kararlılığına işaret etmektedir (Tang, et. al., 2008). Buna göre E_L ve $E_L - E_H$ değerlerinin azalması ile artan koruma etkinliğinin MER-Silan, N-Silan, A-Silan moleküllerinin bakır yüzeyine kimyasal adsorpsiyon mekanizması ile tutunduklarını, artan koruma etkinliğinin E_L ve $E_L - E_H$ değerlerindeki artışla korrelasyonu ise C-Silan ve M-Silan moleküllerinin metal yüzeyine fiziksel adsorpsiyon yoluyla adsorplandıklarını göstermektedir.

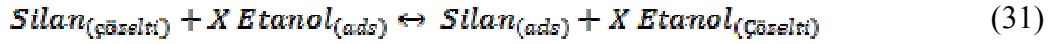
Fiziksel adsorpsiyon molekülün yüklü merkezleri ile yüklü metal yüzeyi arasındaki elektrostatik etkileşim sonucunda, bir başka deyişle molekül ve metalin dipol etkileşimleri sonucunda gerçekleşir. Potansiyel adsorpsiyon merkezi olarak düşünülen Si atomunun yük yoğunluğu ile silan filmlerinin koruma etkinliği arasındaki korrelasyonun verildiği Şekil 5.37.'de ise MER-Silan, N-Silan, A-Silan molekülleri için bir korrelasyonun olmaması kimyasal adsorpsiyonu desteklerken, C-Silan ve M-Silan molekülleri için koruma etkinliği ile Si atomlarının yük yoğunluğundaki doğru orantılı artış fiziksel adsorpsiyonu işaret etmektedir.

Organik silan moleküllerinde bulunan fonksiyonel grupların etkisi, elektron yoğunluğunun bu gruplar üzerinde daha büyük olmasından kaynaklanmaktadır. Bir çok organik molekül, azot, sülfür, oksijen, silisyum ya da fosfor gibi atomlar içeren en az bir

fonksiyonel gruba sahiptir. Sözü edilen atomlar oldukça elektronegatif gruplar olup, polarlaşmayı kolaylaştırmaktadırlar (Erbil,1984; Huynh, et. al., 2002). C-Silan ve M-Silan yüzey filmlerinin koruma etkisi siloksan (Si-OH) bağları ile metale bağlanmasından ve bunun yanı sıra yapılarında bulunan fonksiyonel gruplarında adsorpsiyon merkezi olarak davranmasından kaynaklanmaktadır (Wang, et. al., 2004). C-Silan ve M-Silanın koruma etkinliklerinde gözlenen farklılık M-Silan molekülünün yapısında süstitüent olarak bulunan $-OCH_3$ yerine C-Silanın yapısında süstitüent olarak Cl atomunun bulunmasına dayanmaktadır. Cl atomunun ve metoksi grubunda adsorpsiyon merkezi olarak davranan O atomunun yük yoğunlukları ile C-Silan ve M-Silanın koruma etkinlikleri arasında bir paralellik bulunmaktadır (Bkz. Çizelge 5.6.). Bu sonuçlar Cl ve O atomlarının, Si atomları ile birlikte, ek adsorpsiyon merkezleri olarak davrandığını ve C-Silan > M-Silan sıralamasının, Cl üzerindeki yük yoğunluğunun O üzerindeki yük yoğunluğundan fazla olması ile açıklanabileceğini göstermektedir. Yapısında S, N gibi elektronegatif atomlar bulunan silanların koruma etkinliklerinin daha yüksek olması ise amino ($-NH_2$) ve merkaptto ($-SH$) gibi fonksiyonel gruplar sayesinde moleküllerin metal yüzeyine adsorpsiyon kabiliyetinin yüksek olması ile ilişkilidir (Yurt ve Pınarbaşı, 2010; Demirbaş vd., 2007). Kükürt içeren inhibitörler genellikle azot bileşiklerinden daha etkindir. Çünkü kükürt, azottan daha iyi elektron vericidir, yani kükürdün koordinat bağları oluşturma eğilimi daha büyüktür (Leçe, 2008). MER-Silanın, bakır ile kuvvetli kovalent bağ kurması sonucu çeşitli korozyon çözümlerinde bakırın korozyonunun önlenmesinde oldukça etkili olduğu ortaya konmuştur. MER-Silanın bu koruyucu etkisi, yapısında hem silan ($-Si(CH_3)_3$) hem de merkaptto ($-SH$) grubu içermesinden kaynaklanmaktadır. Bu sayede bakır yüzeyine tiyolat (Cu-S) bağı ile bağlanırken, diğer taraftan silanol grupları kondenzasyon süreci ile Si-O-Si bağlarını oluşturmaktadır. Tiyolat bağları, koruyucu tabaka oluşturmuş böylece bakır oksidasyonunu önemli ölçüde azaltmıştır. (Chen, et. al., 2011; Zucchi et. al., 2004). N-Silan ve A-Silan SAM'lerinin koruma etkinliği ise yapısında bulunan aminlerle ilişkili olup; aminlerin adsorpsiyonu amin-metal bağlarının gücüne ve aminin çözünürlüğüne bağlıdır. Amin-metal bağının gücü azot atomunun elektron yoğunluğunun büyük olması ve elektronların koordinat bağ oluşturma kapasitesiyle ilgilidir (Leçe, 2008).

Silan çözeltileri içerisinde bakır yüzeyinde silan SAM'lerinin oluşumu ve adsorpsiyon mekanizmasının açıklanabilmesi amacıyla bir in situ teknik olan QCM çalışmaları yapılmıştır. Metal yüzeyinde film oluşumu ve/veya metalin korozyon davranışlarının incelenmesinde EQCM yöntemi oldukça uygun bir metottur. Frekans değişiminin ölçülmesi, Δf , esasına dayanan QCM deneylerinde, bakırın kaplanması sırasındaki frekans değişimi ölçülerek bakır kaplama süreci izlenmiştir. Şekil 5.12.'de bakırın kaplanma sürecinde ölçülen frekans değişim değerleri, Δf , ve Sauerbrey eşitliği ile hesaplanan, Δm , değerleri grafiğe geçirilmiştir. Bakırın kaplanmasına ait verilerden elde edilen kalibrasyon eğrileri (Bkz. Şekil 5.12.) kullanılarak Cr/Au kuartz kristalin C_f kristal sabiti hesaplanmış ve değeri 56.62 Hz g^{-1} olarak bulunmuştur. Cr/Au kristal için belirlenen C_f sabitinin değerinin literatürle uyumlu olduğu belirlenmiştir (Gültekin, 2009; Yurt ve Aykın, 2011).

Şekil 5.14.-Şekil 5.18.'de verilen bakır yüzeyinde MER-Silan, N-Silan, A-Silan, C-Silan, M-Silan maddelerinin yüzey filmi oluşum (SAM) süreçlerinde gözlenen zamana bağlı kütle ve frekans değişim grafikleri ve bu grafiklerden elde edilen QCM parametreleri (Bkz. Çizelge 5.3.) incelendiğinde bakır yüzeyinde SAM oluşum sürecinde frekans değerleri artarken, kütle azaldığı görülmektedir. Bir başka deyişle metal yüzeyine silan adsorpsiyonu ile SAM oluşumu, Sauerbrey eşitliğine göre (Bkz. Eşitlik 21) kütle azalmasını gösteren frekans artışına neden olmaktadır. Metal yüzeyinde adsorpsiyon yerine çözünmeyi işaret eden bu sonuçlar ile EIS yöntemi ile (adsorpsiyon yolu ile) metal yüzeyinde koruyucu film oluşumunu kanıtlayan sonuçlar arasındaki bu fark, EQCM yönteminin sadece elektrokimyasal değişimlere ve elektrot yüzeyinde molekül adsorpsiyon/desorpsiyonuna bağlı olmadığını; bunun yanında yüzeydeki elektrolit tabakası ve çözücü adsorpsiyon/desorpsiyon süreçlerine de duyarlı bir yöntem olduğunu kanıtlamaktadır. Sterik hacmi oldukça büyük olan bir silan molekülünün adsorpsiyonu ancak hacmi oldukça küçük olan çözücü moleküllerinin metal yüzeyinde sıkı istiflenmesi ile oluşmuş çözücü tabakaları ile yer değiştirmesi ile mümkün olabilmektedir (Bkz. Eşitlik 31) (Iwasita, 2001; Kern and Landolt, 2001).



Çizelge 5.7.'de verilen etanol ve silan moleküllerinin molar hacimleri ile molar kütle hacim oranları dikkate alındığında yüzeyden desorplanan etanolün birim hacimdeki kütlelerinin, metal yüzeyine adsorplanan silan moleküllerinin birim hacimdeki külesinden fazla olması kaplama sırasında Δm değerinin negatif yönde değişmesini açıklamaktadır. Adsorpsiyon/desorpsiyon süreçleri sonucunda elektrotla temas eden elektrolitin yoğunluğu düşeceğinden kristal kütlelerinde belirgin bir azalma izlenmektedir.

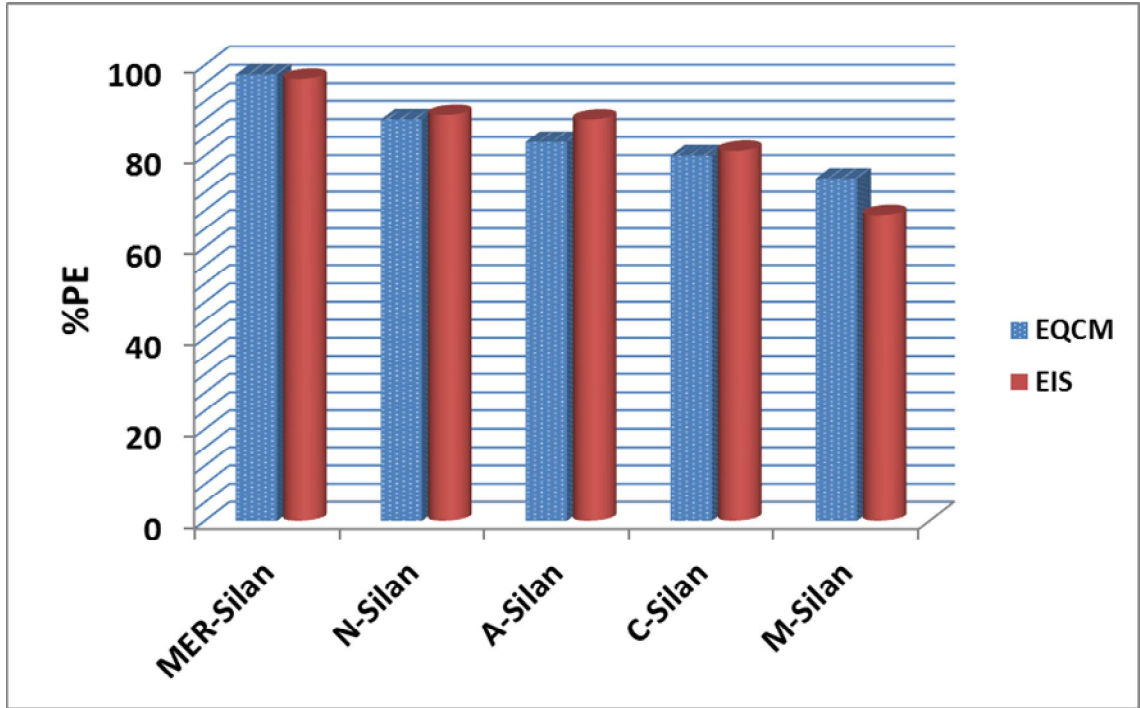
Tüm silan türevlerinin 3 farklı derişimdeki çözeltileri içerisinde daldırılan bakır oksit yüzeyinde silan SAM'lerinin oluşum sürecinde ölçülen zamana bağlı frekans ve kütle değişim grafikleri incelendiğinde; bu grafiklerdeki tek istisnanın Şekil 5.14.'te verilen 5×10^{-3} M derişimde MER-Silan kaplama sonucu olduğu görülmektedir. Bu sonuca göre 600 saniye süren kaplama sürecinde; ilk 200s süresince kütle artarken, 200-350s aralığında kütlede azalma, 350-600s aralığında ise bir stabilizasyon süreci izlenmiştir. Bu davranış adsorpsiyonun pek çok basamak içerebileceğini; yüzeyde yönelmelerin ve adsorbe moleküller arası etkileşimin etkili olabileceğini göstermektedir (Liu and Wang, 2008). Yapısında Si atomu yanında aynı anda adsorpsiyon kuvveti oldukça yüksek olan S atomu da bulunduran MER-Silan molekülleri, en yüksek derişim değerlerinde hızla yüzeye adsorplandıktan sonra adsorbe moleküllerarası etkileşimler sonucunda stabilize olma eğilimi nedeniyle adsorbe moleküllerin bir kısmı desorbe olarak yüzey stabilizasyonu sağlanmıştır.

Şekil 5.24.a.'da verilen kaplanmamış bakır yüzeyinin SEM görüntüsü ile silan filmi ile kaplanmış diğer bakır yüzeylerinin görüntüleri kıyaslandığında, yüzeyin kaplanmamış bakır yüzeyine göre daha açık renkte ve daha bulanık olduğu hatta bazı silan filmlerinin görüntüsünde yüzeyde madde birikiminin belirgin olarak gözlemlendiği görülmektedir. Bu da yüzeyin silan molekülleriyle kaplanarak SAM oluştuğunu göstermektedir.

Silan SAM'leri, metal yüzeyinde adsorplanarak metalin çözünme ve metal yüzeyinde indirgenme tepkimelerini azaltıcı etkisi ile korozyona karşı koruma sağlamaktadır (Masmoudi, et. al., 2013). Silan SAM'lerinin koruma etkinliğini incelemek amacıyla, koroziv 0.1 M H₂SO₄ çözeltisine MER-Silan, N-Silan, A-Silan, C-Silan ve M-Silan SAM'leri ile kaplı Cu-QCM elektrotlar 45 dakika süreyle daldırılarak metalin çözünme hızı izlenmiştir. Şekil 5.19.-Şekil 5.23.'de görüleceği gibi potansiyel değerinin başlangıçta azalması kararsız yapıların yüzeyden uzaklaştığını; bir süre sonra sabitlenmesi ise homojen, pürüzsüz bir film tabakasının varlığını ve yüzeyin kararlılığını göstermektedir. Şekil 5.13.'deki kaplanmamış bakırın koroziv ortamdaki kütle değişimine oranla, silan SAM'leri ile kaplanmış bakır elektrotların kütle değişiminin çok daha az olması, bakır yüzeyinde oluşan koruyucu tabakanın metalin çözünme hızını oldukça azalttığını göstermektedir. Silan çözeltilerinin derişimindeki artışla bakır yüzeyine adsorplanan silan molekülü sayısı arttığından, asidik ortamdaki bakırın çözünme hızı azalmaktadır. Çizelge 5.4.'de incelenen silan filmlerinin koruma etkinliği değerleri kıyaslandığında, oluşan SAM'lerin kalitesinin ve koruyuculuğunun derişime ve fonksiyonel gruplara bağlı olarak MER-Silan>N-Silan>A-Silan>C-Silan>M-Silan sıralamasını izlediği saptanmıştır.

Bakır elektrot ve yüzey filmleri ile kaplanmış bakır elektrotların 0.1 M H₂SO₄ çözeltisinde çözünme davranışlarını ortaya koyan SEM görüntüleri Şekil 5.24.b-Şekil 5.29.b.'de verilmektedir. Kaplanmamış bakır yüzeyinin SEM görüntüsü referans alınarak kıyaslama yapıldığında C-Silan ve M-Silan filmlerinde bir miktar aşınmanın gözleendiği fakat bu aşınmanın kaplanmamış bakıra oranla daha az olduğu görölmektedir. MER-Silan, N-Silan ve A-Silan filmlerinin yüzeyinin ise neredeyse değişime uğramaması bakır yüzeyinin silan filmleri tarafından korunduğunu ve SEM sonuçlarının elektrokimyasal sonuçlarla tutarlı olduğunu ortaya koymaktadır.

EQCM ve EIS teknikleri kullanılarak elde edilen, silan filmlerinin koruma etkinlikleri (Şekil 6.1.) incelenmiş ve iki teknik arasında bir uyum olduğu görölmüştür. Bakırın korozyonunun azaltılmasında SAM'lerin etkinliklerinin, silan derişimine ve silan moleküllerinin yapısına bağlı olduğu; silan çözeltilerinin derişimi arttıkça, silan SAM'lerinin koruma etkinliğinin arttığı bulunmuştur.



Şekil 6.1. EQCM ve EIS teknikleri kullanılarak elde edilen koruma yüzdeleri

QCM'in en yaygın uygulaması, sensör elektrotları üzerindeki kütle değişiminin ölçümüdür. QCM kristalin arasında sandviç edildiği bir çift elektroda mekanik güç uygulandığında, piezoelektrik etki yoluyla elektriksel güç elde edilir. Bu etki ile kuvars kristal, osilatör devresi vasıtasıyla doğal frekansında rezonans üretir. Osilasyon frekansı, kuartz kalınlığı, kuartz yoğunluğu, kesim şekli, çevresel koşullar (sıcaklık, basınç, nem, vs.) ve en önemlisi üzerinde biriken kütle gibi pek çok faktöre bağlıdır. QCM salınım frekansı kütlesi ile orantılı olup ($\Delta m \sim \Delta f$) üzerine biriken kütle miktarına göre salınım frekansı düşmektedir (Saraoğlu vd., 2005, 2006). Bu çalışmada aynı zamanda osilasyon frekansının, kütlenin bir fonksiyonu olarak değişebilir olması nedeniyle kütle sensörü olarak kullanılan kuartz kristallerin yapısının silan filmleri üzerine etkisini araştırmak amacıyla AT kesim 5 MHz Cr/Au ve Ti/Au kuartz kristaller, silan yüzey filmleri ile kaplanmış ve aralarındaki fark incelenmiştir.

Cr/Au kuartz kristal ile bakır kaplama sürecinde uygulanan işlemler Ti/Au kuartz kristal için de uygulanmıştır. Sırasıyla Şekil 5.12 ve Şekil 5.38.'de Cr/Au ve Ti/Au kuartz kristallerin bakır kaplanma süreçlerinde ölçülen, Δf ve Δm , değerleri grafiğe geçirilmiştir. Hesaplanan kristal sabiti, C_f değerleri Ti/Au kuartz kristal için 55.92 Hz g⁻¹, Cr/Au kuartz kristal için ise 56.62 Hz g⁻¹olarak bulunmuştur. Bu fark, kristalde kullanılan farklı metal çiftlerinin yarattığı farklı kristal rezonans frekanslarından (Bkz. Eşitlik 22) kaynaklanmaktadır (Bard and Faulkner, 2001).

Ti/Au kuartz kristal ve Cr/Au kuartz kristali karşılaştırmak üzere silan kaplama süreçleri ve asit içerisindeki çözünme hızları incelenmiş elde edilen QCM verileri Çizelge 5.8. ve Çizelge 5.9.'da verilmiştir. Cr/Au kuartz kristalde olduğu gibi Ti/Au kuartz kristalde de silan moleküllerinin kaplanması sırasında beklenenin aksine frekans değeri artarken kütlede azalma olduğu gözlenmiştir. Bu durum film oluşum sürecinin yalnızca silan moleküllerinin adsorpsiyon/desorpsiyon süreci ile değil bunun yanı sıra elektrolit tabakası ve çözücü moleküllerinin adsorpsiyon/desorpsiyon süreçleri ile de ilişkili olmasından kaynaklanmaktadır. Cr/Au kristalde olduğu gibi Ti/Au kristalde de SAM oluşum sürecinde C-Silanın M-Silana göre daha fazla kaplanması ile koruma etkinliği arasında doğru orantılı bir ilişki vardır. Aynı koşullar altında gerçekleştirilen deney sonuçlarına göre silan moleküllerinin adsorpsiyonu sırasında Cr/Au kristal elektrotta kütle azalması Ti/Au kristale oranla daha azdır. Bakır kaplanmış kristal yüzeyine silan moleküllerinin adsorpsiyonu sırasındaki bu farklılık, farklı metal çiftlerine sahip kristallerin yüzeyinde silan SAM'lerinin farklı şekil veya yönelimlerle adsorplanmalarından kaynaklanmaktadır (Hemmersam, et. al., 2008).

Bakır ile kaplanmış Cr/Au ve Ti/Au QCM elektrotların asit içerisindeki çözünme verileri (Çizelge 5.9.) incelendiğinde Cr/Au elektrotta bakırın daha fazla çözünmeye uğradığı gözlenirken, silan SAM'leri ile kaplanmış her iki kristalin çözünme sürecine bakıldığında ise Δm değerlerinin çok büyük farklar sergilemediği görülmektedir. Silan SAM'leri ile kaplı bu iki kristalin etkinlik yüzdeleri arasında gözlenen farkın nedeni; yüzeye adsorplanan moleküllerin birim kütlesi başına Cr/Au kristalde gerçekleşen salınımın daha fazla olması nedeniyle bakırın daha fazla çözünmesidir (Bard and Faulkner, 2001).

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Aksüt, A.A., 1982, İnhibitörler ve bunların korozyonu önleme mekanizması, Standart Ekonomik ve Teknik Dergi, 249,18.
- Amin, M.,A., Khaled, K., F., 2010, Copper corrosion inhibition in O₂-saturated H₂SO₄ solutions, Corrosion Science, 52;1194-1204p.
- Bard, A.J. and Faulkner, L.R., 2001, Electrochemical methods, 2.Edition, John Wiley and Sons, Inc. New York, 864p.
- Beale, D. J., Dunn, M. S., Morrison, P. D., Porter, N. A. and Marlow, D. R., 2012, Characterisation of bulk water samples from copper pipes undergoing microbially influenced corrosion by diagnostic metabolomic profiling. Corrosion Science, 55; 272-279p.
- Beech, I.B., 2004,. Corrosion of technical materials in the presence of biofilms current understandings and state-of-the art methods for study. International Biodeterioration & Biodegradation, 5; 177-183p.
- Behling, C., Luucklum, R. and Hauptmann, P., 1998, Response of quartz crystal resonators to gas and liquid analyte exposure, Sensors and Actuators A, 68, 388-398p.
- Bento, F.M. and Gaylerde, C., 1996, Microbial contamination of stored diesel oil in Brazil. Review of microbiology, 27; 192-196p.
- Berkem, A. R., 1993, Elektrokimya, Final Ofset A.Ş. , İstanbul, 672s.
- Berger, D.M., 1990, Corrosion theory. Gilbert, Commonwealty companies, ISBN 978-0-07-148243-1, 308p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Borenstein, S.W., 1994, Microbiologically influenced corrosion handbook, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England, 288p.
- Calabrese, L., Bonaccorsi, L. and Proverbio, E., 2012, Corrosion protection of aluminum 6061 in NaCl solution by silane-zeolite composite coatings, J.Coat.Technol. Res. 5; 597-607p.
- Chao, Y. C. and Shih, J. S., 2000, Fullerene-cryptand-coated piezoelectric crystal membrane glucose enzyme sensor, Sensors and Actuators B, 67; 275-281p.
- Chen, M., Lu, X., Guo, Z. and Huang, R., 2011, School of Materials Science and Engineering, Corrosion Science, 53; 2793-2802p.
- Crombie, D.J., Moody, G.J. and Thomas, J.D.R., 1984, Corrosion of mild steel under diesel oil by sulphate-reducing bacteria, Materials Chemistry and Physics, 10; 91-105p.
- Curkovic, H., O., Lisac, E., S., Takenouti, H., 2009, Electrochemical quartz crystal microbalance impedance spectroscopy study of copper corrosion inhibition by imidazoles, Corrosion Science, 51; 2342-2348p.
- Çindirli, T., 2010, Kükürt içeren amino asitlerin bakır yüzeyine adsorpsiyon karakteristiklerinin elektrokimyasal ve kuantum kimyasal olarak incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 54-56s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

Çoban, K., 2006, Ketonik bazlı reçinelerle paslanmaz çelik ve bakırın korozyonunun önlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Edebiyat Fakültesi, İstanbul, 2-7s.

Da- Quan, H., Xian-Ming, C., Qi Rui, G., Li Xin, K. and Soon, G., 2009, pH and iodide ion effect on corrosion inhibition of histidine self-assembled monolayer on copper, Thin Solid Films, 10; 2745-2749p.

Deflorian, F., Rossi, S. and Fedrizzi, L., 2006, Silane pre-treatments on copper and aluminium, Electrochimica Acta, 51; 6097-6103p.

Deflorian, F., Rossi, S. and Fedrizzi, L. and Fedel M., 2008, Integrated electrochemical approach for the investigation of silane pre-treatments for painting copper, Progress in Organic Coatings, 63; 338-344p.

Demir, H., 2010, Klorürlü ortamlarda bakırın elektrokimyasal davranışlarına sistein ve metiyonin'in etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 37-40s.

Demirbaş, Ö., Alkan, M., Doğan M., Turhan, Y., Namlı, H. ve Turan, P., 2007, Electrokinetic and adsorption properties of sepiolite modified by 3 aminopropyltriethoxysilane, Journal of Hazardous Materials, 149; 650–656p.

Doğan T., 2011, Bakır'ın elektrokimyasal davranışlarına bisfenol A'nın etkisi, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 84-87s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

Donahue, M.F., and Nobe, K., 1965, J. Electrochem. Soc., 112; 886p.

Elyiğit, A., 2011, Bor kaplamalı betonarme çeliğin korozyonuna etkisinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta.

Emregül K. C. ve Atakol O., 2004, Corrosion inhibition of iron in 1M HCl solution with schiff base compounds and derivatives, Materials Chemistry and Physics, 83; 373-379 p.

Eppelboin I., Keddam M. and Takenouti H., 1972, Use of impedance measurements for the determination of the instant rate of metal corrosion, Journal of the Electrochemical Society, 2; 71-77p.

Erbil, M., 1984, Korozyon I, SEGEM, Ankara, 270s.

Erbil, M., 1985, Korozyon İnhibitörleri ve Etkinliklerinin Saptanması, SEGEM, Ankara, 148s.

Ethem, M. Y., 1998, Bakırın özellikleri, alaşımları ve mineralleri, Karadeniz Bakır İşletmeleri A.Ş., Ankara, 48s.

Faccio M., Feri G., Mancini F. and Di Rosa P., 1995, Resonating quartz sensors, Sensors for Domestic Applications, Eds. D' Amico A. And Sberveglieri G., WSP, Italy, 71-86p.

Francesschetti, D.R. and Macdonald, J.R., 1982, Small signal A-C response theory for electrochromic thin films, J. Electrochem. Soc., 129;1754-1756p.

Jones, D.A., 1996, Principles and Prevention of Corrosion, second ed., Prentice Hall, Upper Saddle River, 518p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

Gilbert, P.T., Shreir, L.L., Jarman, R.A. and Burstein, G.T., 1995, Corrosion: Metal/Environment Reaction, third ed., Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford, 58p.

Glarum, S.H. and Marshall, J.H., 1981, An admittance study of the copper electrode, Journal of the Electrochemical Society, 128; 968-979p.

Guo W. J., Chen S. H., Huang B. D. and Yang X. G., 2006 Protection of self assembled monolayers formed from triethyl phosphate and mixed self assembled monolayers from triethyl phosphate and cetytrimethyl ammonium bromide for copper against corrosion, Electrochimica Acta, 52, 108-113p.

Gültekin, A., 2009, Sentetik reseptörlere dayalı nano algılama sistemleri, Doktora Tezi, Trakya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Edirne, 42-51s.

Hampson, N. A., Herdman, G. A., and Taylor, R., 1970, Some kinetic and thermodynamic studies of the system Zn/Zn(II). OH-, Journal of Electroanalytical Chemistry, 25; 9-18p.

He, H., Xie, Q., Zhang, Y. and Yao, S., 2005, A simultaneous electrochemical impedance and quartz crystal microbalance study on anti-human immunoglobulin G adsorption and human immunoglobulin G reaction, Journal of Biochemical and Biophysical Methods, 62; 191-205p.

Hemmersam, A., G., Rechendorff, K., Foss, M., Sutherland, D., S. And Besenbacher, F., 2008, Fibronectin adsorption on gold, Ti-, and Ta-oxide investigated by QCM-D and RSA modelling, Journal of Colloid and Interface Science, 320; 110-116p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Hoque, E., DeRose, J.A. , Bhushan, B. and Hipps, K.W., 2009, Low adhesion non-wetting phosphonate self assembled monolayer films formed on copper oxide surface, *Ultramicroscopy*, 8; 1015- 1022p.
- Huynh, N., Battle, S.E., Natoya, T., Trueman, A., Hinton, B. And Schweinsberg, D.P., 2002, Studies on Alkyl Esters of Carboxybenzotriazole as Inhibitors for Copper Corrosion, *Corrosion Science*, 44; 1257-1276p.
- Iverson, W.P., 1987, Microbial corrosion of metals, *Advances in Applied Microbiology*, 32;1-36p.
- Iwasita, T., 2001, Electrocatalysis of methanol oxidation, *Electrochimica Acta*, 47; 589-598p.
- Jones, D.A., 1996, Principles and prevention of corrosion, second ed., Prentice Hall, UpperSaddle River, NJ, 518p.
- Kahyaoğlu, H. ve Tunçel, M., Bazı organik bileşiklerinin asitli ortamlarda çelik malzemelerin korozyonu üzerine etkisinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Niğde Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Niğde, 7-10s.
- Kern, P. and Landolt, D., 2001, Adsorption of organic corrosion inhibitors on iron in the active and passive state. A replacement reaction between inhibitor and water studied with the rotating quartz crystal microbalance, *Electrochimica Acta*, 47; 589–598p.
- Koehler, W.A., 1944, Principles and applications of electrochemistry, John Wiley and Sons Inc., 97p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Leçe, D. H., 2008, Bazı Makro Yapılı Aromatik Schiff Bazlarının Asidik Ortamdaki Çelik Korozyonuna inhibitör Etkisinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 7-13s.
- Lee, H., P. and Nobe, K., 1986, Kinetics and mechanisms of Cu elektrodissolutions in chloride media, Journal of the Electrochemical Society, 133; 2035-2043p.
- Lian-Kui, W., Ji-Ming, H. and Jian-Qing, Z., 2011, Electrodeposition of zinc-doped silane films for corrosion protection of mild steels, Corrosion Science, 59; 348–351p.
- Liu, F., Q. and Wang, C., Y., 2008, Water and methanol crossover in direct methanol fuel cells—Effect of anode diffusion media, Electrochimica Acta, 24; 8287-8297p.
- Marcus, P., 2002, Corrosion mechanisms in theory and practice, Marcel Deccer Inc., New York, 577-578 p.
- Masmoudi, M., Rahal, C., Abdelmouleh, M. and Abdelhedi, R., 2013, Hydrolysis process of APS and characterization of silanefilm formed on copper in different conditions, Applied Surface Science, 286; 71– 77p.
- McCafferty E., 1997, On the determination of distributed double-layer capacitances from cole-cole plots, Corrosion Science, 39; 243-254p.
- MEGEP, 2009, Kimya Teknolojisi, Korozyon ve Katodik Koruma, Ankara, 57s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Noor, E., A., 2008, Evaluation of inhibitive action of some quaternary N-heterocyclic compounds on the corrosion of Al–Cu alloy in hydrochloric acid, *Materials Chemistry and Physics*, 114; 533–541p.
- Popov, B.N., Kumaraguru, S.P., 2005, Cathodic protection of pipelines, *Handbook of environmental degradation of materials*, Myer Kutz associates Inc., 503-521p.
- Porejko, S., Fejgin, J. and Zakrzewski, J., 1968, *Chemical of macromolecular compounds*, Polish, WNT, Warsaw, 229p.
- Ramezanzadeh, S.Y., Arman, M., Mehdipour, B.P., 2013, Analysis of electrochemical noise (ECN) data in time and frequency domain for comparison corrosion inhibition of some azole compounds on Cu in 1.0 M H₂SO₄ solution, *Applied Surface Science*, 289; 129-140p.
- Rao, B.V. A., Iqbal, M. Y. and Sreedhar, B., 2009, Electrochemical and surface analytical studies of the self-assembled monolayer of 5-methoxy-2-(octadecylthio)benzimidazole in corrosion protection of copper, *Electrochimica Acta*, 3; 620- 631p.
- Ruth, F.V., Paola C., Joel, C., R., Silvia, M., L., A., 1999, Effect of sodium dodecylsulfate on copper corrosion in sulfuric acid media in the absence and presence of benzotriazole, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 472; 112–119p.
- San, N. O., Nazır, H., ve Dönmez, G., 2012, Microbiologically influenced corrosion of NiZn alloy coatings by *Delftia acidovorans* bacterium. *Corrosion Science*, 64; 198-203s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

Saraç, A.S., 1995, Metal Kaplama ve Elektrokimyasal Teknolojiler, Manual of biocorrosion, Çağlayan Kitabevi, İstanbul, 249s.

Saraoğlu, H.M., Ebeoğlu, M.,A., Özmen, A., Edin, B., 2005, Sevoflurane Anestezi Gazının Phthalocyanine-QCM Duyarga ile Algılanması, Biyomut'05 Biyomedikal Mühendisliği Ulusal Toplantısı, Boğaziçi Üniversitesi, İstanbul, 6s.

Saraoğlu, H.M., Ebeoğlu, M.A., Özmen A., Çakmak, N., Tekbıyık, P., 2006, Hastalıkların Tanısı için Kuvartz Kristal Sensör Dizisi ile Nefes Analizi, Harran Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, GAP V. Mühendislik Kongresi, Şanlıurfa, 572-577p.

Schreiber, F., 2000, Structure and growth of self-assembling monolayer, Progress in Surface Science, 5-8; 65-151p.

Schlesinger, M., Pounovic, M. and Wiley, J., 1982 , Metals Handbook, 10.Edition, Surface Engineering, ASM International, Metals Park, New York, 423-460p.

Schlesinger, M., Pounovic, M. and Wiley, J., 2000, Modern electro plating, 4. Edition, Metals Park, New York, 22-27p.

Solmaz E., 2013, Asidik ortamda bakırın korozyonuna fosfonik asit yüzey filmleri etkilerinin EQCM ile incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, OGU Fen Edebiyat Fakültesi, Eskişehir, 15-20s.

Tang, Y., M., Yang, W., Z., Yin, X., Z., Ying, L., Wan, R. And Wang, J., T., 2009, Phenyl-substituted amino thiadiazoles as corrosion inhibitors for copper in 0.5M H₂SO₄, Materials Chemistry and Physics, 116; 479–483p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Tangız, Ü.G., 2003, Bazı doğal bitki ekstratlarının demirli malzemelerin korozyonu üzerine inhibitör etkilerinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Fizikokimya Kürsüsü, Adana, 14-15s.
- Topal, E., 2007, Bazı aminoasitlerin sulu çözeltilerde paslanmaz çeliğin korozyonu üzerine inhibitör etkilerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 35-37p.
- Üneri, S., 1998, Korozyon ve önlenmesi, Korozyon Derneği, Ankara, 246-249s
- Üstündağ, Z., 2008, Katyonlara duyarlı modifiye elektrotların hazırlanması ve karakterizasyonu, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 40-47s.
- Videla, H.A., 2003, Biocorrosion and biofouling of metals and alloys of industrial usage, Present state of the art at the beginning of the new millennium, Review Metal Madrid Volume Extra, 256-264p.
- Yakar, E., 2006, Elektropolimerizasyon yöntemiyle polipirrol ve polianilin ile kaplanmış alüminyumun asidik korozyonunun önlenmesinde farklı anyonların etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 1-20s.
- Yalçın, H. ve Koç, T., 1998, Mühendisler için Korozyon, TMMOB Kimya Mühendisleri Odası Yayını, Ankara, 321s.
- Yazan, H. A., Akar, A. ve Özmerih, L., 2008, Bakır ve kullanım alanları, M. T. A. Enstitüsü, Teknoloji Şubesi, Ankara, 43-47s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Yuan, S.J. and Pehkonen, S.O., 2007, Surface characterization and corrosion behavior of 70/30 Cu–Ni alloy in pristine and sulfide-containing simulated seawater, *Corrosion Science*, 49; 1276–1304p.
- Yurt, A. ve Pınarbaşı, A., 2010, Yumuşak çeliğin asidik korozyonuna bir salisilaldimin schiff bazının inhibitör etkisi, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 23,2; 96-112s.
- Yurt, A. ve Aykın, Ö., 2011, Diphenolic Schiff bases as corrosion inhibitors for aluminium in 0.1 M HCl:Potentiodynamic polarisation and EQCM investigations, *Corrosion Science*, 53; 3725–3732p.
- Yüce, A., O., 2011, Kükürt içeren bazı organik maddelerin asidik ortamda yumuşak çeliğin korozyonuna etkilerinin incelenmesi, *Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana*, 12-14s.
- Wang, D., Nia, Y., Huoa, Q., Tallman, D. E., 2004, Self-assembled monolayer and multilayer thin films on aluminum 2024-T3 substrates and their corrosion resistance study, *Thin Solid Films*, 1-2; 177-185p.
- Zhang, D., He. X., Cai, Q., Gao, L. and Kim, G., 2010, pH and iodide ion effect on corrosion inhibition of histidine self- assembled monolayer on copper, *Thin Solid Films*, 518; 2745-2749 p.
- Zucchi, F., Grassi, V., Frignani, A. and Trabanelli, G., 2004, Inhibition of copper corrosion by silane coatings, *Corrosion Science*, 11; 2853-2865p.
- Zucchi, F., Grassi, V., Frignani, A. Trabanelli, G., and DalColle, M., 2006, The formation of a protective layer of 3-mercapto-propyl-trimethoxy-silane on copper, *Corrosion Science*, 49; 1570–1583p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

[http://www.galvanoteknik.org/dosyalar/elektrometal kaplama teknigiII.pdf](http://www.galvanoteknik.org/dosyalar/elektrometal%20kaplama%20teknigiII.pdf)

[http://www.galvanoteknik.org/dosyalar/elektrometal kaplama teknigiII.pdf](http://www.galvanoteknik.org/dosyalar/elektrometal%20kaplama%20teknigiII.pdf)

<http://w3.gazi.edu.tr/~balbasi/BOLUM-6.pdf>

http://www.gamry.com/App_Notes/EIS_Primer/EIS_Primer.htm, 2012.

http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi133/d133_3444.pdf

<http://www.yildiz.edu.tr/~ergunk/SertKaplamlarErgunKelesoglu.pdf>