Asidik Ortamda Bakırın Korozyonuna Fosfonik Asit

Yüzey Filmleri Etkilerinin EQCM ile İncelenmesi

Esra Solmaz

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Mart 2013

Investigation of The Effects of Phosphonic Acid Surface Films on The Corrosion of Copper in Acidic Media

Esra Solmaz

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemistry

March 2013

Asidik Ortamda Bakırın Korozyonuna Fosfonik Asit Yüzey Filmleri Etkilerinin EQCM ile İncelenmesi

Esra Solmaz

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisans Üstü Yönetmeliği Uyarınca

Kimya Anabilim Dalında

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Prof. Dr. Aysel YURT ECE

Mart 2013

ONAY

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Esra Solmaz'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Asidik ortamda bakırın korozyonuna fosfonik asit yüzey filmleri etkilerinin EQCM ile incelenmesi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Prof.Dr. Aysel YURT ECE

İkinci Danışman : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye: Prof.Dr. Aysel YURT ECE

Üye: Doç. Dr. Tuğçay Tay

Üye: Doç. Dr. Emine Hür

Üye: Doç. Dr. Neemettin CANER

Üye: Yrd. Doç. Dr. Arz PINARBAŞI

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

Prof.Dr.Nimetullah BURNAK
Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada, fosfonik asit türevlerinin – (1-aminohekzil)fosfonik asit (AHP), 1,4-bütandifosfonik asit (BDPA) ve (1-amino-1,3-dimetilbütil)fosfonik asit (ADBP)– kendiliğinden oluşan tek tabakalarının (SAM) oluşumu ve özellikleri elektrokimyasal kuartz kristal mikroterazi (EQCM), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) teknikleriyle araştırılmıştır.

İlk olarak, AHP, ADBP ve BDPA'nın etanolik çözeltileri kullanılarak oksitlenmiş bakır yüzeylerinde SAM filmleri oluşturulmuştur. EQCM ölçümlerindeki elektrot kütlesinde gözlenen artış, bakır yüzeyinde fosfonik asit adsorpsiyonunun başka bir deyişle metal yüzeyinde koruyucu SAM filmlerinin oluşmasının sonucudur. Fosfonik asitlerin adsorplanan miktarlarındaki farklılık moleküllerin moleküler yapılarındaki farklılık ile açıklanabilinir. Moleküler yapı ve adsorpsiyon arasındaki ilişkiyi açıklamak amacıyla semi-ampirik MNDO metoduyla kuantum kimyasal hesaplamaları yapılmıştır. Elde edilen kuantum kimyasal parametreleri, bakır yüzeyinde fosfonik asit adsorpsiyonunun, SAM oluşum sürecinde kimyasal bir mekanizmaya sahip olduğunu gösterir. Bakırın asidik korozyonu için fosfonik asit SAM'lerinin koruma etkinliği QCM ve EIS ölçümleriyle araştırılmıştır. Fosfonik asitlerin koruma etkinlikleri kıyaslandığında koruma etkinliğindeki artışın AHP/Cu > BDPA/Cu > ADBP/Cu sıralamasını izlediği görülmüştür. EQCM ve EIS teknikleriyle elde edilen korozyon koruma etkinlikleri arasında bir uyum olduğu görülmektedir.

Anahtar kelimeler; Fosfonik asit, SAM, EQCM ve korozyon.

SUMMARY

In this study, the formation and the properties of self assembled monolayers (SAMs) of three phosfonic acid derivatives – (1-Aminohexyl)phosphonic acid (AHP), 1,4 butanediphosphonic acid (BDPA), (1-amino-1,3-dimethyl butyl phosphonic acid (ADBP) – were invastigated by electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and scanning electron microscope (SEM) techniques.

Firstly, SAM films have been formed on oxidized copper surfaces by using ethanolic solution of ADB, AHP and BDPA. EQCM measurement shows that observed increase in electrode mass are result of phosphonic acid adsorption at copper surface which means that a protective SAM film formed on metal surface. The diffrence between the adsorbed amount of phosphonic acids can be explained by the difference in the molecular structures of molecules. In order to explain the relationship between adsorption and molecular structure, quantum chemical calculation were performed by semi emprical MNDO method. Obtained quantum chemical parameters indicate that adsorption of phosphonic acid molecules on copper surface have chemical mechanism during SAM formation process. The protection ability of phosphonic acid SAM's fort he acidic corrosion of copper were alsol investigated by QCM and EIS measurements. Comparing the corrosion protection efficiencies of the phosphonic acids, one can conclude that the protection efficiencies increased in the following order: AHP/Cu > BDPA/Cu > ADBP/Cu. There is a goog agreement between corrosion protection efficiencies obtained from EQCM and impedance techniques.

Keywords: EQCM, corrosion, self assembles monolayer, phosphonic acid.

TEŞEKKÜR

Danışmanlığımı üstlenmiş olan, gerek derslerimde ve gerekse tezin oluşum sürecinde değerli zamanını bana ayıran, benden düşünce, bilgi ve desteğini esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Aysel YURT ECE' ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam esnasında benden yardımını esirgemeyen, değerli arkadaşlarım İrem ÇAKMAKÇI ve Yeşim KARAHAN ile maddi manevi daima yanımda olan desteklerini esirgemeyen anneme, babama ve abime teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET ..... **v**

SUMMARY ..... **vi**

TEŞEKKÜR ..... **vii**

ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **xi**

ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **xiv**

1. GİRİŞ **1**

1.1 Çalışmanın Amacı 1

2. BAKIR VE BAKIRIN ELEKTROLİTİK KAPLAMASI **5**

2.1 Bakır Metali 5

2.2 Elektrolitik Metal Kaplama 7

2.2.1 Elektrolitik kaplamanın kalitesine etki eden faktörler 9

2.2.2 Kaplama banyoları 10

2.2.3 Elektrolitik bakır kaplama banyoları 11

2.2.3.1 Asidik bakır kaplama çözeltileri (asit banyo) 11

2.2.3.2 Bakır siyanür çözeltileri 12

3. KOROZYON **14**

3.1 Korozyon Olayının Genel Tanımı ve Önemi 14

3.2 Korozyon Mekanizmalarına Göre Korozyon Türleri 15

3.2.1 Fiziksel korozyon 15

3.2.2 Kimyasal korozyon 15

3.2.3 Elektrokimyasal korozyon 16

3.3 Korozyon ve elektrokimyasal termodinamik 19

3.4 Korozyon ve Elektrokimyasal Kinetik 22

3.5 Korozyonun Sınıflandırılması 24

3.5.1 Üniform korozyon 25

3.5.2 Çukurcuk korozyon 25

3.5.3 Seçici (Selektif) korozyon 25

3.5.4 Aralık korozyonu 26

3.5.5 Tane içi korozyon 26

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

3.5.6 Taneler arası korozyon..... 26
3.5.7 Gerilmeli korozyon..... 27
3.5.8 Yorulmalı korozyon..... 27
3.5.9 Erozyon korozyonu..... 27
3.5.10 Kavitasyon korozyonu..... 28
3.5.11 Hidrojen Kırınganlığı korozyonu..... 28
3.6 Korozyon Hızının Ölçülmesi..... 28
3.6.1 Kütle azalması yöntemi..... 28
3.6.2 Elektrokimyasal kuvartz kristal mikro terazi ve yöntemleri..... 29
3.6.3 Galvanostik Yöntem..... 31
3.6.4 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)..... 31
3.7 Korozyon Kaybı ve Korozyon Hızının Belirlenmesinde Kullanılan Birimler..... 39
3.8 Korozyona Karşı Koruma Yöntemleri..... 39
3.8.1 Elektrokimyasal yöntemler..... 40
3.8.1.1 Katodik koruma..... 40
3.8.1.2 Anodik koruma..... 41
3.8.2 Kimyasal yöntemler..... 41
3.8.2.1 İnhibitörler..... 41
3.9 Kaplamalar..... 43
3.9.1 Metalik kaplamalar..... 43
3.9.1.1 Elektrolizle kaplama..... 43
3.9.1.2 Kaplanacak metalden daha soy bir metal ile kaplama..... 43
3.9.2 İnorganik kaplamalar..... 44
3.9.3 Organik kaplamalar..... 44
3.9.4 Yüzey filmleri..... 44
3.9.4.1 SAM; Kendiliğinden yüzeyde oluşan tek tabakalar..... 45

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR..... 49
4.1 Maddeler..... 49
4.2 Deneylerde Kullanılan Çözeltiler..... 50

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

4.3 Çalışma Elektrodu..... 50
4.4 Karşı Elektrot..... 51
4.5 Referans Elektrot..... 51
4.6 Deneylerin Yapılışı..... 51
4.6.1 EQCM deneylerinin yapılışı..... 52
4.6.2 EIS deneylerinin yapılışı..... 52
4.6.3 SEM (Scanning electron microscope) deneylerinin yapılışı..... 53

5. DENEY SONUÇLARI..... 54
5.1 Bakırın Korozyonuna Fosfonik Asit Yüzey Filmlerinin Etkisi..... 54
5.1.1 EQCM deney sonuçları..... 54
5.1.2 EİS deney sonuçları..... 61
5.1.3 SEM analiz deney sonuçları..... 66
5.1.4 Kuantum hesaplamalarının sonuçları..... 69

6. TARTIŞMA..... 73

KAYNAK DİZİNİ..... 81

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

3.1 25 °C de bakır-su sistemi için potansiyel-pH denge diyagramı.....21

3.2 EQCM cihazı.....29

3.3 Randles devresi.....33

3.4 Warburg empedans bileşenleri içeren eşdeğer devre.....33

3.5 Nyquist eğrisi.....37

3.6 Bode Grafiği.....38

3.7 Fonksiyonel grupların yüzeye tutunması.....45

3.8 Bakır yüzeyinde a)n-oksilfosfonik asit b)n-desilfosfonik asit c)n-oktadesilfosfonik asit moleküllerinin tutunma şekli.....47

4.1 EQCM elektrot.....50

4.2 Bakır elektrot.....50

4.3 Kullanılan devre düzeneği.....51

5.1 Elektrolitik bakır kaplamada kuartz kristalin yüzeyindeki zamana bağlı a)frekans ve potansiyel b) frekans ve kütle değişim grafikleri.....55

5.2 10^{-4} M fosfonik asit içeren etanolik çözeltilerde bakırın yüzeyindeki zamana bağlı frekans değişimi.....58

5.3 10^{-4} M fosfonik asit içeren etanolik çözeltilerde bakırın yüzeyindeki zamana bağlı kütle değişimi.....58

5.4 0,1 M H_2SO_4 ortamında kaplanmış bakır elektrotun ve yüzeyi fosfonik asitlerle kaplanan bakır elektrotların frekans zaman değişim grafiği.....59

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

5.5 0,1 M H_2SO_4 ortamında kaplanmış bakır elektrotun ve yüzeyi fosfonik asitlerle kaplanan bakır elektrotların kütle zaman değişim grafiği.....59

5.6 0,1 M H_2SO_4 ortamında farklı zamanlarda yüzeyi oksitlenmiş bakır için elde edilen Nyquist diyagramları.....62

5.7 0,1 M H_2SO_4 ortamında farklı zamanlarda yüzeyi AHP yüzey filmi ile kaplı bakır için elde edilen Nyquist diyagramları.....62

5.8 0,1 M H_2SO_4 ortamında farklı zamanlarda yüzeyi ADBP yüzey filmi ile kaplı bakır için elde edilen Nyquist diyagramları.....63

5.9 0,1 M H_2SO_4 ortamında farklı zamanlarda yüzeyi BDPA yüzey filmi ile kaplı bakır için elde edilen Nyquist diyagramları.....63

5.10 a) Bakır için eşdeğer devre b)Yüzey filmi kaplı bakır için eşdeğer devre.....65

5.11 a) bakır oksit, b) AHP ile kaplı bakır, c) ADBP ile kaplı bakır, d) BDPA ile kaplı bakır yüzeylerinin SEM görüntüleri.....67

5.12 0.1 M H_2SO_4 çözeltisi içerisindeki a) kaplanmayan bakır b) BDPA ile kaplı bakır, c) ADBP ile kaplı bakır, d) AHP ile kaplı bakır yüzeylerinin SEM görüntüleri.....68

5.13 BDPA molekülünün yapısı.....69

5.14 AHP molekülünün yapısı.....70

5.15 ADBP molekülünün yapısı.....70

5.16 Bakır yüzeyine kaplanan fosfonik asitlerin kütlelerine karşı sıvı faz MNDO yöntemi ile hesaplanan. a) E_H, b) E_L, c)E_L-E_H grafikleri.....71

6.1 Fosfonik asitlerin bakır yüzeylerine tutunma şekilleri.....75

6.2 0,1 M H_2SO_4 çözeltisindeki fosfonik asit filmleriyle kaplı bakır yüzeylerin zamana bağlı koruma etkinliği.....79

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

6.3 EQCM ve EIS teknikleri kullanılarak elde edilen koruma etkinlikleri.....79

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge		Sayfa
2.1	Bakırın fiziksel ve kimyasal özellikleri	5
2.2	En çok kullanılan kaplama banyoları	13
3.1	Korozyonun görüldüğü bazı ortamlar	18
3.2	Korozyon hızını tanımlayan birimler	39
3.3	İnhibitör çeşitleri	42
4.1	Kullanılan kimyasal maddeler	49
5.1	SAM oluşumu sırasında yüzeye tutunan moleküllerin frekans ve kütle değişimi	57
5.2	0,1 M H_2SO_4 ortamındaki kaplanmamış bakırın ve fosfonik asitlerin yüzey filmi kaplı bakırların EQCM ile elde edilen parametreleri	60
5.3	Kaplanmayan bakırın ve farklı yüzey filmleri ile kaplı bakırın 0,1 M H_2SO_4 ortamında EIS yöntemiyle elde edilen elektrokimyasal parametreleri	64
5.4	Alkol çözeltisi içerisindeki fosfonik asitlerin sıvı faz MNDO yöntemi ile hesaplanan parametreleri	72

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Bakır, insanlar tarafından kullanılan ilk metal olup, çağlar boyunca kullanım açısından demirden sonra en çok kullanılan ikinci metaldir. Bakır ve alaşımlarının günümüze kadar en önemli mühendislik malzemeleri olarak kalmasının sebebi, korozyon dayanımlarının yüksek olması, mükemmel elektrik ve ısıl iletkenlikleri, esnekliğini ve şekillendirilme kolaylığı ve görselliğinin iyi olması sayesindedir. Gümüşten sonra en iyi elektrik iletkenliğine ve gümüş ile altın arasında çok yüksek ısı iletkenliğine sahiptir. (Koçak, 2006)

Kullanım alanı geniş olan bakırın yüzeyinde biriken korozyon ürünleri ve istenmeyen maddelerin uzaklaştırılması, metalin işlenmesi ya da yeni proseslere hazırlanması amacıyla yüzeyi sülfürik asit veya hidroklorik asit ile temizlenmektedir. Ancak asitle temizleme sürecinde metal korozyona uğrayacağından, asidik ortam korozyonun önlenmesi önem kazanmaktadır. Bakırın korozyonunun önlenmesinde pek çok yöntem bulunmakla birlikte son dönemlerde kendiliğinden oluşan tek tabaka yüzey filmlerinin bakır korozyonunu önlemedeki etkisi araştırılmaktadır (Rao et al.,2009).

Kendiliğinden oluşan tek tabaka yüzey filmleri (SAM), moleküllerin metal yüzeyine spontane adsorpsiyonu sonucunda oluşmaktadır. SAM oluşumu yüzey özelliklerinde değişikliğe neden olacağı gibi, farklı özelliklerde yeni ara yüzeyler oluşturulmasını sağlayacağından pek çok uygulama alanında kullanılmaktadır. Metal yüzeyinde oluşan SAM, yüzeyi bloke ederek aşındırıcı ortam-metal etkileşimini ortadan kaldıracağı için korozyonun önlenmesinde kullanılan önemli yöntemlerden biri olarak yerini alır (Guo et al., 2006). Literatürde bakırın ve demirin korozyonunun önlenmesinde silanlar, tiyoller, aminler, Schiff bazları, ve fosfonik asitler ile oluşturulan SAM'lerin farklı ortamlardaki koruyucu etkilerine dair çalışmalar bulunmaktadır.

Ehteshamzade ve arkadaşları N,N'-etilen-bis(salisilidenimin) (S-E-S) ve N,N'-orto-fenilen-bis(salisilidenimin) (S-op-h-S) Schiff bazlarını içeren klorür ve asidik çözeltiler içerisindeki bakır yüzeyinde kendiliğinden oluşan tek tabaka yüzey filmlerinin koruyucu etkisini elektrokimyasal yöntemlerle incelemişlerdir. Kullanılan Schiff bazların konsantrasyonlarının artmasına bağlı olarak korozyonu önleme etkinliğinin arttığı bulunmuştur. Elektrokimyasal çalışmaların sonucunda önleme etkinliğini S-op-h-S Shiff bazının S-E-S Schiff bazından daha yüksek olduğunu görmüşlerdir. Her iki Schiff bazının da Langmuir izotermine uyacak şekilde yüzeyde tutunduğu, S-op-h-S Schiff bazının S-E-S Schiff bazına göre adsorpsiyon sabitinin daha yüksek ve adsorpsiyon serbest enerjisinin daha negatif olduğunu görmüşlerdir. Böylece S-op-h-S Schiff bazı daha yüksek yüzey kaplama oranı ve önleme etkinliği gösterebilmektedir. Korozyon direnci karma yüzey filmlerinde önemli derecede artmıştır (Ehteshamzade et al., 2005).

Hidroklorik asit çözeltisinde bakırın korozyonuna karşı hekzan-1,6-diamin (HMDA), 2-merkapto-etanol (ME) ve bu iki bileşiğin karışımının önleyici etkisi ise Tüken ve arkadaşları tarafından araştırılmıştır. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), enerji dağılımlı X-ışını ölçümleri (EDX), atomik güç mikroskopisi (AFM), taramalı elektron mikroskopu (SEM), kızıl ötesi fourier dönüşümleri (FT-IR) ve atomik adsorpsiyon spektroskopisi (AAS) ölçümleriyle çalışmadaki korozyon önleyici mekanizmayı belirlemişlerdir. HM'nin HMDA'ya göre daha yüksek koruma gösterdiği, kendiğinden oluşan yüzey filmlerinin mükemmel koruma sağladığı görülmüştür. Korozyon ortamına 7 gün maruz bırakıldıktan sonra korozyon akımı hesaplandığında yüzey filminin % 98.2 koruma etkinliği sağladığını görmüşlerdir (Tüken et al., 2012).

Denayer ve arkadaşları yüksek iletkenliğinden dolayı bakır metalinin korozyonunu incelemişlerdir. Bakırı korozyon ortamından izole etmek amacıyla yağ karışımlı çift tabaka geliştirmişlerdir. Bakır yüzeyinde perfloroeteralkil-tiyol ve ditiyol ile kendiliğinden oluşan yüzey filmi ve sürtünmeyi azaltmak içinde bu tabaka üzerine

PFPE gress yağı ile ikinci tabaka oluşturmuşlardır. Perflorant SAM'lerinin bakır yüzeyinde yüksek koruma ve yalıtım özelliği göstererek başarılı koruma sağladığını belirlemişlerdir (Denayer et al., 2006).

Bir başka araştırmada ise hazırlanan trietil fosfat (TEP) SAMleri ve TEP ile setiltrimetil amonyum bromür (CTAB) karışık SAM'leri, 0.2 M NaCl sulu çözeltisindeki korozyona karşı bu filmlerin koruma etkinlikleri elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve polarizasyon teknikleriyle araştırılmıştır. Gua ve arkadaşları TEP içeren çözeltilere bakırın daldırılma süresi artırıldığında bakırın koruma etkinliğinde de artış olduğunu gözlemlemişlerdir. TEP SAM'leri üzerine CTAB filmlerininde oluşturulmasıyla oluşan karma filmin koruma etkinliğinin belirgin şekilde arttığını gözlemlemişlerdir (Gua et al., 2006).

Hoque ve arkadaşları oksitlenmiş bakır yüzeyleriyle 1H,1H,2H,2H-perflorodesildimetilklorosilan (PFMS)'nın reaksiyonu sonucunda oluşan SAM yüzeylerini, x-ışını fotoelektron spektroskopisi (X-Ray), sürtünme kuvveti mikroskopisi (FFM), atomik güç mikroskopisi (AFM), ve temas açısı ölçümleri ile araştırmışlardır. FFM PFMS ile kaplanan bakırın kaplanmamış bakıra göre sürtünme katsayısında ve tutunma kuvvetinde önemli bir azalma gözlemlemişlerdir. PFMS/Cu SAM'inin nitrik asit (pH=1.8 , 83 ^{0}C), su (100 ^{0}C) ve NaOH (pH=12 , 60 ^{0}C) çözeltileri gibi zor koşullara karşı en az 30 dakika dayanabildiği gözlemlemişlerdir. Ayrıca PFMS/Cu SAM'i nitrik asit çözeltisinde 60 ^{0}C de 70 dk ve 80 ^{0}C de 50 dk maruz bırakıldığında SAM yapısında bir bozulma olmadığı belirlemişlerdir. PFMS/Cu SAM'leri micro/nano elektronik aletlerde kullanıldığında korozyona karşı koruma sağlamada kullanışlı olabileceği sonucuna ulaşmışlardır (Hoque et al., 2009).

Elektrot-elektrolit ara yüzeylerindeki değişimleri incelemek amacıyla farklı yöntemler kullanılmaktadır. Yeni yöntemlerden biri olan EQCM pek çok elektrokimyasal süreçte (korozyon, elektrokimyasal biriktirme, yüzey temizleme,

elektrosorpsiyon, iyon değişimi, elektropolimerizasyon) elektrot-elektrolit ara yüzeyindeki kütle değişiminin belirlenmesinde kullanılmaktadır. SAM'lerin oluşumunu ve koruyucu etkisini belirlemede EQCM yöntemi ile ilgili çalışma pek fazla bulunmamaktadır. EQCM yöntemiyle SAM oluşumu ve asidik ortamdaki koruma etkinliği süreçler oluşurken gözlenebilmektedir. Bu çalışmada fosfonik asit SAM'lerinin oluşum süreci ve sülfürik asit ortamında korozyon önleyici etkileri elektrokimyasal yöntemler (EQCM, EIS), yüzey analizleri (QCM, SEM) ve kuantum kimyasal hesaplamalarla incelenmiştir.

BÖLÜM 2

BAKIR VE BAKIRIN ELEKTROLİTİK KAPLAMASI

2.1 Bakır Metali

Bakır, yüksek elektrik geçirgenliği, işlenebilme ve mekaniksel özellikleri iyi olan bir metaldir. Gümüşten sonra en iyi iletken metal bakırdır. Çizelge 2.1' de bakırın fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmektedir.

Çizelge 2.1 Bakırın fiziksel ve kimyasal özellikleri

Kimyasal Özellikleri	Simgesi	Cu
	Atom numarası	29
	Atom ağırlığı	63,546(3)g/mol
	Değerlikleri	I ve II
	Yörüngelerdeki elektron sayısı	2-8-18-1
	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 katsayısı	0,0039
	Orta sıcaklıkta ısı iletkenlik katsayısı	340-300 KCal/mxhx°C
Fiziksel Özellikleri	0° — 100°C arasında ortalama boyca genleşme emsali	165/°C
	0 — 100°C arasında ortalama ısınma	0,094 KCal/kg+x °C
	Spesifik direnci	0,0178 Ohm/mm2, m
	Isı iletkenliği	0,938 Cal/m x s
	Elektrokimyasal eşdeğerliği	0,3294 mg/A.s

Bakırın önemi, başlıca üç nedenden kaynaklanmaktadır. Dünya'nın hemen hemen tüm bölgelerinde bulunması nedeniyle geniş ölçüde üretiminin yapılabilmesi, elektriği diğer bütün metaller içinde gümüşten sonra en iyi ileten metal olması, endüstriyel önemi yüksek, pirinç, bronz gibi alaşımlar yapmasıdır. Bakırın yaygın olarak kullanıldığı alanlar;

- Elektrik ve elektronik sanayi: Termik (kömür, fuel-oil, motorin, doğalgaz, jeotermal), hidrolik ve nükleer gibi çeşitli enerjilerden yararlanılarak üretilen elektrik enerjisi, genelde uzun mesafelere iletilir; şehir ve köy gibi yerleşim bölgelerine, sanayi tesislerine dağıtılır ve buralarda tüketilir. Çıplak iletkenler, baralar, yalıtılmış hava hattı ve yeraltı güç kabloları ve ek malzemeleri elektrik enerjisi iletim ve dağıtımının başlıca elemanlarıdır. Yakın zamana kadar, elektrik enerji iletim ve dağıtımında, bakır, uygun özellikleri nedeni ile bu alandaki ana iletken malzemesi olmuştu.
- İnşaat Sanayi: Bakır, inşaatlarda beton, kiriş ve yüzeylerin güçlendirilmesinde kullanılır.
- Kuyumculuk: Bakır, dünyada çok bulunan bir madde olduğu için takı yapımında da kullanılır.
- Ulaşım sanayi, kimya ve boya sanayidir.

Bakır çok kullanılan bir metaldir, çünkü yumuşak olup kolay biçimlendirilebilir, kolayca polisaj yapılabilir ve farklı birkaç çözeltiden 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 yeşil renkli bir pas oluşur (bakır pası, bakır yeşili). Bu oksit tabakası koruyucu bir tabaka olarak davranır ve bakırın oksijenle daha fazla reaksiyona girmesini engeller. Renkteki bu bozulma nedeniyle, eğer kaplamanın orijinal pembe rengini muhafaza etmesi isteniyorsa, bakırla kaplanmış bütün ürünler koruyucu bir lak tabakasıyla kaplanmalıdır. Elektrokaplanmış bakır özellikle hassas olduğundan dolayı havada renk değiştirir.

2.2 Elektrolitik Metal Kaplama

Elektrolitik olarak genellikle bir metalin başka bir metal tabakasıyla kaplanmasıdır. Elektrolitik kaplama temel olarak üç amaç için kullanılır.

- korozyona karşı koruma
- dekoratif amaçlar
- metal yüzlerinin aşınmaya karşı dayanıklılıklarını artırması.

Elektrolitik olarak bir yüzeyin kaplanması prensip olarak basit bir işlem olup yüzeyi kaplanacak metal uygun bir elektrolite batırılır ve katot olarak kullanılır. Anot çöken metalden ya da inert bir maddeden yapılmıştır.

Elektrolitik olarak elde edilen bir metal tabakasının şekil ve yapısı yalnız metalin cinsine değil elektroliz koşullarına da bağlıdır. İşleme etki eden çeşitli faktörlerin değerlerini değiştirmek koşuluyla aynı bir metalle çeşitli yapıda tabakalar elde edilebilir.

Kaplama sonucunda yüzeyde biriken metal kristal haldedir. Kristalin boyutu ve kristallerin birikim şekli; yüzey ile birikimin adezyonunu, görünüşünü, sağlamlığını ve diğer özelliklerini belirler. Ayrıca kristallerin oluşum biçimi; kristallerin oluşum hızı ve kristallerin büyüme hızına göre değişir. Kristal tanelerin büyüme hızı metal kristallerin oluşum hızlarından çok daha büyük ise yüzeye tutunan metal çöküntü büyük kristaller halinde, aksi halde küçük kristaller halinde olur. Tanelerin oluşumunu kolaylaştıran koşullar sağlandığında küçük kristaller meydana gelir. Küçük kristallerin yüzeye tutunarak oluşturdukları yapı düz ve yapışık bir tabaka oluşumunu sağlar.

Birikimin kristal yapısı kaplama hücrelerinin özelliklerine bağlıdır ve en önemlileri elektrolitin kimyasal bileşimi ve akım yoğunluğudur. Hücrenin fiziksel özellikleriyle birlikte özellikle sıcaklık, karıştırma, elektrotların büyüklüğü, şekli ve birbirine yakınlığı da önemlidir. Ayrıca anodun kimyasal özellikleri ve katodun kimyasal özellikleri de önemlidir. Bu değişkenlerin kontrolü istenen standart da kaplamanın elde edilmesini sağlar.

Kristalin tane boyutunun azalması ile parlaklık ve pürüzsüz bir kaplama elde edilir. Kaplama çözeltisinde tane boyutu;

- Akım yoğunluğunun artması
- Katot potansiyelin artması
- Çözeltinin az karıştırılması
- Çözelti sıcaklığının düşmesi
- Metal iyon konsantrasyonun artması
- Kompleks iyonların artmasına

bağlı olarak azaltılabilir.

Pürüzsüz ve homojen bir tabakanın elde edilmesi, metal kristallerin yüzeye tutunmasının fazla oluşuna dayanır. Kaplanacak yüzeyin temiz olması ve yüzeyin yapısı da kaplamada etkilidir.

Bir kaplama işleminde metal yüzeyinin temizlenmesinde temel olarak şu aşamalar bulunmaktadır.

- mekanik yolla metalin yüzeyinin temizlenmesi
- yüzeydeki yağın temizlenmesi
- oksit tabakasının temizlenmesi
- yüzeyi parlatma ve cilalama (Üneri, 2000 ; Saraç, 1995)

2.2.1 Elektrolitik kaplamanın kalitesine etki eden faktörler

Elektrolitik kaplamada yüzeyde tutunan metal kristallerin oluşturduğu tabakanın istenen standartlarda olması bazı etkenlere bağlıdır. Bunlar; akım yoğunluğu, derişim ve karıştırma, sıcaklık, elektrolit özelliği, kolloidlerin etkisi, pH etkisi ve kaplanan metalin etkisidir.

a) Akımın yoğunluğu: akım yoğunluğunun artışı tutunan metalin yapısına bağlı olarak iki zıt etki gösterir. Akım yoğunluğu arttıkça kristallerin oluşma hızı arttığından tutunan metal kristalleri ince yapılıdır. Fakat akım yoğunluğu fazla arttırılınca katotta tutunan metal kristalleri çözeltiden gelenlerle karşılanamadığından katotta fakirleşme oluşur ve kaplama homojen olmaz. Katotta hidrojen gazı çıkışı akım yoğunluğunun arttığını gösterir. Kaplama sırasında akım yoğunluğu devreye yerleştiren bir ampermetre ile kontrol edilir.

b) Derişim ve karıştırma: kaplamanın yapısında derişimin etkisi büyüktür. Kristallerin oluşum hızı büyük olacağından ince yapılı bir tabaka elde edilir. Katotta yerel fakirleşmeyi önlemek için banyonun karıştırılması etkilidir. Ayrıca karıştırma işlemiyle katot da toplanmış olan gazlar koparıldığı gibi kendiliğinden bir polisaj sağlanır. Fakat karıştırma kaplama gücünü azalttığı için banyoda süspansiyon oluşumuna neden olur ve kaplamanın kalitesini bozar.

c) Sıcaklık: sıcaklığında iki zıt etkisi bulunmaktadır. Sıcaklık difüzyonu arttırdığından kristallerin oluşum hızını arttırır ve ince tabaka oluşumunu sağlar. Ayrıca katot polarizasyonunu azaltır ve büyük metal kristallerin oluşumuna ve bunların büyümesine neden olur. Hidrojen aşırı potansiyeli azalacağından hidrojen çıkışı kolaylaşır ve kaplama gözenekli olur. Orta sıcaklıkta birinci etki yüksek sıcaklıklarda ikinci etki oluşur. Uygun koşulu deneme ile bulunmak gerekir. Ayrıca sanayide daha çok sıcak banyolar kullanılır. Kaplama banyo sıcaklığının yüksek olması, çözeltide metalik tuzların çözünürlüğü artacağından derişik çözeltilerin kullanılmasına olanak sağlar ve çözeltinin iletkenliğini artırır.

d) Elektrolit özelliği: kompleks tuzların elektroliziyle elde edilen kaplamalar normal tuzlarla elde edilen kaplamalardan daha üstün özelliktedir. Kompleks tuzların elektrolizinde basit tuzların elektrolizine oranla katot polarizasyonu daha fazla olur, yani daha yüksek bir potansiyel uygulanır ve bu da taneciklerin oluşumunu kolaylaştırmış olur.

e) Kolloidlerin Etkisi: homojen ve yüzeye iyi tutunan bir kaplama yapmak için kaplama banyolarında jelatin, pepton, agar agar, tutkal, çeşitli zamklar , kauçuk, kazein, alkoloidler, boyar maddeler ve şekerler kullanılır. Bu maddeler genellikle kolloittir. Kristal tanelerinin üzerine adsorplanıp büyümelerini önlerler ve ince tabaka oluşumunu sağlarlar.

f) pH etkisi: Kaplama çözeltileri a) asit b) nötral ve c) alkali olmak üzere üçe ayrılır. pH' a göre sınıflandırıldıkların da ise a) pH < 2 b) 2< pH < 8 ve c) pH >8' dir. a sınıfına asit bakır ve krom banyoları, b sınıfına nikel banyoları, c sınıfına da çeşitli metallerin siyanür çözeltileri örnek verilebilir.

g) Kaplanan Metalin Etkisi: Kaplanacak metalin yapısı kaplamanın yüzeye tutunma gücü bakımından önemlidir (Saraç, 1995).

2.2.2 Kaplama banyoları

Genellikle ince taneli yapışık ve kaplanacak cismin her yerinde aynı kalınlıkta olan kaplamalar elde edilmek istendiği için akım yoğunluğu, konsantrasyon, sıcaklık, katkı maddeleri bunu oluşturacak şekilde ayarlanır. Kaplama banyolarında temel olarak;

- Metalik iyon veya radikal içeren tuz veya asit,
- Eğer tuz yeteri kadar iletkenlik sağlamıyorsa iletkenliği arttırmak için ilâve bir tuz,
- Anot korozyonunu artırmaya yarayan bir madde,

- Birikintinin yapısını etkileyebilecek az miktarda katkı maddesi,
- Gerekiyorsa banyo pH ını belli bir aralıkta tutmak için tampon bulunmalıdır.

Kaplama banyoları sülfat, siyanür, klorür, perklorat, fosfat banyoları ve değerli metallerin biriktiği çözeltiler olmak üzere çeşitli tiplere ayrılır (Çizelge 2.2) .

2.2.3 Elektrolitik bakır kaplama banyoları

Bakırın elektrolitik yolla kaplanması iki tip çözelti ortamında birinin ya da ikisinin birlikte kullanılması ile gerçekleştirilir. Bunlardan birincisi bakır sülfat ve sülfürik asit, ya da asit-sülfat banyoları, ikincisi ise asit içermeyen bakır iyonlarına ek olarak siyanür iyonları içeren, siyanür banyo ya da alkali banyolardır.

2.2.3.1 Asidik bakır kaplama çözeltileri (asit banyo)

En basit elektrolitik kaplama çözeltisi asitli bakır banyolarıdır. Doğrudan demir üzerine ve elektromotor kuvveti demirden büyük olan metaller üzerine kaplama için uygun olmasına karşın, örneğin demir üzerine bakır kaplamada, önce ince bir bakır tabakası siyanür banyoda kaplanır ve kaplamanın tamamlanması asit banyosunda gerçekleştirilir. Asidik bakır sülfat banyosunun iki ana maddesi sülfürik asit ve bakır sülfattır. Sülfürik asidin, bakır sülfat banyosunda oynadığı rol şunlardır.

- Bakır (I) sülfatın hidrolizini ve bunu izleyen bazik tuz oluşumunu önler.
- Banyonun iletkenliğini arttırır. İletkenlikteki bu artış ; gerekli harcanan enerji miktarını azaltır ve yüksek akım yoğunluklarında gerçekleşen kaptaki birikimin oluşumunu azaltır.
- Bakır iyonlarının potansiyel gereksinimini azaltmadan, bakır iyonlarının konsantrasyonunu azaltır.

Asidik bakır çözeltilerinde hava ile karıştırma yaygın kullanılan bir yöntemdir. Bir çok katkı maddeleri kullanılır; bunlar tutkal, jelatin, kazein, dekstroz, üre, kresol, fenol gibi maddelerdir.

2.2.3.2 Bakır siyanür çözeltileri

NaCN.CuCN ya da $NaCu(CN)_2$ çözeltilerinin ana maddesi sodyum bakır (I) siyanürdür. Bu banyolarda kullanılan bakır, asit sülfat banyolarında kullanılan (II) değerlikli bakır yerine (I) değerlikli bakırdır. Bu çözeltilerin hazırlanmasında en uygun yol bakır siyanürün sodyum siyanür çözeltisinde çözünmesidir. Çok zehirli bir madde olan beyaz renkteki katı sodyum siyanürün (%95-98) kullanımı sırasında ve özellikle asitle teması sonucu çok zehirli HCN'in açığa çıkması nedeniyle gerekli özen gösterilmelidir. Sodyum siyanür yerine potasyum siyanürde kullanılmıştır fakat sodyum siyanürün daha ucuz olması kullanımını yaygınlaştırmıştır. Sodyum ve bakır siyanüre ek olarak çözeltiye eklenen diğer madde sodyum karbonattır. Çözeltinin alkali kalmasını sağlar. Havanın karbondioksidi, HCN'nin oluşumunu engeller.

Siyanür banyosundaki bir değerlikli bakırın, bakır sülfat banyosundaki iki değerlikli bakırdan iki katı verimde birikmesi beklenirken, gerçekte siyanür banyosundaki kaplama, asitli bakır çözeltisinden daha az verimlidir ve siyanür çözeltisindeki verim % 80 den % 50'ye kadar değişir. Düşük akım yoğunluğunun yanı sıra, siyanür çözeltisinden bakırın birikimi, asitli bakır çözeltisinden daha çok enerji gereksinimi gösterir. Siyanür çözeltisinin gösterdiği direnç asidik olandan oldukça fazladır ve anot ve katodun polarizasyonu daha fazladır. Bu nedenle sonuçta siyanür çözeltisinden bakırın birikimi için gerekli enerji sülfat çözeltisi için gerekli olandan çok daha fazladır.

Bakır siyanür çözeltisi kullanılarak yapılan kaplama, çok gerekli olduğu zaman uygulanan bir yöntemdir. Genel olarak demir üzerine bakırın kaplanmasında kullanılır, nikel ve krom için de ön kaplama amacıyla tercih edilir. Çizelge 2.2' de en çok kullanılan kaplama banyoları verilmektedir.

Çizelge 2.2 En çok kullanılan kaplama banyoları

Metal	Banyo tipi	Anot	Katotta akım Yoğunluğu A/dm2	Sıcaklık °C	Akım verimi %
Altın	Siyanür	Au	0,1-0,5	60-80	70-90
Bakır	Asit-sülfat	Cu	1-4	25-50	97-100
	Alkali siyanür	Cu	0,3-1,5	35-40	30-60
Çinko	Sülfat	Zn	1-3	20-30	99
	Klorür	Zn	4-10	4-10	
	Alkali siyanür	Zn	0,8-2	40-50	85-90
Demir	Klorür	Fe	10-18	90-100	90-98
	Çift sülfat	Fe	2-3	20-30	95-98
Gümüş	Siyanür	Ag	0,3-0,8	15-25	98-100
Kadmiyum	Alkali siyanür	Cd	1-5	20-30	
Kalay	Alkali stannit	Sn	1	50	
	Alkali stannat	Sn	0,5-1,5	60	70-95
Kobalt	Sülfat	Co	3-17	20-30	95-98
Krom	Kromikasit + Sülfat	Pb	10-30	40-50	12-20
Kurşun	Fluoroborat	Pb	0,5-2	20-30	93-20
	Perklorat	Pb	2-3	20-30	95
Nikel	Sülfat	Ni	0,5-2	20-30	94-98
	Çift sülfat	Ni	0,3-0,6	20-30	91-38
	Sülfat-klorür	Ni	1,5-5	50-50	94-98
Palladyum	Klorür	Pd	1		98-100
Platin	Fosfat	Pt	0,1	70	
Pirinç	Siyanür	Cu-Zn	0,2-0,3	32-45	80

BÖLÜM 3

KOROZYON

3.1 Korozyon Olayının Genel Tanımı ve Önemi

Korozyon, genel olarak maddelerin, özel olarak metal ve alaşımların çevrenin çeşitli etkileriyle kimyasal ve elektrokimyasal değişme ya da fiziksel aşınması olayıdır. Korozyon daha çok metallerin çevresiyle tepkimeye girerek metalik özelliklerini kaybetmesi olayını ifade etmek için kullanılmaktadır.

Korozyon ülke ekonomisi için çok önemlidir. Her yıl, yıllık çelik üretiminin dörtte biri kadar bir kayba sebep olmaktadır. Korozyon nedeniyle meydana gelen malzeme, enerji ve emek kaybının yıllık değeri ülkelerin gayri safi milli gelirlerinin yaklaşık % 5'i düzeyindedir. Kentlerin havası, yağmur suları (sülfürik asit ya da nitrik asit izleri) ve deniz suyu korozyonun başlıca etkenleridir.

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

- Difüzlenme: Elektrolit içerisindeki iyon ve moleküller elektrot yüzeyine doğru difüzlenir.
- Adsorplanma: Yüzeye kadar difüzlenmiş moleküller yüzeyde adsorbe olur.
- Reaksiyon Kademesi: Yüzeyde adsorbe olmuş moleküller elektrokimyasal tepkimeye uğrar.
- Desorplanma: Yüzeyde oluşan ürünler desorbe olur.
- Geriye Difüzlenme: Desorbe olmuş ürün molekülleri yüzeyden çözelti içine doğru difüzlenir. Korozyon ürünlerinin yüzeyden uzaklaşması korozyonun sürmesini sağlar. (Erbil,1985)

Metallerin çoğu doğada kimyasal bileşikler (oksit, sülfür) halinde kararlı bir şekilde bulunurlar; çevreleriyle herhangi bir reaksiyona girmezler. Büyük bir enerji harcanarak element haline indirgendiklerinde, yüksek bir enerji seviyesine sahip hale gelirler. Daha sonra enerji vererek (veya elektron vererek) daha kararlı oldukları eski düşük enerji konumlarını tekrar kazanmaya çalışırlar.

Doğa da metalik halde bulunan metaller (değerli metaller örneğin Ag, Au, Cu, Pt) bu eğilimi göstermezler. Bu nedenle bu metaller korozyona karşı dayanıklıdırlar.

3.2 Korozyon Mekanizmalarına Göre Korozyon Türleri

3.2.1 Fiziksel korozyon

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

3.2.2 Kimyasal korozyon

Metal malzemelerin direkt olarak ortamla reaksiyona girmesi sonucu oluşur. Atmosferik koşullarda en önemli korozif maddeler O_2, H_2S ve halojenler olduğundan genelde metal yüzeyinde korozyon ürünü olarak oksitler ve sülfürler oluşur.

Kimyasal korozyon yüksek sıcaklıklarda meydana geldiğinden yüksek sıcaklık korozyonu olarak da adlandırılmaktadır. Bu korozyon türüne örnek olarak, kazanların alevle ya da sıcak gazla temas ettiği bölgelerde meydana gelen korozyon verilebilir.

3.2.3 Elektrokimyasal korozyon

Sulu ortamda metal ve alaşımlarının bozulmaları ile meydana gelen korozyon türüdür. Elektrokimyasal korozyon mekanizmasında, elektron alışverişi ara yüzeyde meydana gelir. Bu mekanizmanın gerçekleşebilmesi için; anot ve katot bölgelerinin oluşması, aralarında potansiyel fark bulunan malzemelerin aynı ortamda olması ve elektron akışının sağlanabileceği bir elektrolit olması gereklidir.

Bir korozyon olayındaki anodik ve katodik reaksiyonlar, reraksiyon veren bölgeler arasındakiserbest enerji farkından yürür. Bu koşullar göz önüne alınırsa en korozif ortamın çeşitli maddeler içeren sulu ortamlar olduğu görülebilir. Sulu ortamlarda korozif etki gösteren belli başlı maddeler asit tuzları, amonyak, oksijen, dihidrojendisülfir, karbondioksit, asitler ve bazlar, oksitleyici maddeler, metal yüzeyinde birikinti oluşturan maddeler çözünmüş katılardır. Saf su korozif değildir ancak yukarıdaki maddelerden içerdiği zaman korozif özellik gösterir (Erbil, 1984).

Sulu çözeltilerde, elektrot yüzeyi ile elektrolit arasında reaksiyon sonucu, metal atomları iyon haline geçer ve metal iyonları elektrolit arasında reaksiyon sonucu, metal atomları iyon haline geçer ve metal iyonları elektrolite, açığa çıkan elektronlar ise metale yönlenir. Elektronlardan birinin yüzeyindeki metal atomları yükseltgenir diğerinde indirgenir sulu ortamlarda yürüyen reaksiyonları şöyle sıralayabiliriz (Can, 2006).

Anot reaksiyonu: $M \rightarrow M^{+n} + ne^{-}$ (1)

Bütün korozyon reaksiyonlarında anodik reaksiyon metalin kendi iyonlarına yükseltgenmesidir. Burada n, metalin kaybettiği elektron sayısını göstermektedir.

Bakırın yükseltgenme reaksiyonu şu şekilde gösterilmektedir:

$Cu \rightarrow Cu^{+2} + 2e^{-}$ (2)

Metalik reaksiyon da sıksık göz önüne alınan çeşitli katodik reaksiyonlar vardır. Katot reaksiyonu:

$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	Hidrojen çıkışı	(3)
$O_2 + 2H_2O \rightarrow 4OH^-$	Oksijen indirgenmesi (Nötr ortamda)	(4)
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	Oksijenin indirgenmesi (Asitli ortam)	(5)
$M^{+n} + ze^- \rightarrow M^{(n-z)+}$	Metal iyonunun indirgenmesi	(6)
$M^{+n} + ne^- \rightarrow M$	Metal ayrılması	(7)

Korozyonun görüldüğü bazı ortamlar ve durumlar çizelge de verildiği gibidir (Schweitzer, 1996).

Metallerin çoğu doğada kimyasal bileşikler (oksit, sülfür) halinde kararlı bir şekilde bulunurlar; çevreleriyle herhangi bir reaksiyona girmezler. Büyük bir enerji harcanarak element haline indirgendiklerinde, yüksek bir enerji seviyesine sahip hale gelirler. Daha sonra enerji vererek (veya elektron vererek) daha kararlı oldukları eski düşük enerji konumlarını tekrar kazanmaya çalışırlar.

Doğa da metalik halde bulunan metaller (değerli metaller örneğin Ag, Au, Cu, Pt) bu eğilimi göstermezler. Bu nedenle bu metaller korozyona karşı dayanıklıdırlar. Çizelge 3.1' de korozyonun görüldüğü bazı ortamlar verilmektedir.

Çizelge 3.1 Korozyonun görüldüğü bazı ortamlar

ORTAM							
Kalıntılar		SULU	SIVI	GAZ	OKSİJENLİ	Kuru Buhar	
Biyolojik Etmenler						Türler	NOx
Sulu buhar							SOx
Deniz suyu	Sular						COx
Kirli							O2, Hava
Temiz							Uçucu Organik Bileşikler
Yüksek saflıkta						Süreçler	Endüstriyel Isıtma
Asitler	Kimyasallar						Elektrik Üretimi
Alkaliler							Hava Boşluğu
Halojenler							Yanma
Organik					OKSİJENSİZ		Kükürt
İnorganik							Karbon
Yiyecek/ İlaç							Hidrojen
Kuru temizleme	Süreçler						H2S
Kağıt							NH3,N
Çevre kirliliği							Halojenler
Endüstriyel							Endüstriyel Isıtma
Erimiş tuzlar		SUSUZ					Metalin Kimyasal İşlenmesi
Sıvı metaller							Kimyasal Süreçler
İnorganik kimyasallar							Diğerleri
Organik kimyasallar							İnert Gazlar
Diğerleri							Vakum

3.3 Korozyon ve Elektrokimyasal Termodinamik

Bir kimyasal reaksiyonun kendiliğinden yürüyüp yürümeyeceği termodinamik yöntemlerle kesin olarak belirlenebilir. Termodinamik yasalarına göre bir kimyasal reaksiyon ancak serbest enerji değişimi ($\Delta G < 0$) olduğu zaman kendiliğinden yürüyebilir.

Serbest enerji kavramı termodinamiğin birinci ve ikinci kuramlarının aşağıda verilen ortak ifadesinden kolayca geliştirilebilir.

$$dG = VdP - SdT - \delta\omega' \tag{8}$$

Korozyon olayının oluşturduğu sabit basınç ve sıcaklık koşulu için bu ifade:

$$dG = -\delta\omega' \tag{9}$$

Şeklinde indirgenir. $\delta\omega'$ terimi, sistemin dış basınca karşı yaptığı işin dışındaki bütün enerji türlerini kapsar. Sulu çözeltilerdeki korozyon olayı, kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonlar üzerinden gerçekleştiği için korozyon olayını açıklamada kimyasal termodinamik yeterli olmaz ve elektrokimyasal termodinamikten yararlanılır. Elektrokimyasal dengelerde kullanılan basınç, p, ve derişimden, c, başka elektrot potansiyeli, e , de kullanılmaktadır. Elektrokimyasal sistemde ω', elektrokimyasal hücre tarafından yapılan elektrik işidir. Elektrokimyasal reaksiyon esnasında iletilen elektrik yükü miktarı, 1 gram elektron yükü ile (Faraday, F=96.494 kulon) hücrenin dış devresinden geçen gram elektronların sayısının (n) çarpımıdır. E potansiyel farkı ile çalışan bir hücrenin n gram elektronun iletimi esnasında yaptığı iş nFE'dir. Bu değeride ifadede yerine koyarsak:

$$\Delta G = -nFE \tag{10}$$

bulunur. Potansiyel farkı E, hücrenin elektromotor kuvveti (emk) olarak adlandırılır. Serbest enerji değişimi reaksiyon eğiliminin ölçüsüdür. Reaksiyonun oluşabilmesi için ΔG nin negatif olması gerekir. Reaksiyon eğilimi ΔG nin negatif değeri ile artar. Bu kurama göre korozyon eğilimi de E nin pozitif değeri ile artar.

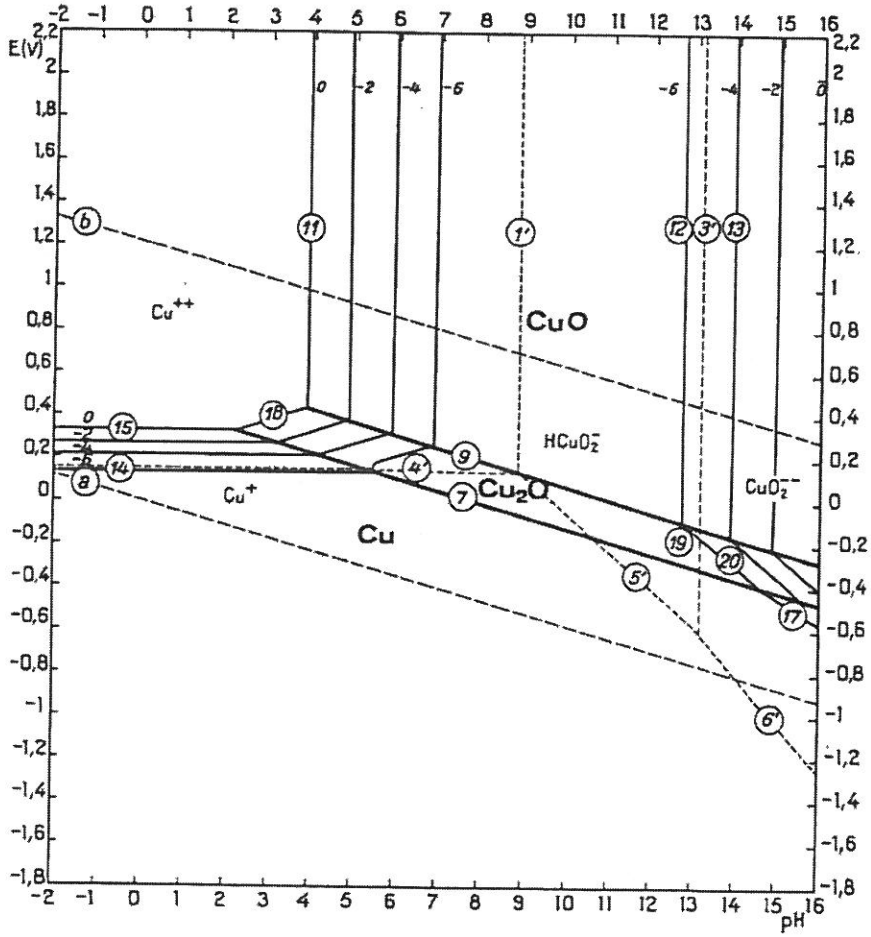
Metallerin elektronlarını verme eğilimi çözünme potansiyeli olarak ifade edilir. Bu potansiyelleri ölçmek için hidrojen elektrotu denilen bir karşıt elektrotuna ihtiyaç vardır. Bu elektrotun potansiyeli sıfır kabul edilir. Bir metalik çözünme potansiyeli, o metalin 25 ^{0}C'de 1 atmosfer basınçta 1 mol/L'lik çözeltisinin standart hidrojen elektrotuna karşı gösterdiği potansiyel fark olup volt cinsinden ölçülür. Böylece hidrojen elektrotuna karşı elektrot potansiyelleri ölçülerek metallerin elektrokimyasal serisi oluşturulmuştur. (Yalçın, 1995)

Çözünme potansiyeline göre korozyona uğraması gereken metalin hemen korozyona uğramadığı ve tersine korozyona uğramaması beklenen metalin korozyona uğradığı görülebilir. Korozyon olayları metallerin standart elektrot potansiyelleri dizisine göre beklediğimizden çok daha karışıktır. Bunun nedeni; bir metal korozyona uğradığında çok çeşitli reaksiyonlar bir arada oluşur. Böyle karmaşık olayları incelemek için en uygun yol grafiksel yöntemdir. Grafik yöntemiyle elektrokimyasal diyagramlar, elektrot potansiyeli ordinata, ortam pH'sı apsise alınarak gösterilir. Bu grafiklere Pourbaix ya da potansiyel- pH diyagramları denir.

Pourbaix'in geliştirdiği potansiyel – pH diyagramları, en genel anlamda metal, iyon ve oksitlerin termodinamik kararlılığa sahip oldukları alanları gösterirler. Pourbaix diyagramları, elektrokimyasal termodinamikten, metal bileşiklerin çözünürlüklerinden ve Nerst denklemlerinden yararlanılarak oluşturulmusştur. Başlıca kullanım alanları;

- Bir reaksiyonun kendiliğinden yürüyüp yürüyemeyeceğinin tahmini
- Korozyon sonucu oluşacak bileşiklerin tahmini
- Korozyon ortamında bulunan korozyon önleyici ya da hızını azaltıcı faktörlerin tahmin edilmesi olan Pourbaix diyagramları metalin durumunu ifade etmektedir.

Bir Pourbaix diyagramında üç farklı bölge bulunmaktadır. Pasifleşme, bağışıklık, aktif bölge; metalin pasifleşme bölgesinde bulunduğu durumda korozyon olasıdır ancak korozyon hızı çok küçük olduğundan dolayı metalin korozyona uğramadığı varsayılabilir. Metalin, bağışıklık bölgesinde olduğu saptanmışsa korozyon söz konusu değildir. Termodinamik hesaplamalar sonucu metalin aktif bölgede bulunması ise metalin hızla korozyona uğrayacağını ifade eder.



Şekil 3.1. 25 °C de bakır-su sistemi için potansiyel-pH denge diyagramı

Şekil 3.1' de 25 °C de bakır-su sistemi için Pourbaix tarafından oluşturulan potansiyel-pH denge diyagramı görülmektedir (Pourbaix, 1974). Bu şekilde bakırın farklı pH ve potansiyellerdeki oksit tabakası hakkında bilgi edinmek mümkündür (Pourbaix, 1974). Şekil 3.1'den de anlaşılacağı gibi bakır asidik ortamlarda çözeltiye geçerken, bazik ortamlarda yüzeyi oksit tabakası ile örtülmektedir. pH=4'te Cu elektrot 0,1 V'ta Cu^{+} ve pH = 2 de 0,3 V'ta Cu^{++} şeklinde çözeltiye geçmektedir. pH=9'da 0,15 V da ise elektrot yüzeyi oksitlerle örtülmeye başlamaktadır. Potansiyel artmasıyla Cu_2O, CuO oluşabilmektedir. Bazik bölgede oluşan $Cu(OH)_2$'ler çözeltide daha kararsız olup, CuO'e dönüşme eğilimleri oldukça yüksektir (Pourbaix. 1973).

3.4 Korozyon ve Elektrokimyasal Kinetik

Korozyonla ilgili en önemli sorun, bir korozyon olayında hangi tepkimelerin yürüdüğünün belirlenmesidir. Termodinamik ve elektrokimyasal termodinamikten yararlanarak söz konusu korozyon olayında hangi tepkimelerin yürüyebilecekleri belirlenebilir. Termodinamik korozyon hızıyla ilgili hiçbir bilgi vermez. Yalnızca tepkimenin yönünü belirler. Tepkime hızı çok küçükse korozyon olmaz. Korozyon hızı, elektrokimyasal kinetik ve bunlara dayanan akım-potansiyel eğrilerinden yararlanılarak belirlenebilir.

Anot reaksiyonu bakırın yükseltgenmesi, katot reaksiyonuda hidrojen çıkış reaksiyonu olan bir pil düşünülürse korozyon sırasında yürüyen reaksiyonlar:

Anodik reaksiyon : $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^{-}$ (11)

Katodik reaksiyon: $2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$ (12)

olacaktır. Böyle bir devreye direnç uygulanarak sistemden akım geçişi önlendiğinde ($i_a = i_c$) ölçülen potansiyel denge potansiyeli ya da bir başka deyişle pilin EMK dir.

$$E_d = e_{c,d} - e_{a,d} \tag{13}$$

Burada $e_{c,d}$ katodun denge potansiyeli, $e_{a,d}$ ise anodun denge potansiyelidir. Denge potansiyelinden yararlanılarak;

$$\Delta G = -nFE_d \tag{14}$$

Eşitliği ile pilin serbest enerji değişimi, dolayısıyla pil reaksiyonunun kendiliğinden yürüyüp yürümeyeceğini saptamak mümkündür.

Dış devredeki R direnci küçültülerek kendiliğinden yürüyen korozyon tepkimesinin olması sağlanabilir ve hız A ampermetresiyle ölçülebilir. Aynı zamanda her bir elektrot potansiyeli, uygun bir karşılaştırma elektroduna karşı Luggin kapileri yardımıyla V_1 ve V_2 yüksek dirençli voltmetreleriyle ölçülür. Devreden akım geçerken ölçülen bu potansiyeller, denge durumunda ölçülen potansiyel büyüklüklerinden farklıdır. Akım altında ölçülen bu potansiyeller, e_i, devreden geçen akıma, I, karşı çizgiye geçilerek akım-potansiyel eğrileri ya da daha doğru olarak akım- gerilim eğrileri elde edilir. Akım altındaki elektrodun potansiyelinin denge potansiyelinden sapmasına aşırı gerilim denir ve η ile gösterilir.

$$\eta = e_i - e_d \tag{15}$$

Bir pilin aşırı gerilimi söz konusu ise;

$$\eta = E_i - E_d \tag{16}$$

Akım altındaki bir elektrodun potansiyelinin, e_i, korozyon potansiyelinden, E_{kor}, sapmasına ise polarizasyon denir ve yine η ya da ε ile gösterilir (Eşitlik17).

$$\eta = e_i - E_{kor} \tag{17}$$

Polarizasyon aktivasyon ve konsantrasyon polarizasyonu olmak üzere iki çeşittir. Aktivasyon polarizasyonu, elektrotlarda yürüyen kimyasal reaksiyonların metal-elektrolit ara yüzeyinde engellenmesinden ileri gelen polarizasyondur. Korozyon hızının belirlenmesinde yalnızca aktivasyon polarizasyonu kullanılabilir.

Konsantrasyon polarizasyonu, elektrot çevresinde zamanla meydana gelen konsantrasyon değişimi sonucu ortaya çıkar. Hücreden belli miktarda bir akım geçtiğinde, elektrotlarda meydana gelen kimyasal reaksiyonlar sonucu bazı iyonlar harcanır ve elektrot çevresinde bu iyonların konsantrasyonu azalır. Bu durum elektrot potansiyelinin gittikçe artmasına neden olur. Harcanan iyonlar yerine elektrolit içinden yeni iyonların taşınması gerekir. İyon taşınması olayı ise difüzyon hızı ile sınırlıdır.

Bu iki polarizasyon çeşidinden başka, bir de direnç polarizasyonu vardır. Bu polarizasyon elektrik devresindeki dirençten kaynaklanır. Buna RI voltaj düşüşü de denir. Omik polarizasyon devreden geçen akım şiddeti ile doğru orantılıdır.

3.5 Korozyonun Sınıflandırılması

Çeşitli ortamlarda değişik etkilerle ve mekanizmalarla oluşan korozyon olayları birbirinden farklıdır. Başlıca korozyon tipleri 11 grup altında toplanabilir.

3.5.1 Üniform korozyon

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

3.5.2 Çukurcuk korozyon

Çukurcuk korozyonu daha çok pasifleşebilen metallerde ve halojen iyonu içeren ortamlarda ortaya çıkmaktadır. Korozyonun genellikle çok dar bölgelerde yoğunlaşması sonucunda, malzeme yüzeyinde çukurcuklar oluşur. Metal yüzeyinde oluşan çukurcukların morfolojisi metal veya alaşımın cinsine göre değişmektedir. Malzeme kaybı az, ancak tehlikeli bir korozyon türüdür. Çoğunlukla parça delindiğinde korozyon oluşumu fark edilir. Örnek olarak, kondenser borularında oluşan çukurcuk korozyonu verilebilir. Al alaşımları ve paslanmaz çeliklerde daha yaygın görülen çukurcuk korozyonunun oluşumunda metal yüzeyindeki süreksizlikler ve mekanik hasarlarda önemli rol oynar. Çukurcuk korozyonu özellikle NaCl, $CaCl_2$, $MgCl_2$, AlC_3 ve NaBr içeren ortamlarda, borularda ve tanklarda akış hızının azaldığı bölgelerde görülmektedir.

3.5.3 Seçici (Selektif) Korozyon

Bir alaşım içinde bulunan elementlerden birinin korozyona uğrayarak uzaklaşması sonucu oluşan korozyon olayıdır. Alaşımdaki belli bir metalin veya belirli bir fazın öncelikle çözünmesi sonucu ortaya çıkar. Bu tip korozyona en iyi örnek, pirinç alaşımı içinde bulunan çinkonun bakırdan önce korozyona uğramasıdır. Pirinç (Cu-Zn) malzemelerde, Zn miktarı % 15'i geçerse seçici korozyon meydana gelir. Korozyon sonucunda malzemenin dayanımı büyük oranda azalır. Korozyonun etkili olduğu

bölgelerde çekme dayanımının sıfıra indiği kabul edilir. Bu korozyonda parçada dayanım kaybı olmasına karşın parçanın dış görünüşünde renk değişimi dışında herhangi bir farklılık meydana gelmez. Seçici koroyon daha çok pirinç malzemelerde ve lamel grafitli dökme demirlerde görülmektedir. Çinkosuzlaşma veya dezinfikasyon sonucunda, boşluklu korozyon ürünü ile çevrili bakır kalır ve pirince özgü sarı renk yerini kızıla bırakır. Ferritik lamel grafitli dökme demirlerde, ferrit ile grafit arasında oluşan potansiyel farktan dolayı, ferrit anodik, grafit katodik davranak galvanik hücre oluştururlar. Sonuç olarak, süngerimsi yapıdan oluşan grafit iskelet açıkta kalır.

3.5.4 Aralık Korozyonu

Civata ve perçin gibi bağlantı elemanlarındaki çok dar bölgelere korozyon sıvısının girmesiyle aralık korozyonu oluşmaktadır. Aralık korozyonu durgun çözeltilerin varolduğu ortamlarda, örtülü yüzeyler altında ve aralıklarda meydana gelmektedir. Korozyonun oluşabilmesi için aralığın, korozyon çözeltisinin girebileceği kadar yeterli darlıkta olması gerekmektedir. Civata, perçin ve vidanın kullanıldığı yerlerde kaynaklı bağlantıların tercih edilmesi, aralık korozyonunu önleyebilecektir.

3.5.5 Tane içi korozyon

Genellikle yük altında çalışan parçalarda görülen tane içi korozyonda; tane içi anot, tane sınırı ise katot görevi üstlenmektedir.

3.5.6 Taneler arası korozyon

Tane sınırlarının amorf yapıda olması dolayısıyla tane sınırlarının potansiyel farkı tane içine göre daha büyük olduğundan, daha soy yapıda olan tane içi korunur ve tane sınırı korozyona uğrar. Östenitik paslanmaz çeliklerde görülen krom karbür çökelmesi bu korozyon türüne örnek olarak verilebilir.

3.5.7 Gerilmeli Korozyon

Özellikle gerilme altında çalışan ve mikro çatlak içeren parçalarda görülmektedir. Gerilmeli korozyon, gerilme ve korozyon etkisiyle metal malzemelerde meydana gelen bozunma, olarak tanımlanabilir. Bu korozyon tane sınırlarında çatlak oluşturarak, malzemelerin dayanımını azaltır. Bozunma parça yüzeyinde bulunan çatlaklarda veya gerilme yığılmasına yol açan diğer geometrik düzgünsüzlüklerde başlar. Gerilmeli korozyon, korozif ortamda bulunan korozyona duyarlı malzemelerde çekme gerilmesi etkisiyle çatlak oluşması ve ilerlemesi şeklinde meydana gelen bir olaydır.

NH_3, SO_2 içeren endüstriyel ortamlarda ve denizel ortamda çalışan malzemelerde sıklıkla görülen tehlikeli bir korozyon türüdür. Bu korozyonun önlenmesinde; gerilmenin azaltılması, ortamın saldırganlığının azaltılması ve malzeme seçimi gibi faktörler rol oynamaktadır.

3.5.8 Yorulmalı Korozyon

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

3.5.9 Erozyon Korozyonu

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

3.5.10 Kavitasyon korozyonu

Sıvı içinde malzeme yüzeyine yakın yerlerde oluşan korozyon türüdür. Akış esnasında bazı noktalardaki basınç değişimi nedeniyle su buharlaşarak kabarcıklar oluşturur. Bu buhar kabarcıkları, yüzeyin pürüzlü bir noktasına temas ettiğinde patlayarak, malzemede hasar oluşturur. Kavitasyonda hem ortam, hem de korozyona uğrayan malzeme hareketlidir. Özellikle su türbinleri, pompa kanatları ve gemi pervanelerinde görülür.

3.5.11 Hidrojen Kırılganlığı korozyonu

Daha çok hacim merkezli kübik kafes yapısına sahip olan metallerde meydana gelir. Özellikle, petrol ve kimya endüstrisinde sıklıkla görülmektedir. Katot reaksiyonu sonucu oluşan hidrojen, malzeme içerisinde basınç bölgeleri oluşturur. Oluşan bu basınç , iç gerilmelere ve çatlamalara yol açar. Genellikle kübik hacim merkezli yüksek dayanımlı malzemelerde görülür. Hidrojen atomlarının bir kısmı metal bünyesine girerek orada bulunan boşluklara yerleşir. Daha sonra bu hidrojen atomları da molekül haline dönüşerek büyük bir hacim artışına neden olur. Molekül halindeki hidrojenin artık difüzlenme özelliği yoktur. Metal içinde bulunan hidrojen molekülleri metal boşluklarında büyük bir basınç oluşturarak metalin çatlamasına neden olur. Kaynak işlemi sırasında oluşan yüksek sıcaklıkların etkisi ile malzeme yüzeyinde bulunan, nemli elektrotta bulunan veya kaynak atmosferinde bulunan hidrojen atomlarının metale absorbe olması olarak düşünebiliriz. Özellikle kaynak işlemlerinde hidrojen absorbsiyonu pek çok kaynak hatasının en önemli sebebi olarak gösterilir (Eker, 2010).

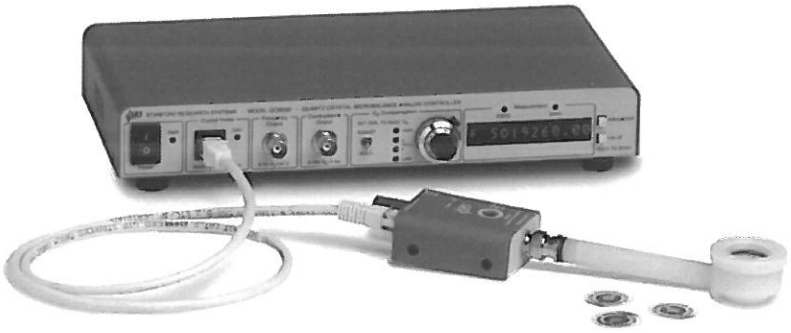
3.6 Korozyon Hızının Ölçülmesi

3.6.1 Kütle azalması yöntemi

Bir malzemenin korozyona karsı direncini belirtmek için, korozyon ortamına bırakılmış bir maddenin kütle azalması gram ya da miligram ve yüzde kütle değişimi

olarak verilebilir. Ama bu oldukça az uygulanan bir yoldur, bu her iki yolda kütle azalması, malzemenin korozyon ortamında kalmasına bağlıdır. Ayrıca korozyona uğrayan malzemenin biçimi de korozyon hızına etkir. Örneğin aynı kütlede bir küre ve ince bir levha halinde olan aynı metali aynı korozyon ortamına aynı süre bırakırsak, hem kütle azalması ve hem de kütle değişiminin levha halindeki örnekte daha büyük olduğunu görürüz, çünkü korozyon ortamına birim hacimde daha büyük bir yüzey göstermiştir. Buna göre korozyon hızı anlatımında belirsizlik ve yanlış anlaşılma nedeniyle bu her iki anlatım yolundan kaçınılmalıdır.

3.6.2 Elektrokimyasal kuvartz kristal mikro terazi (EQCM) yöntemi



Şekil 3.2 EQCM cihazı

EQCM ultra duyarlı kütle ölçümleri yeteneğine sahip ses dalgası mikro sensörlerinin bir çesitidir. Elektrot-elektrolit ara yüzeylerindeki değişimleri incelemek amacıyla kullanılan yeni yöntemlerden biridir. Bu yöntemde kullanılan kuartz kristal, aralarında alternatif elektrik alanı üreten iki metal elektrot arasına sıkıştırılarak hazırlanmıştır. Metallerin rezonant frekansı kristalde titreşim hareketine neden olmaktadır. Bu rezonant frekans kristaldeki kütle değişimine duyarlıdır bu sayede kristaldeki kütle değişimi belirlenebilmektedir. Kuartz kristaldeki titreşim frekansının

değişiminin ölçülmesine dayanan bu yöntemde (Eşitlik 18) Sauerbrey eşitliğinden yararlanarak kristal yüzeyindeki kütle değişimi hesaplanabilir (Sauerbrey at al., 1959)

$$\Delta f = -C_f \Delta m \tag{18}$$

Burada Δf gözlenen frekans değişimini(Hz), Δm birim alandaki kütle değişimini (g/cm^2), C_f ise EQCM elektrodun duyarlık sabitidir;

$$C_f = \frac{2nf_0^2}{(\mu_{quartz}\rho_{quartz})^{\frac{1}{2}}} \tag{19}$$

n; kristal harmonik sayısı, f_o; kristalin temel haldeki frekansı, μ_{quartz}; kristalin kesme modülü (2.947 x 10^{11} g/cm.s), ρ_{quartz} ; kristal yoğunluğu (2.648 g/cm^3)'dur. Oda sıcaklığında C_f değeri 5MHz AT-cut kuartz kristal için 56.6 Hz.μg^{-1}.cm^2'dir (Qwen et al., 2007).

EQCM elektrokimyasal birikme, yüzey temizleme, elektrosorpsiyon, iyon değişimi, piller, elektropolimerizasyon ve korozyon gibi süreçlerde kütle belirlenmesinde kullanılmaktadır. . EQCM deneylerinde potansiyel, akım, çalışılan elektrodun yükü ve frekans değişimi gibi farklı parametreler eş zamanlı ölçülebilir. EQCM cihazının uygulamalarını sıralayacak olursak ;

- •Elektroakif polimerler
- •Li+ intercalation
- •İyon ve çözücü geçişi
- •Korozyon çalışmaları
- •Kaplama çalışmaları
- •Underpotential biriktirme
- •Antikor-antijen etkileşimleri
- •Sürfaktan adsorpsiyonu

•Polimer adsorpsiyonu/desorpsiyonu

•Kendiliğinden yüzeyde oluşan tek tabakalar

•Nanopartikül adsorpsiyonu

•Yüzey kaplamaları şeklindedir.

3.6.3 Galvanostatik yöntem

Polarizasyon eğrilerinin elde edilmesinde yakın zamana kadar galvanostik yöntem uygulanmaktaydı. Bu yönteme 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 voltmetreyle ölçülür

3.6.4 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi hücre içinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonların kinetiği ve mekanizması hakkında bilgi verir (Lorenz ve Mansfeld, 1981; Uhlig ve Revie, 2008). Elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemi ile korozyon, yarı iletkenler, piller, elektrolizli kaplama ve elektroorganik sentezler çalışılabilir. EIS ölçümleri, elektrot kapasitansı ve yük transfer kinetiği hakkında bilgi verir.

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 kapasitörler ve indüktörler olup, akımın akmasını engellerler. Empedans karmaşık sayı ile ifade edilir. Direnç karmaşık sayının reel (gerçek) kısmını, kapasitans ve indüktans ise birlikte imajiner (hayali) kısmını oluşturur (Bard ve Faulkner, 2001; Perez, 2004).

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. Eşitlik 20 ve Eşitlik 21' de verilmiştir (Bard ve Faulkner, 2001).

$$X_C = \frac{1}{\omega C} \tag{20}$$

$$X_L = \omega C \tag{21}$$

$$\omega = 2\pi f \tag{22}$$

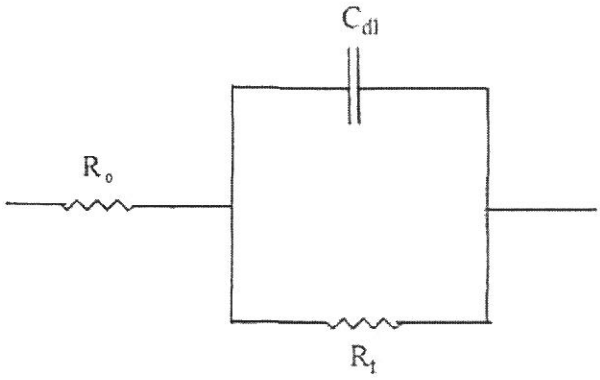
$$Z = R + jX \tag{23}$$

Burada C; kapasitans, f; frekans, ω; açısal frekans, Z; empedans ve R dirençtir.

Elektrokimyasal reaksiyon elektrot/elektrolit arayüzeyinde meydana gelir. Empedans ölçümlerinde, elektrokimyasal reaksiyon rezistans ve kapasitörün spesifik bileşimini içeren bir elektronik devreye benzetilir. Bir ya da daha fazla eşdeğer devreyle elektrokimyasal sistem arasında ilişki kurarak empedans eğrileri elde edilir (Perez, 2004).

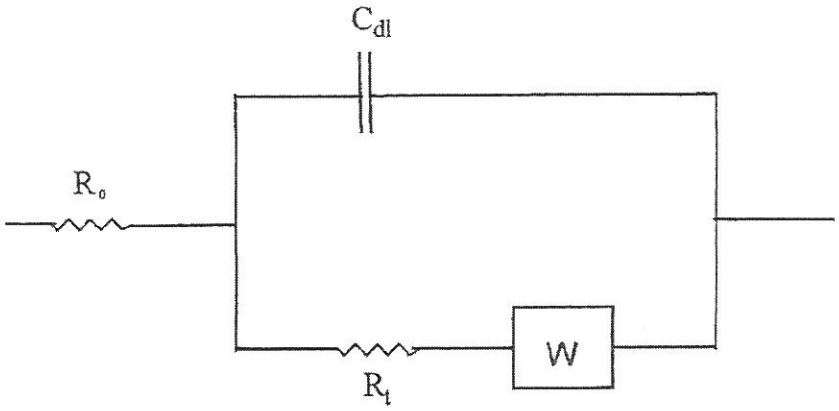
Şekil 3.4'de basit Randles devresi görülmektedir. Seri direnç R_0 (ohmik direnç) elektrolit direncini temsil eder. Paralel direnç R_t ile gösterilir. R_t yük transfer direncidir ve korozyon reaksiyon derecesini belirler. C_{dl} çift tabaka kapasitansı olup, elektrot/elektrolit arayüzeyinde (çift tabakada) bulunur (Bard ve Faulkner, 2001; Uhlig ve Revie, 2008).

Yüksek frekanslarda kapasitans (C_{dl}), elektrokimyasal sistemin direncini seri dirence (R_0) yöneltir. Frekans azaldıkça kapasitans iletimi azalır ve R_t'nin yanıtı artar. Frekans değeri sıfıra yaklaştığında kapasitör iletimi durur ve hücrenin empedansı R_t ve R_0'dan ölçülür.



Şekil 3.3 Randles devresi

Konsantrasyon polarizasyonu korozyon hızını belirleyebilir. Böyle durumları açıklayabilmek için Şekil 3.3'teki gibi gösterilen yukarıdaki Randles devresindeki Rt'ye seri bağlı, Warburg empedansı (W) eklenir (Uhlig ve Revie, 2008). Warburg empedansı olayın konsantrasyon ve difüzyonla ilgili kısmını açıklar (Perez, 2004).



Şekil 3.4 Warburg empedans bileşenleri içeren eşdeğer devre

Eklenen element Warburg empedanstan bulunur. Bu empedans frekansın kareköküyle orantılıdır ($1/(\omega)^{1/2}$). Bu oran yüksek ve düşük frekanslarda geçerlidir. Difüzyon ise sadece düşük frekanslarda bu orantıya uyar. Difüzyon tabaka etkisi düşük frekanslarda eksenin gerçek bölümünde empedansın bükülmesine sebep olur. Böylece Nyquist eğrisi çift yarım daireden meydana gelir (Perez, 2004).

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi yönteminde elektrokimyasal bir hücre elektronik bir devreyi temsil eder. Elektronik devre eşdeğer devre olarak da bilinir. Doğru akım (dc) teorisinde direnç, ohm kanunu ile tanımlanır. Dc teorisi Eşitlik 23 daki gibi verilir (Bard ve Faulkner, 2001, Perez, 2004).

$$E = I \times R \tag{24}$$

Burada E; potansiyel, I; akım ve R; dirençtir. Dc potansiyeli E, bir elektronik devreye uygulanabilir. Son akım ölçülür ve direnç hesaplanır. Potansiyelin birimi volt (V), I ile gösterilen akımın birimi amper (A), ve R ile gösterilen direncin birimi ise ohm (Ω) dur.

Alternatif akım (ac) teorisinde ise Eşitlik 25 kullanılır. (Bard ve Faulkner, 2001; Perez, 2004; Uhlig ve Revie, 2008).

$$E = I \times Z \tag{25}$$

Burada E; potansiyel, I; akım ve Z; empedanstır. Alternatif akımda akım ve potansiyel dalgalı biçimde olan birer genliktir. Sinüs akım dalgası Eşitlik 26 ile tanımlanır (Perez, 2004).

$$I = A \times \sin(\omega t + \phi) \tag{26}$$

Burada I; akım, ω; açısal frekans, A; maksimum akım şiddeti ve Φ; değişen fazdır.

Vektör analizi, genlik ve fazın dalgalı formunu tanımlamaya yardımcı olduğu için kullanışlı bir metottur. Akım dalgalı form vektörü üç farklı yolla gösterilir. Birinci gösterimde vektörün bittiği noktada x ve y koordinatlarının değeri verilir. İkinci yaklaşımda vektör kesinlikle bir açı (θ) ve | I | büyüklüğüyle belirtilir. Üçüncü yaklaşımda ise açılar gerçek I' ve hayali I" ile belirtilir. I" koordinat değeri j ile çarpılır (Uhlig ve Revie, 2008). Eşitlikler 26 ve Eşitlik 27'de verilmiştir.

$$I_{toplam} = I' + I'' j \tag{27}$$

Benzer şekilde AC gerilim vektörü eşitlik 27 gibi gösterilir;

$$E_{toplam} = E' + E'' j \tag{28}$$

AC empedansın gösterimi ise Eşitlik 28 gibidir (Bard ve Faulkner, 2001).

$$Z_{toplam} = Z' + Z'' j \tag{29}$$

Bir elektrokimyasal sistem bir eşdeğer elektriksel devrenin terimleriyle gösterilebilir. Bu sistemde R_0 (R_s) kararsız (dengesiz) direnç, çalışma elektrotu ve referans elektrot arasındaki dirençtir. R_p (R_t) ise elektrot/elektrolit ara yüzeyindeki polarizasyon direncidir (Uhlig ve Revie, 2008).

Kapasitans ölçümleri, adsorpsiyon ve desorpsiyon reaksiyonları ile oluşan elektrot yüzeyindeki film ve organik kaplama hakkında bilgi verir.

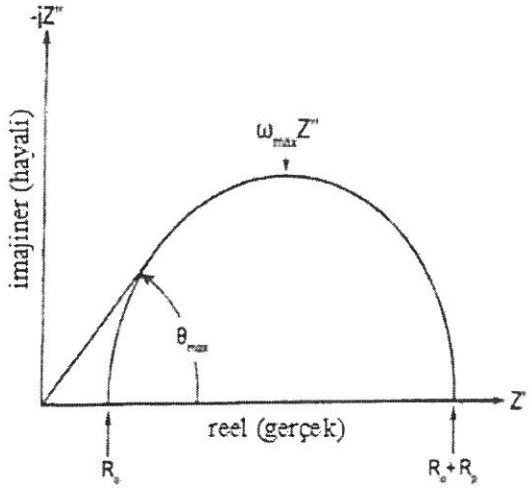
Difüzyon kontrollü elektrokimyasal reaksiyonlar polarizasyon direncinden çok yük transfer direncine bağlıdır. AC empedans ölçümlerinin amacı elektrokimyasal sistemi doğrulamak, elektrokimyasal sisteme uygun eşdeğer devre modelini kurmaktır. Bu sistem için karakteristik frekans 0,001–10000 Hz aralığındadır.

Ac empedans ölçümlerinin deneysel verileri çeşitli frekanslardadır. E' ve E'' gerçek ve hayali gerilimin bileşenleri ve I' ve I'' gerçek ve hayali akımın bileşenleri olarak gösterilir. Gerçek empedans Z' (Z_r) ve hayali empedans Z'' (Z_{im}) olarak gösterilir.

Verilerden uygulanan her frekans için değişen faz ve toplam empedans hesaplanabilir. Sadece elde edilen eğrinin biçimine bakarak kimyasal sistemin doğru davranışı bulunabilir. Nyquist eğrisinde Zr' ye karşı Zim çizilir. Bu grafik bir devreye uygun gelmektedir. Bu eğriden 30 ve 31 Eşitlikleri kullanılarak R_0, R_p ve C_{dl} hesaplanabilir (Bard ve Faulkner, 2001).

$$\omega_{\theta max} = \frac{1}{CR_P\left[\left(1+R_P\right)/R_0\right]^{1/2}} \tag{30}$$

$$\omega_{\theta max} = 2\pi f \theta \max \tag{31}$$



Şekil 3.5 Nyquist Eğrisi

Nyquist eğrisinin genel şekli de Şekil 3.5'de gösterildiği gibidir. Buna göre C_{dl} ve R_p arasındaki bağıntı Eşitlik 32' deki gibidir (Perez, 2004).

$$\omega_{\theta \max} = \frac{1}{R_p C_{dl}} \tag{32}$$

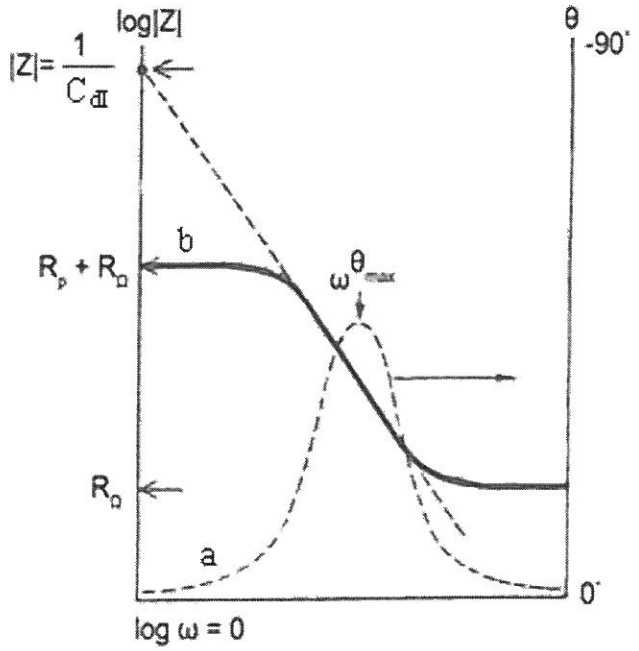
Eşitlik 30 ve 31 birleştirilirse;

$$2\pi f_{\theta \max} = \frac{1}{R_p C_{dl}} \tag{33}$$

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f_{\theta \max} R_P} \tag{34}$$

olarak bulunur.

Şekil 3.6 'da örnek bir Bode grafiği verilmiştir. Bode grafiğinin Nyquist eğrisinden bazı üstün tarafları vardır. Bode grafiğinde frekansın logaritması kullanılır. Grafik çok geniş frekans aralığında verilir. Bode grafiğinde frekans logaritmik olarak apsisde (x ekseninde) verilir. Böylece geniş empedans alanı bu apsise yerleştirilir. Bu durum Bode grafiğinin bir avantajıdır. Empedans kuvvetle frekansa bağlıdır.



Şekil 3.6 Bode Grafiği

Şekil 3.6'da gösterilen Bode grafiğindeki log |Z| ve log ω eğrileri R_p ve R_0 değerleridir. Yüksek frekanslarda, ohmik direnç empedansdan üstündür ve log (R_0) yüksek frekanstaki yatay eğriden okunur. Düşük frekanslarda, polarizasyon direnci log(R_0 + R_p)'yi verir. Bu değer düşük frekanstaki yatay yaydan (b yayı) okunabilir (Uhlig ve Revie, 2008).

3.7 Korozyon Kaybı ve Korozyon Hızının Belirlenmesinde Kullanılan Birimler

Korozyon kaybı birim alana düşen metal miktarı, doğrusal korozyon hızı birim süreye uyarlı yüzeyden taşınan tabaka kalınlığı, korozyon dayancı (ömür) ise birim tabaka kalınlığına uyarlı süre olarak tanımlanır. Korozyon hızı ile doğrusal korozyon hızı birimleri arasında çeviri yapabilmek için korozyona uğrayan metalin özgül ağırlığını bilmek gerekir. Çizelge 3.2' de korozyon hızını tanımlayan birimler gösterilmektedir.

Çizelge 3.2 Korozyon hızını tanımlayan birimler

Tanım	Metrik (A)	Anglo Sakson (B)	Birimler arası çeviri faktörü f = A/B
Korozyon kaybı	$g . m^{-2}$	$mg . dm^{-2}$= mdd	0,1
Korozyon hızı	$g . m^{-2} d^{-1}$	$md . d^{-1}$ =mdd	0,1
		$mg . cm^{-2} . h^{-1}$	240
		$g . m^{-2} . h^{-1}$	24
Doğrusal korozyon hızı	$mm . yıl^{-1}$	$in . y^{-1}$=ipy	25,4
Korozyon dayancı	$yıl . mm^{-1}$	$y . in^{-1}$	0,039

3.8 Korozyona Karşı Koruma Yöntemleri

Korozyonun önlenmesi çalışmalarında, koruma için hangi tekniğin nasıl uygulanacağı belirlenirken korozyonun doğası, sistemin özellikleri ve çevre koşulları dikkate alınır. Uygulanan teknikler, ortam koşullarının değiştirilmesi, birtakım yüzey işlemleri ile metalik malzemenin korozif ortamla temasının önlenmesi, malzemeyi kendisinden daha aktif bir metal ile galvanik olarak eşleme ya da dışarıdan bir güç

kaynağı yardımıyla potansiyel uygulayarak malzemenin daha soy hale getirilmesi işlemlerinden biri veya bir kaçının aynı anda uygulanmasıdır (Erbil,1984; Üneri, 1998).

Belli bir ortam içinde bulunan bir metalik yapının korozyonunu önlemek veya korozyon hızını azaltmak üzere alınacak önlemleri üç ana grup altında toplayabiliriz.

- Elektrokimyasal yöntemleri:

a) Katodik koruma

b) Anodik koruma

- Kimyasal yöntemler:

a) İnhibitör kullanımı

b) Çevrenin kimyasal bileşiminin değiştirilmesi (örneğin, su arıtılması, hava rutubetinin giderilmesi)

- Kaplamalar

3.8.1 Elektrokimyasal yöntemler

3.8.1.1 Katodik koruma

Katodik koruma sistemlerinin tatbiki için bir elektrolit ortama ihtiyaç duyulmaktadır. Bu da katodik korumanın atmosfer ortamında uygulamasını mümkün kılmamaktadır. Katodik koruma özellikle boru hatları, bina çelik donatıları, deniz içi yapılar, gemiler ve depolama tanklarında uygulanmaktadır. Katodik koruma iki yolla uygulanabilir:

• Dıştan akım uygulanarak: Bir elektroliz devresinde, korunacak metal katot, daha dayanıklı bir metal ise anot olarak seçilir. Bir miktar akım uygulanarak potansiyelin koruma potansiyeline gelmesi sağlanır.

• Kurban anot kullanımı: Dış enerji kaynağı kullanılmadan, korunacak metalden daha aktif bir başka metal, metale bağlanır. Aktif metal, anot görevini üstlenir. Diğer metal katot olarak davranıp korozyona karşı korunmuş olur.

3.8.1.2 Anodik koruma

Elektrokimyasal ya da aktif koruma yöntemlerinden biri olan anodik koruma katodik korumaya kıyasla daha yenidir. Anodik koruma tekniği, elektrot kinetiği ilkeleri kullanılarak gelistirilmiştir ve elektrokimyasal kinetik kuramları ve akım potansiyel eğrileri verilmeksizin bu tekniği açıklamak çok güçtür. Bir metale anodik akım uygulanırsa metalin çözünme hızı artar.

Bir metali anodik olarak korumak ancak potansiyostat kullanarak olanaklıdır. Potansiyostatlar bir yandan elektroliz devresine akım veren bir elektrik kaynağı, diger yandan elektroliz hücresinde bir metalin potansiyelini önceden saptanan belirli değerlerde tutmak için gereken akım şiddetini ayarlamak üzere akım kaynağını düzenleyici bir organdan oluşurlar (Üneri, 2000).

3.8.2 Kimyasal yöntemler

3.8.2.1 İnhibitörler

Ortama az miktarda katıldığında korozyon hızını azaltan maddelere korozyon inhibitörü denir. Korozyona karşı dayanıklı fakat pahalı olan malzeme kullanmak yerine bazı durumlarda ortama inhibitör katılarak daha ucuz malzemelerin kullanılması yoluna gidilir. İnhibitör kullanımı çukur tipi korozyona karşı en ekonomik çözüm yoludur.

İnhibitörlerin korozyon hızını azaltıcı etkileri çeşitli şekillerde gerçekleşir. Bazı inhibitörler metal yüzeyinde ince bir film oluşturarak, metal ile çevresi arasındaki

reaksiyon hızını yavaşlatırlar. Bazı halde ortamda bulunan korozyon yapıcı bileşenin, örneğin oksijenin inhibitör tarafından kimyasal olarak bağlanması ile korozyon önlenebilir. Etkileme şekline göre inhibitörler, anodik inhibitör veya katodik inhibitör olarak ikiye ayrılır. Ancak korozyonu önleme mekanizmaları göz önüne alınarak inhibitörleri beş ayrı grup altında toplamak mümkündür. Çizelge 3.3'de inhibitör tipleri ve bunların etkime mekanizmaları verilmektedir.

Çizelge 3.3 İnhibitör çeşitleri

İnhibitör tipi	**Örnekler**	**Etkime mekanizması**
Anodik İnhibitörler	Kromat, Nitrit	Oksitlenme yoluyla pasifleştirir. Eğer gerekli olandan daha az inhibitör kullanılırsa, çukur tipi korozyon oluşur.
Anodik İnhibitörler	Fosfat Molibdat	Metal ile birleşerek yüzeyde pasif film oluşturur. Eğer gereğinden daha az inhibitör kullanılırsa, çukur tipi korozyon oluşur.
Katodik İnhibitörler	Karbonatlar Çinko sülfat	Karbonatlar kalsiyum ile $CaCO_3$, çinko sülfat ise, $Zn(OH)_2$ çökeleği oluşturur. Bu inhibitörler ile yalnız katodik reaksiyonlar yavaşlatılabilir.
Oksijen bağlayıcılar	Sülfit	Elektrolit içinde bulun çözünmüş oksijeni bağlıyarak katodik reaksiyonu yavaşlatırlar.
Film oluşturanlar	Aminler Hidrazin İmidazolinler Asetil alkoller	Bu organik bileşikler metal yüzeyinde adsorbe edilerek hem anodik hem de katodik reaksiyonu yavaşlatırlar.
Gaz İnhibitörler	Siklohekseilamin Morfolin	Nitrit iyonu benzer şekilde pasifleşmeye neden olurlar. Morfolin ise nötralize etmek amacıyla kullanılır.

3.9 Kaplamalar

Metalik ve inorganik maddelerin oldukça ince bir kaplaması metal ve onun çevresi arasında yeterli bir engel sağlar (çinko gibi kurban edilen kaplama dışında). Metallik kaplamanın başlıca görevi etkin bir engel sağlamaktır. Metal kaplama elektrolit olarak, alev püskürtme, giydirme, sıcak daldırma ve buhar çöktürme yoluyla yapılır. İnorganik kaplama püskürtme, difüzyon ya da kimyasal dönüşüm yoluyla oluşturulur. Gözeneklilik ya da diğer kusurlar metal çifti etkisi nedeniyle hızlı yerel korozyonlara neden olur.

3.9.1 Metalik kaplamalar

3.9.1.1 Elektrolizle kaplama

Kaplama için korunacak metal katot olarak asılır, uygun bir elektrot yardımıyla doğru akım kaynağına bağlanır. Kaplamanın niteliği, sıcaklık, akım yoğunluğu, süre ve elektroliz banyosunun bileşimini de içine alan çeşitli etkenlere bağlıdır. Bu değişkenler kaplamanın kalın ya da ince, parlak ya da donuk, yumuşak ya da sert, kırılır ya da gerilebilir olmasını sağlayacak biçimde ayarlanabilir. Sert kaplama erezyon korozyonuna karşı savaşmak için kullanılır.

3.9.1.2 Kaplanacak metalden daha soy bir metal ile kaplama

Karbon çeliğinden daha soy metallik kaplamalar örneğin Cu, Ni, Cr, Pb, Sn ve Ag dür. Yumuşak su içinde alüminyum bile çelikten daha soydur. 60 ^{0}C'nin üzerinde çinko-çinko oksit elektrotu oluşmasıyla ilgili olarak çinko da çelikten soy olur.

Kaplanacak metalden daha soy bir metalle kaplamada kaplama çok sıkı olmalıdır. Eğer gözenekler ya da çizikler olursa tehlikeli küçük anot- büyük katot çifti oluşur ve

çukurcuk korozyonu olur. Kaplanacak metalden daha soy metalle kaplamaya katodik kaplama da denir.

3.9.2 İnorganik kaplamalar

Emaye, cam yapıcı, eritici, dayanç sağlayıcı, donuklaştırıcı ve renk verici özdeklerden oluşan camsı kaplamadır. Emaye, boyalarla karıştırmamak için camsı emaye de denir. Cam yapıcı maddeler başlıca kum (SiO_2) ve boraks ($Na_2B_4O_7$), eritici olarak potasyum oksit ve sodyum oksit içerir. Daha iyi bir kimyasal dayanç elde etmek için dayanç sağlayan kalsiyum oksit ve alüminyum oksit kullanılır. Donukluk verici olarak camda erimeyen titan dioksit ve zirkonyum dioksit kullanılır. Renk vericiler renkli oksitlerdir.

3.9.3 Organik kaplamalar

Bu tip kaplama metal ve ortamı arasında oldukça ince bir koruyucudur. Boya, vernik, lak ve benzer kaplamalar kuşkusuz büyük yapılardaki bir çok metalleri korozyona karşı diğer yöntemlerden daha iyi korur.

3.9.4 Yüzey filmleri

Yüzey filmleri, film molekülleri arasındaki yan adezyon yani moleküller arası çekim kuvvetlerinin derecesine göre sınıflandırılır. Yüzey filminin hangi halde olacağı, yüzey filmindeki her molekül üzerine etki eden üç esas tipte kuvvet arasındaki farklı dengelerle ilgilidir.

Bu üç etkin kuvvet şunlardır:

- Termal hareketin kinetik enerjisi
- Yüzey filmin molekülleriyle, alt sıvı molekülleri arasındaki çekme kuvveti

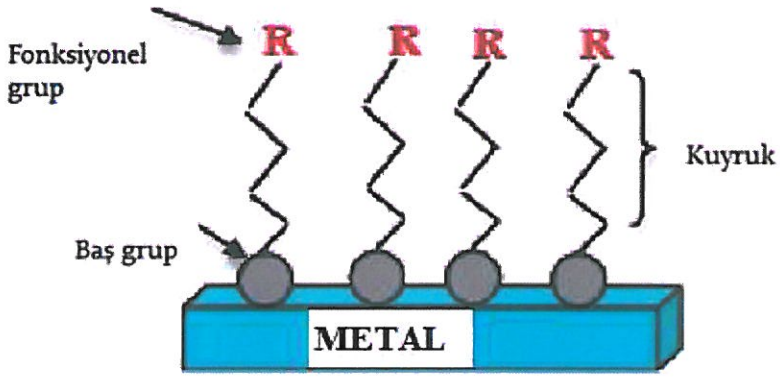
- Yana doğru adezyon kuvvetleri

Kısaca; bu kuvvetlerin hangisinin etkin olduğu, derecesi, aralarındaki ilişki, yayılmanın meydana gelip gelmeyeceğini, yayılma olursa da hangi tip filmin oluşacağını saptamaktadır.

3.9.4.1 SAM; Kendiliğinden yüzeyde oluşan tek tabakalar

Kendiliğinden oluşan tek tabakalar (SAMs, self assemble monolayer) yüzey aktif maddelerin kendiliğinden yüzeylerde bir monomoleküler tabaka olarak adsorplanmaları sonucu oluşur. Bir kemisorpsiyon süreciyle kendiliğinden oluşan yüzey filmleri hidrofobik ultra ince kaplamalardır. Bir reaktif molekül içeren çözelti içerisine uygun yüzeyin daldırılmasıyla oluşur. (Biddle, 2001)

SAM yüzeyle kemisorpsiyon yapan aktif baş grup, oluşan filmdeki boş yüzeyle etkileşen fonksiyonel grubu ve baş grup ile kuyruk grubunu bağlayan kuyruk grubunun oluşturduğu çok sayıda molekülden oluşmaktadır. (Hoque et all., 2009) (Şekil 3.7).



Şekil 3.7 Fonksiyonel grupların yüzeye tutunması

Baş grup türünün seçimi SAM uygulamalarına bağlıdır. Substratla reaksiyonuna bağlı olarak baş gruplar seçilmektedir. Genellikle baş gruplara ıslatma ve ara yüzey özelliklerini değiştirmek için $-COOH$, $-NH_3$, $-OH$ grupları gibi fonksiyonel grupları bulunduran alkil zincirleri bağlıdır. Substratlar silikon ve metaller gibi düzlemsel yüzeyler veya nano partiküller gibi eğri yüzeyler de olabilmektedir (Nırmalya et al., 2001). Yüzey filmi oluşumunda substratın doğası ve yüzey pürüzlülüğü, kullanılan çözücü, adsorbanın doğası, sıcaklık ve adsorbant konsantrasyonu gibi faktörler etkilidir.

Yüzey filmleri, Au, Ag, Cu, Hg, Fe üzerine alkantiyoller, Pt üzerine alkoller ve aminler, silika üzerine triklorosilanlar, Al_2O_3 üzerine karboksilik asitler, ZnO, Ti, Al üzerine fosfonik asit gibi çeşitli substratlar üzerinde hazırlanabilir (Schwartz, 2001).

Tiyolatların yüzey filmleri oluşumda çeşitli çözücüler kullanılabilmesine rağmen genellikle etonol çözeltisi kullanılır. Yüzey filmi tiyolat içeren etanol çözeltisine substratların daldırılması sonucunda adsorpsiyon ile üretilir. Birkaç dakika da adsorpsiyon gerçekleşse de yüzey filminin oluşması genellikle 12-72 saat arasında oda sıcaklığında bırakılarak sağlanır. SAM oluşumu iki aşamada meydana gelmektedir.

- Adsorpsiyon aşamasıdır ve hızlı gerçekleşir.
- Yüzey filminin düzenlenerek oluşması aşamasıdır ve yavaş gerçekleşmektedir.

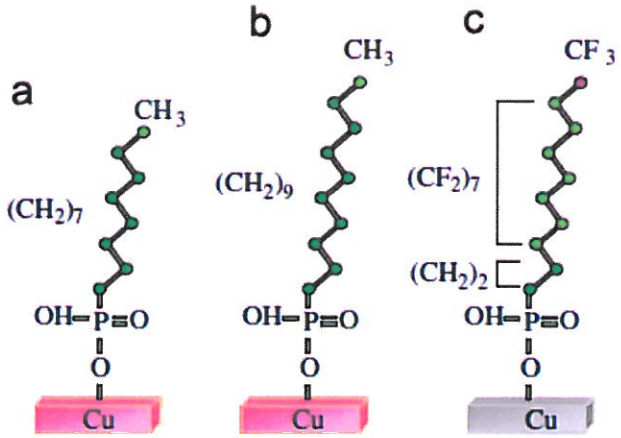
SAM oluşumunun amacı hava, sıvı veya vakumlu ortamlarda kararlı olabilen dayanıklı yüzey kaplamaları üretmektir ve bunu kolayca metal yüzeyine moleküllerin kemisorpsiyonuyla sağlamaktır. Metal substratlar için kullanılan yüzey filmleri buhar biriktirme teknikleri elektrokimyasal yolla biriktirme ve kendiliğinden biriktirme yollarıyla üretilmektedir (Schreiber F.,2000).

Genellikle amfifil hidrokarbon moleküllerden meydana gelen SAM'ler metal yüzeyler de korozyon direncini artırdığından, metal yüzeyinde elektrolit ve nem gibi korozyon yayılmasını hızlandıran ortamlarda bir bariyer gibi davranması beklenir.

Yağ asitleri karboksilik uç gruplarla metal yüzeyleriyle elektrostatik etkileşimlerinden, alkil tiyolleri çelik yüzeylerde demir sülfür bağıyla bağlanması ve

alkil silanlar metal ve metal oksit yüzeyleriyle etkileşime girerek yüzey filmi oluşturduğundan metal yüzeyleri çok fazla hidrofobik olur. Hidrofobik yüzeyler de korozyon direncinin arttığı belirlenmiştir. Son zamanlarda bu konu üzerine çalışılan molkeüller arasında fosfonik asit tek tabakalarının en iyi koruma sağlandığı bulunmuştur. Oksitlenen bakır yüzeyinde fosfanatların kemisorpsiyonuyla SAM oluşur. Oksit tabakalarında hidroksit oluşmasıyla reaksiyon koşullarında fosfonik asit ile bakır hidroksit yüzeyinin etkileşmesiyle bakır fosfanat ve su meydana gelir (Eşitlik 35 ve Şekil 3.8). Fosfonatların tabaka oluşumu ve adsorpsiyonu benzerdir (Wang et al., 2005).

$$R - PO\text{-}(OH)_2 + Cu\text{-}OH \rightarrow R - OH - OP - O\text{-}Cu + H_2O \qquad (35)$$



Şekil 3.8 Bakır yüzeyinde a) n-oksilfosfonik asit b) n-desilfosfonik asit c) n-oktadesilfosfonik asit moleküllerinin tutunma şekli

Adsorpsiyon gerçekleşirken tutunan moleküllerin birbiri ile etkileşimi ihmal edildiğinde genellikle Langmuir izotermi ile adsorpsiyon açıklanabilmektedir. Etkileşim ihmal edilmiyor ise adsorpsiyon genellikle Frumkin adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır (Smith et al., 2004).

Yüzey filminin oluşumun avantajları enerjisi düşük yüzeylerde kolaylıkla oluşturulabilmesi, yüzeyin şekline ve yapısına bakmaksızın uyumluluk göstermesi,

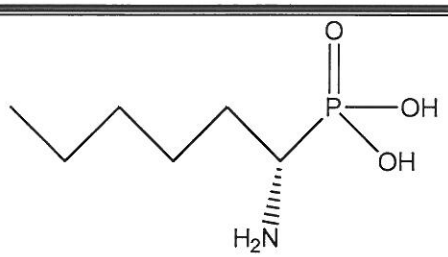
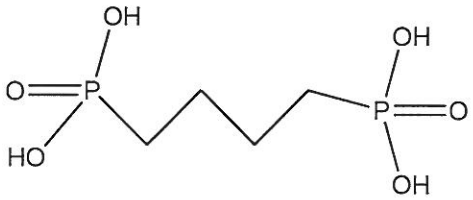
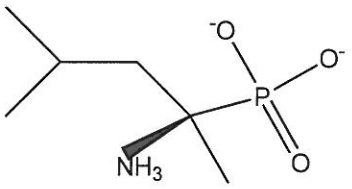
SAM kalınlığının absorbentin çeşidine bağlı angstrom seviyesinde belirlenebilmesi iken dezavantajı ise film oluşumunda bazı sınırlamaların bulunmasıdır (Liu et al., 2005). Yüzeyde tutunması istenen organik molekülün kısıtlı çözünürlüğü tabaka oluşumunu önlemektedir. Belirli bazı büyük moleküllerde ise tutunma sonucu film yüzeyinde büyük gözeneklere ve kusurlara neden olmaktadır. Termal kararlılık ve oksidatif kararlılıkta büyük ölçekli uygulamalarda sürecin yavaş yürümesinden sorumludur. SAM'ler optikler, elektronikler, mekanik mühendislik ve korozyondan koruma gibi birçok uygulama alanında kullanılmaktadır. (Liu et al., 2005)

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Maddeler

Çizelge 4.1 Kullanılan kimyasal maddeler

Molekül Adı	Molekül Formülü	Kısaltması
(1-Aminohekzil)fosfonik asit		AHP
1,4 bütandifosfonik asit		BDPA
(1-amino-1,3-dimetilbütil)fosfonik asit		ADBP

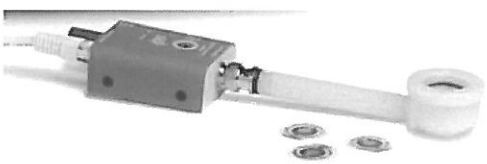
4.2 Deneylerde Kullanılan Çözeltiler

Deneysel çalışmalar da ;

- 0,1 M H_2SO_4 asit çözeltisi
- 10^{-4} M etanolik (1-amino-1,3-dimetilbütil) fosfonik asit çözeltisi
- 10^{-4} M etanolik 1,4 bütandifosfonik asit çözeltisi
- 10^{-4} M etanolik (1-Aminohekzil)fosfonik asit çözeltisi
- 0,5 M $CuSO_4$+0,5 M H_2SO_4 kaplama çözeltisi
- Saf etanol ve metanol temizleme çözeltileri
- % 5'lik H_2O_2 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 polyester ile izole edilmesi ile yüzey alanı 0,1 cm^2 olarak hazırlanmıştır. QCM analizlerinde ise çalışma elektrodu olarak bakırla kaplanan 5 MHz AT-cut Cr/Au kuartz kristal elektrot kullanılmıştır. Şekil 4.1 ve Şekil 4.2' de kullanılan elektrotlar gösterilmektedir.



Şekil 4.1 EQCM elektrot



Şekil 4.2 Bakır elektrot

4.4 Karşı Elektrot

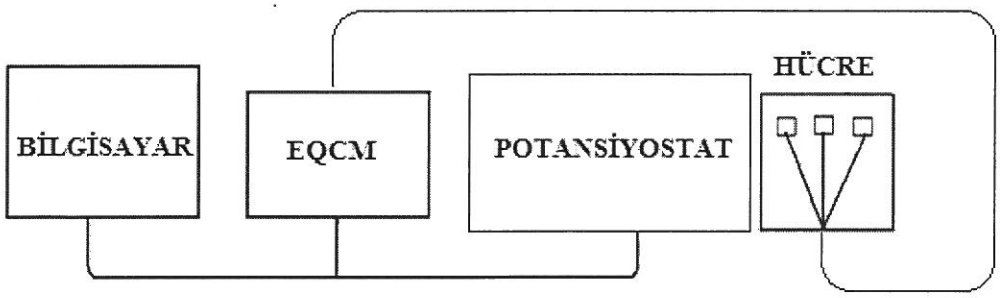
Platin elektrot karşı elektrot olarak kullanılmıştır.

4.5 Referans Elektrot

Gümüş-gümüş klorür elektrot (Ag | AgCl | Cl^-) referans elektrot olarak kullanılmıştır.

4.6 Deneylerin Yapılışı

Bakır elektrotların yüzeyinde fosfonik asitler ile yüzey filmi oluşturularak asit içerisinde bu yüzey filmlerinin elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Bunun için EIS; Elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümü, SEM; Taramalı elektron mikroskobu ölçümleri ve EQCM; Elektrokimyasal kuvartz kristal mikro terazi ile kütle değişimi ölçümü yapılmıştır. Şekil 4.3' de kullanılan devre düzeneği verilmektedir.



Şekil 4.3 Kullanılan devre düzeneği

4.6.1 EQCM deneylerinin yapılışı

1,1904 cm^2 yüzey alanı olan Cr/Au kuartz kristalin yüzeyini temizlemek amacıyla kristal sırasıyla 0,1 M HCl, sıcak saf su, metanol ve tekrar saf su ile yıkanıp N_2 gazı ile yüzeyi kurutuldu. Kristal EQCM aparatına yerleştirildi. Elektrot yüzeyinde elektrolitik bakır kaplama yapmak için QCM elektrot 0,5 M $CuSO_4$ + 0,5 M H_2SO_4 kaplama çözeltisi içerisine daldırılarak Gamry Reference 600 Potansiyostat/Galvanostat ve SRS QCM200 cihazlarının bağlantıları yapılmıştır. 700 saniye, 10 mA akım uygulanarak elektrolitik kaplama ile QCM elektrot yüzeyinde homojen bir bakır tabakası oluşturulmuştur. Hazırlanan bakır QCM elektrot saf su ile yıkanarak bakır yüzeyini oksitlemek amacıyla % 5 lik H_2O_2 çözeltisine daldırılmıştır. Oksitlenen yüzey saf su ve etanolle yıkanmıştır ve N_2 gazı ile kurutulmuştur. Yüzey filmi oluşturmak için EQCM bağlantıları yapılmıştır. Bakır oksit yüzeyi 10^{-4} M farklı fosfonik asit türevleri içeren etanolik çözeltiler de 6 saat bekletilerek kendiliğinden oluşan yüzey filminin kütle değişimi izlenilmiştir. 6 saat sonunda bakır üzerinde oluşan yüzey filmi etanol ile yıkanıp kurutulduktan sonra 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde 48 saat bekletilerek kütle değişimi izlenilmiştir.

4.6.2 EIS deneylerinin yapılışı

1,131 cm^2 yüzey alanına sahip hazırlanan bakır elektrodun yüzeyi Forcipol 1V model taşlama parlatma cihazı ile farklı kalınlıktaki (800, 1000, 1200 grid) zımpara kâğıtları ile parlatıldıktan sonra saf su ile yıkanıp yüzeyi % 5'lik H_2O_2 ile oksitlendirilmiştir. Oksitlenen yüzey saf su ve etanolle yıkanmış ve N_2 gazı ile kurutulmuştur. Yüzey filmi oluşturmak için elektrot 10^{-4} M etanolik fosfonik asit çözeltisinde 6 saat bekletilmiştir. 6 saat sonunda elektrot yüzeyi etanol ile yıkanıp kurutulduktan sonra 0,1 M H_2SO_4 çözeltisine daldırılmıştır. Potansiyostat cihazı ile üçlü elektrot sistemi arasındaki elektriksel bağlantılar yapılmıştır. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri, 100 kHz – 0.05 Hz frekans aralığında ve 10 mA AC sinyal büyüklüğünde gerçekleştirilmiştir.

4.6.3 SEM deneylerinin yapılışı

0,1 cm^2 yüzey alanına sahip hazırlanan bakır metalinin yüzeyi Forcipol 1V model taşlama parlatma cihazı ile farklı kalınlıktaki (800, 1000, 1200 grid) zımpara kâğıtları ile parlatıldıktan sonra saf su ile yıkanıp yüzeyi % 5'lik H_2O_2 ile oksitlendirilmiştir. Oksitlenen yüzey saf su ve etanolle yıkanılmıştır ve N_2 gazı ile kurutulmuştur. Yüzey filmi oluşturmak için elektrot 10^{-4} M etanolik fosfonik asit çözeltisinde 6 saat bekletilmiştir. 6 saat sonunda metal yüzeyi etanol ile yıkanıp kurutulduktan sonra 0,1 M H_2SO_4 çözeltisine daldırılıp 48 saat bekletilmiştir. 48 saat sonunda bu metalinin SEM ölçümleri yapılmıştır.

Tüm deneyler sonuçların doğruluğunu kontrol amacı ile iki defa tekrarlanmıştır.

BÖLÜM 5

DENEYSEL SONUÇLAR

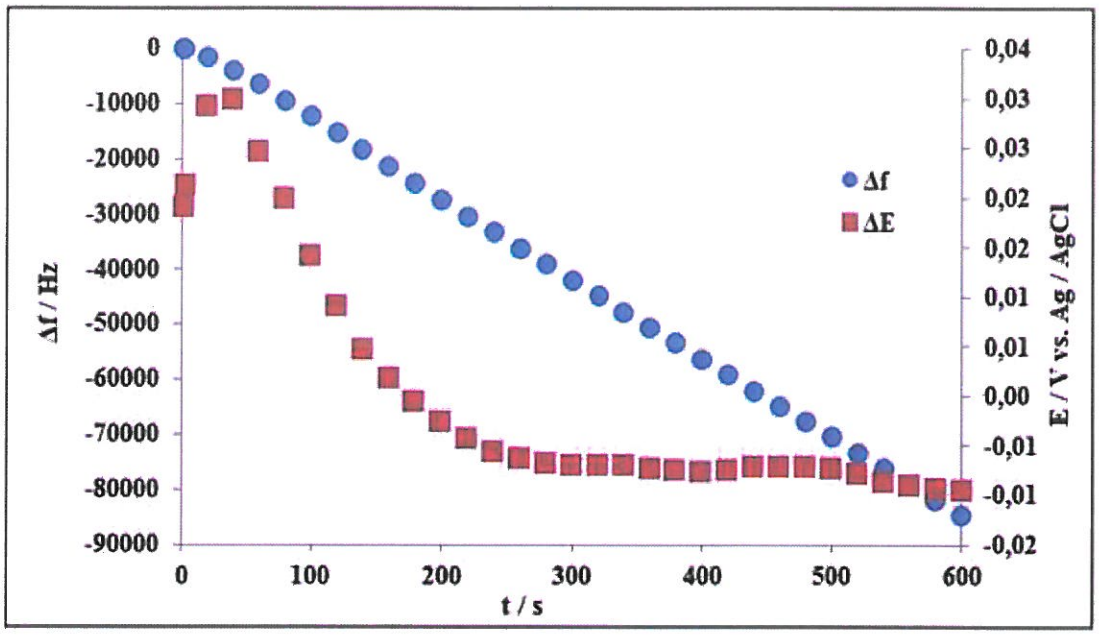
5.1 Bakırın Korozyonuna Fosfonik Asit Yüzey Filmlerinin Etkisi

Bakır yüzeyinde AHP, ADBP ve BDPA molekülleriyle etanol çözeltisinde oluşturulan SAM'lerin oluşum süreci ve 0,1 M H_2SO_4 ortamında korozyon önleyici etkileri elektrokimyasal yöntemler (EQCM, EIS), yüzey analizleri (QCM, SEM) ve kuantum kimyasal hesaplamalarla incelenmiştir.

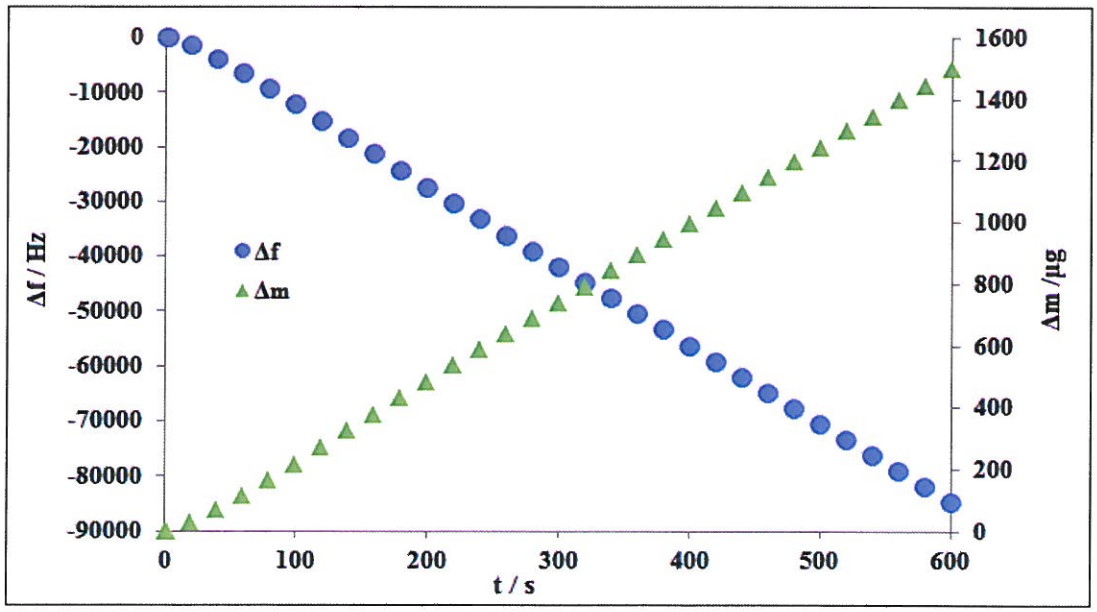
5.1.1 EQCM deney sonuçları

EQCM testlerini yapabilmek için bakır elektrot hazırlamak amacıyla öncelikle 5MHz AT-cut Cr/Au kuartz kristal üzerine 0,5 M $CuSO_4$ ve 0,5 M H_2SO_4 içeren kaplama banyosunda 10mA akım yoğunluğunda galvanostatik yöntemle 2000nm kalınlığında bakır kaplama yapılmıştır. Şekil 5.1.a'da bakır kaplama sürecinde kuartz kristal elektrodun zamana bağlı frekans değişimi (Δf) ve potansiyel değişimi (E) verilmiştir. Şekil 5.1.b'de ise kuartz kristal elektrodun zamana bağlı frekans değişimi (Δf) ve kütle değişimi (Δm) değişimleri verilmektedir.

Şekil 5.1.b'de görüleceği gibi uygulanan akımla frekans değerleri azalırken, yüzeyde biriken bakır kütlesi artmaktadır. Potansiyel değerleri kaplama sürecinin başlarında değişkenlik gösterirken, yaklaşık~ 300 s sonunda sabitlenmiştir. Bu da kristalin tamamen bakırla kaplanarak homojen bir bakır yüzeyi oluşumu sağladığını göstermektedir . Daha sonra kaplanmaya devam edilmiş ve 600s sonunda kaplama kalınlığı 2000nm değere ulaşınca kaplamaya son verilmiştir.



a)



b)

Şekil 5.1 Elektrolitik bakır kaplamada kuartz kristalin yüzeyindeki zamana bağlı a)frekans ve potansiyel b)frekans ve kütle değişim grafikleri

Kaplama sonucunda elde edilen Cu-EQCM elektrodu etanolik fosfonik asit çözeltisinde 6 saat bekletilerek yüzey filmleri oluşturulmuştur. Elektrot yüzeyinde SAM oluşum süreci QCM ile frekans ölçülerek izlenmiştir. Şekil 5.2'deki grafik bakır yüzeyinde tutunan moleküllerin zamana bağlı frekans değişimini vermektedir. Bakır yüzeyinde SAM oluşum sürecinde gözlenen zamana bağlı kütle değişimi ise Şekil 5.3'te verilmektedir.

Şekil 5.2 ve Şekil 5.3'te görüleceği gibi 6 saat süresince bakır yüzeyinde kendiliğinden biriken moleküllerin oluşturduğu filmden dolayı zamanla kütle artarken frekans değerleri azalmaktadır. Elektrot çözeltiye daldırıldıktan sonra ilk 15 dakikada her üç fosfonik asit türevinin hızla yüzeyde tutunarak SAM oluşturduğu görülmektedir. AHP SAM'i ilk dakikalarda oluşup kararlı hala gelirken BDPA ve ADBP yüzey filmlerinde birikme devam etmektedir. Kütle değişimi ~ 15000 s'de kararlı hale gelmektedir. Çizelge 5.1'de SAM oluşumu sırasında elektrot yüzeyinde tutunan moleküllerin neden olduğu kütle değişim sıralaması BDPA > ADBP ≥ AHP şeklinde olduğu görülmektedir.

Oluşan SAM'lerin bakır metalini koruyucu etkinliklerini incelemek amacıyla AHP, ADBP ve BDPA yüzey filmleriyle kaplı Cu-QCM elektrodu ve kaplanmamış Cu-QCM elektrotu 48 saat boyunca 0,1 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde bekletilerek yüzey filmlerinin çözünme hızı gözlenmiştir. Şekil 5.4 ve Şekil 5.5'te sırasıyla 0,1 M H_2SO_4 çözeltisindeki elektrotların zamana bağlı frekans değişimi ve elektrotların zamana bağlı kütle değişimi verilmektedir.

Şekil 5.4 ve Şekil 5.5'te görüleceği üzere 48 saat süresince elektrot yüzeyinde asitin korozif etkisi nedeniyle zamanla kütle azalırken frekans değerleri artmaktadır. Bakır elektrotla kıyaslandığında fosfonik asitler içerisinde AHP en iyi koruma etkinliğini sağlamaktadır. BDPA yüzey filmiyle kaplı elektrot ADBP den daha iyi koruma etkinliği sağlarken yaklaşık 24 saatten sonra ADBP nin çözünürlüğü azalırken BDPA nın çözünürlüğü artarmaktadır. Saurbey eşitliğinden yararlanılarak (Eşitlik 18)

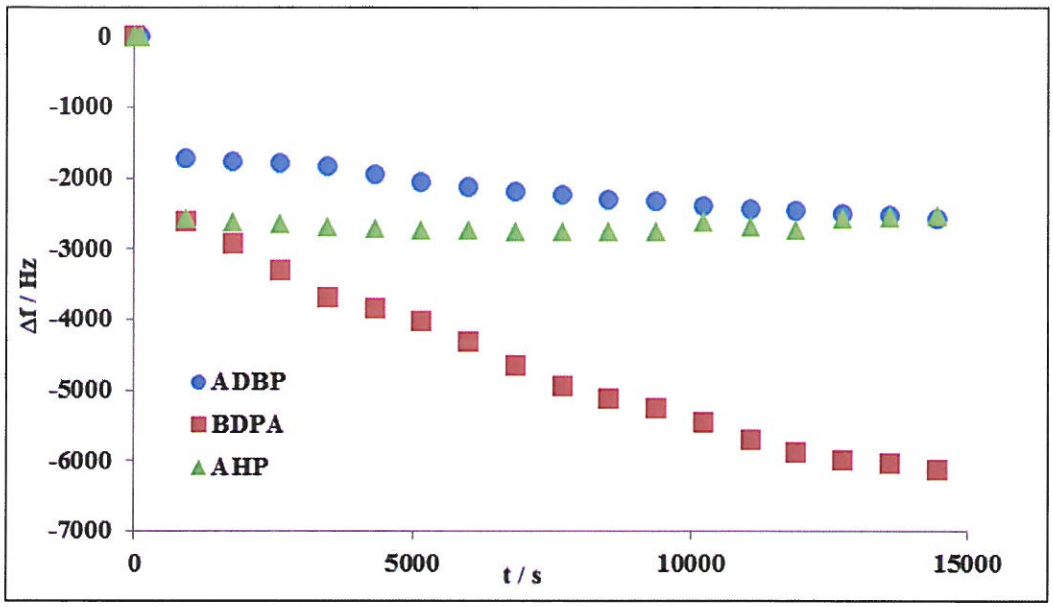
kuartz kristal elektrotun C_f değeri 56,60 olarak bulunmuştur. Çizelge 5.2'de 0,1 M H_2SO_4 ortamındaki kaplanmamış bakırın ve fosfonik asit yüzey filmleri ile kaplı bakırların EQCM ile elde edilen parametreleri verilmektedir. Genel olarak asidik ortamda yüzey filmi ile kaplı elektrot yüzeyindeki bakırın çözünmesi göz önüne alındığında SAM'lerin koruma etkinliği AHP>BDPA>ADBP şeklindedir.

Deney koşulları altında rezonant frekans değişimi Δf_{sam} bakır yüzeyindeki SAM'lerin kütlesinin neden olduğu frekans değişimi ile Δf_m bakırın çözünmesiyle oluşan kütle değişiminin neden olduğu frekans değişmini içermektedir.

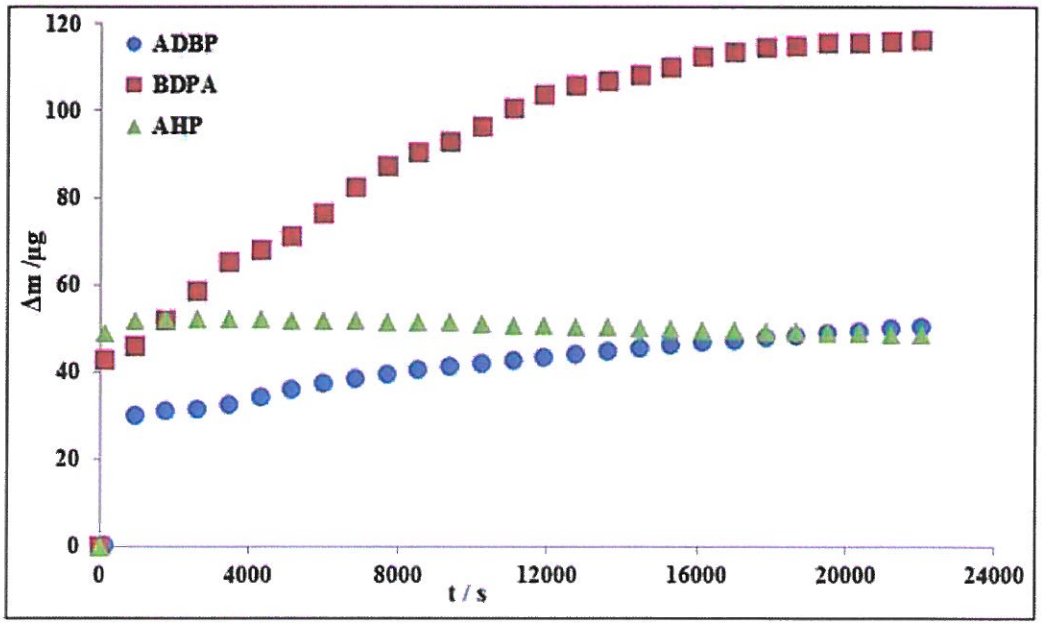
$$\Delta f = \Delta f_{sam} + \Delta f_m \tag{36}$$

Çizelge 5.1 SAM oluşumu sırasında yüzeye tutunan moleküllerin frekans ve kütle değişimi

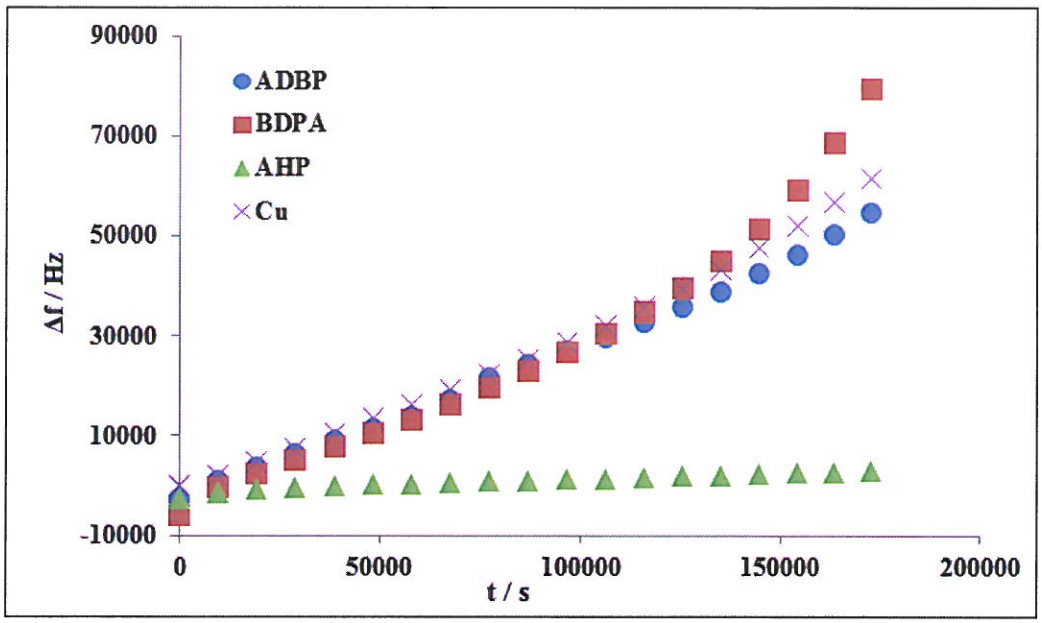
	f_{max} (Hz)	m_{max} (μg)
AHP	2532	48,55
ADBP	2571	50,88
BDPA	6118	120,62



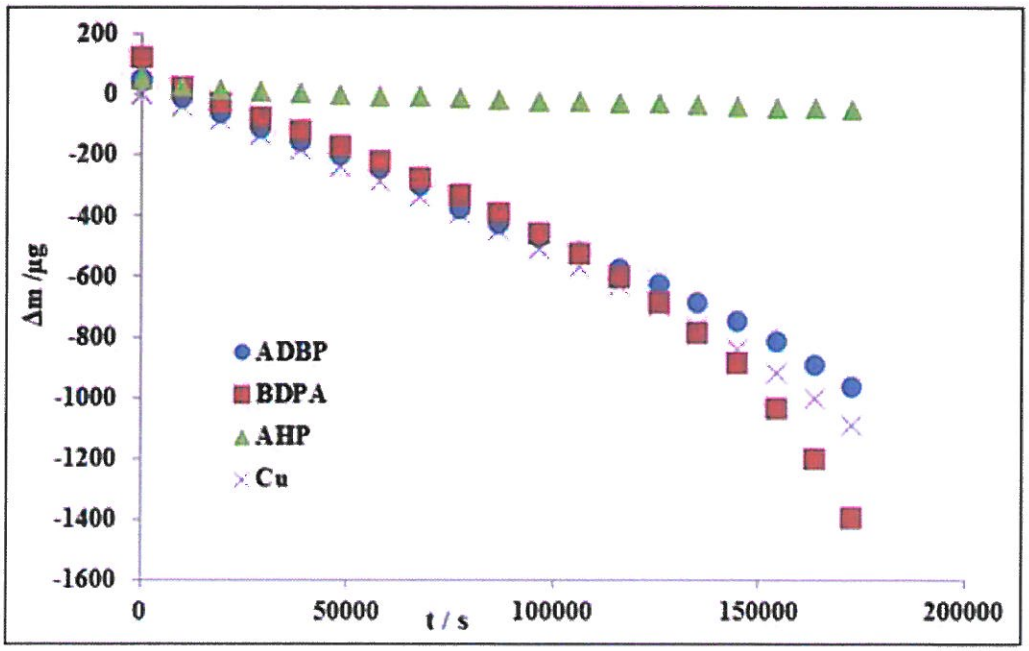
Şekil 5.2 10^{-4} M fosfonik asit içeren etanolik çözeltilerde bakırın yüzeyindeki zamana bağlı frekans değişimi



Şekil 5.3 10^{-4} M fosfonik asit içeren etanolik çözeltilerde bakırın yüzeyindeki zamana bağlı kütle değişim grafiği



Şekil 5.4 0,1 M H_2SO_4 ortamında kaplanmış bakır elektrotun ve yüzeyi fosfonik asitlerle kaplanan bakır elektrotların frekans zaman değişim grafiği



Şekil 5.5 0,1 M H_2SO_4 ortamında kaplanmış bakır elektrotun ve yüzeyi fosfonik asitlerle kaplanan bakır elektrotların kütle zaman değişim grafiği

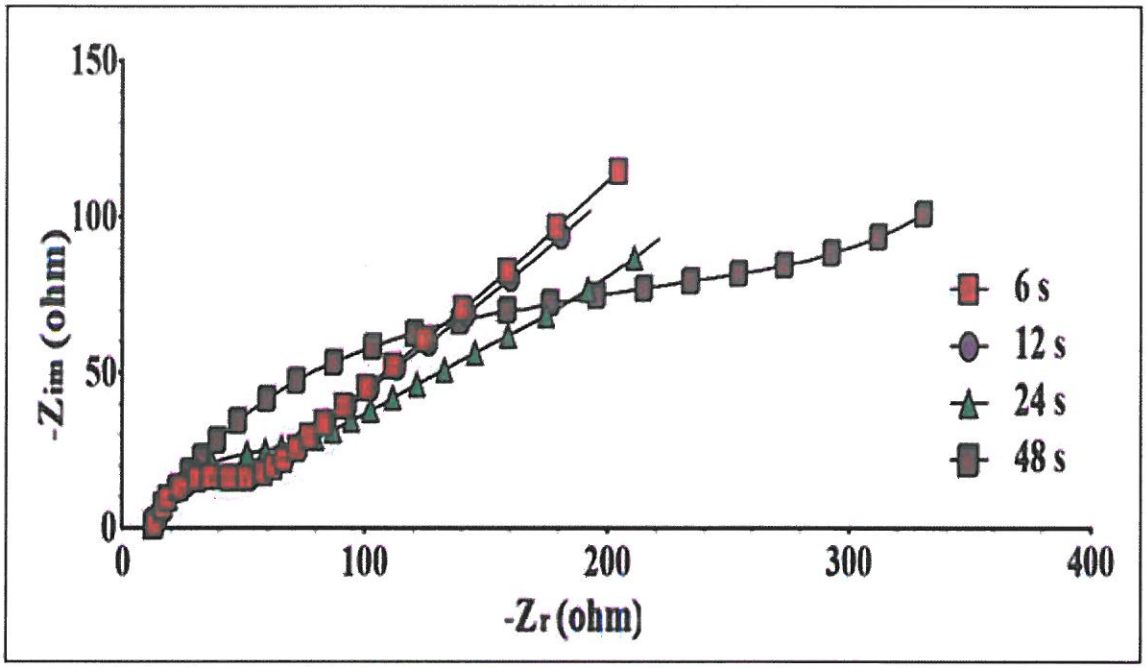
Çizelge 5.2 0,1 M H_2SO_4 ortamındaki kaplanmamış bakır elektrotun ve fosfonik asit yüzey filmleri ile kaplanan bakır elektrotun EQCM ile elde edilen parametreleri

Yüzey filmleri	Zaman (saat)	Δf (kHz cm^{-2})	Δm (μg cm^{-2})	Δm_s (μg cm^{-2})	Δm_m (μg cm^{-2})	Korozyon oranı (μg cm^{-2} min^{-1})	η%
-	6	8993	-94,82	-	-94,82	0,263	-
	12	15056	-198,39	-	-198,39	0,276	-
	24	28892	-447,53	-	-447,53	0,311	-
	48	85998	-1329,52	-	-1329,52	0,462	-
AHP	6	1855	-32,77	48,55	15,78	-	116,64
	12	2635	-46,55	48,55	2	-	101,01
	24	3658	-64,63	48,55	-16,08	0,01	96,41
	48	5609	-99,10	48,55	-50,55	0,01	96,19
BDPA	6	5367	-158,89	120,62	-38,27	0,11	59,63
	12	11229	-266,01	120,62	-145,39	0,20	26,71
	24	25330	-510,46	120,62	-389,84	0,27	12,89
	48	75251	-1518,78	120,62	-1398,16	0,48	-5,16
ADBP	6	7065	-124,82	50,88	-73,94	0,21	22,02
	12	12826	-226,61	50,88	-175,73	0,24	11,42
	24	26718	-472,05	50,88	-421,17	0,29	5,89
	48	57474	-1015,44	50,88	-964,56	0,34	27,45

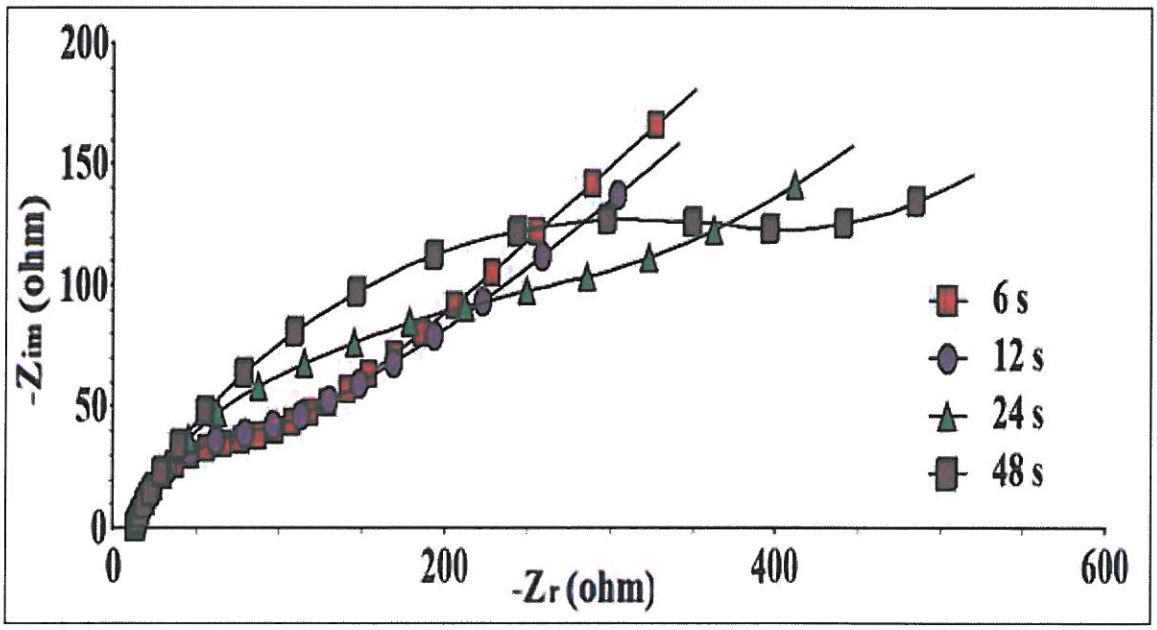
5.1.2 EİS deney sonuçları

0,1 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde bakırın korozyonuna AHP, BDPA ve ADBP yüzey filmlerinin etkilerinin belirlenmesi amacıyla belirli zaman aralıklarında EIS yöntemi ile korozyon testleri yapılmıştır. Şekil 5.6 'da bakırın belirli zamanlardaki Nyquist diyagramı verilmektedir. Şekil 5.7, Şekil 5.8 ve Şekil 5.9'da ise sırasıyla AHP, ADBP ve BDPA ile kaplı bakırların Nyquist diyagramları verilmektedir.

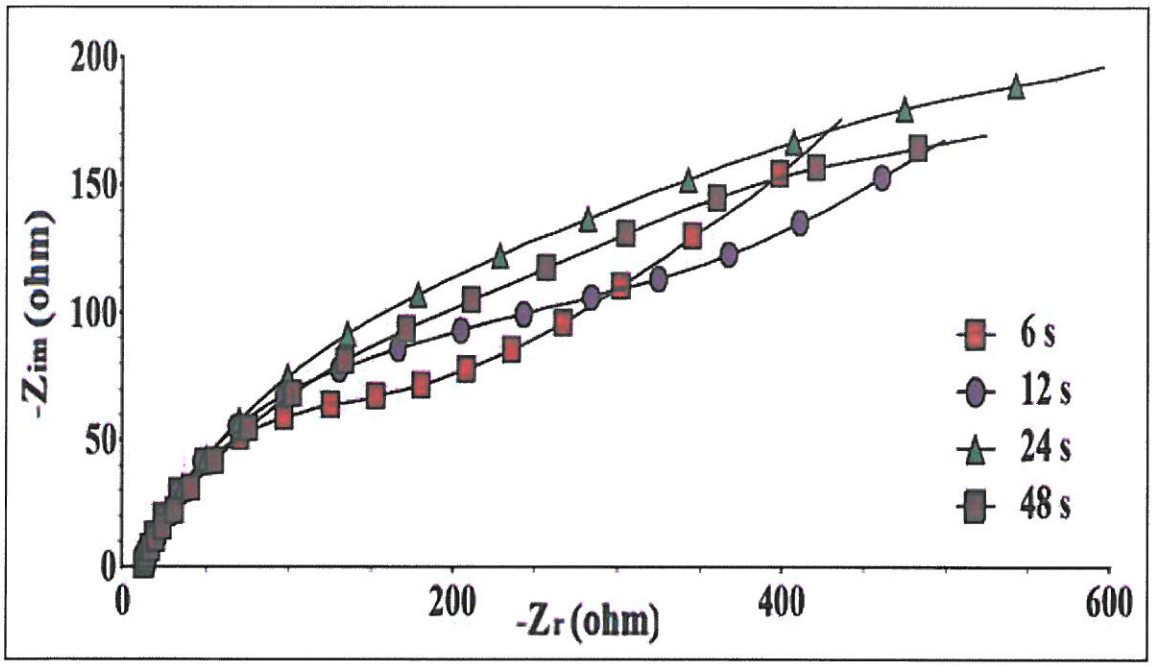
Şekil 5.6'da asit çözeltisine daldırıldıktan sonraki ilk 24 saatte kaplanmamış bakır elektrot için elde edilen Nyquist diyagramlarında düşük frekanslarda bir Warburg empedans ve yüksek frekanslarda küçük bir yarım daire ile temsil edilen kapasitif lup sergilemektedir. 48 saatteki Nyguist diyagramında Warburg empedans gözlenmezken ve basık bir kapasitif lup oluşmaktadır. Şekil 5.7, Şekil 5.8 ve Şekil 5.9'da ise yüksek frekansta merkezi x ekseni altında kalan kapasitif lupu düşük frekans alanındaki Warburg empedansının takip ettiği görülmektedir. H_2SO_4 içindeki elektrotların daldırılma süresindeki artmaya bağlı olarak Warburg empedans kaybolmaktadır ve basık geniş bir kapasitif lup oluşmaktadır.



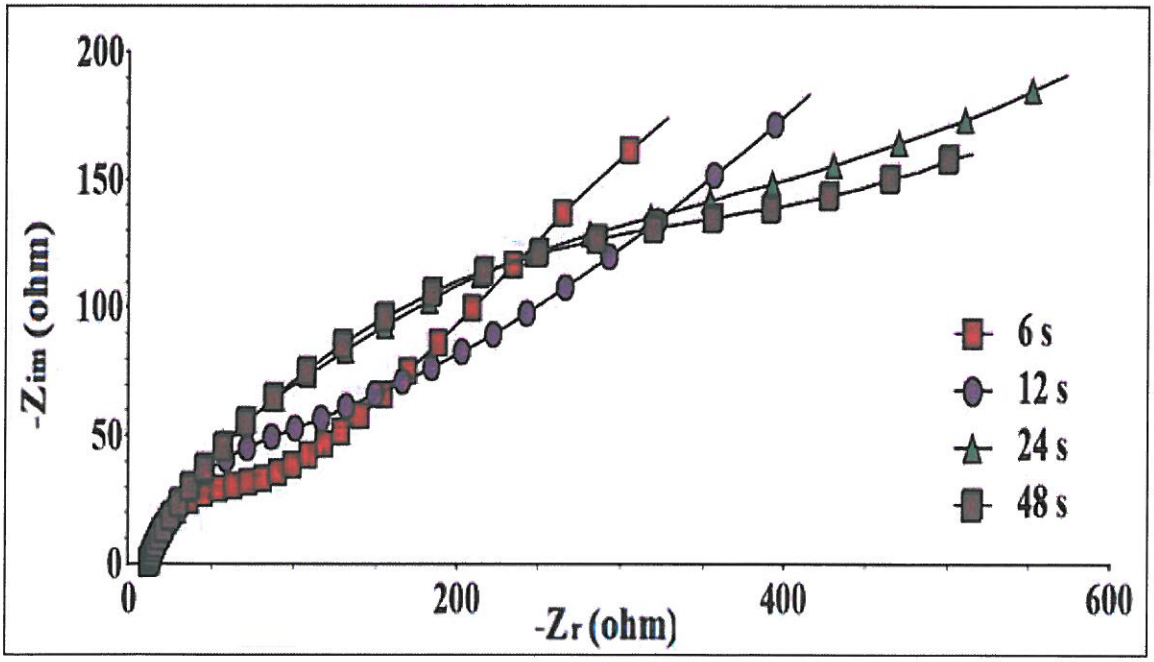
Şekil 5.6 0.1 M H_2SO_4 ortamında farklı zamanlarda yüzeyi oksitlenmiş bakır için elde edilen Nyquist diyagramları



Şekil 5.7 0,1 M H_2SO_4 ortamında farklı zamanlarda yüzeyi AHP yüzey filmi ile kaplı bakır için elde edilen Nyquist diyagramları



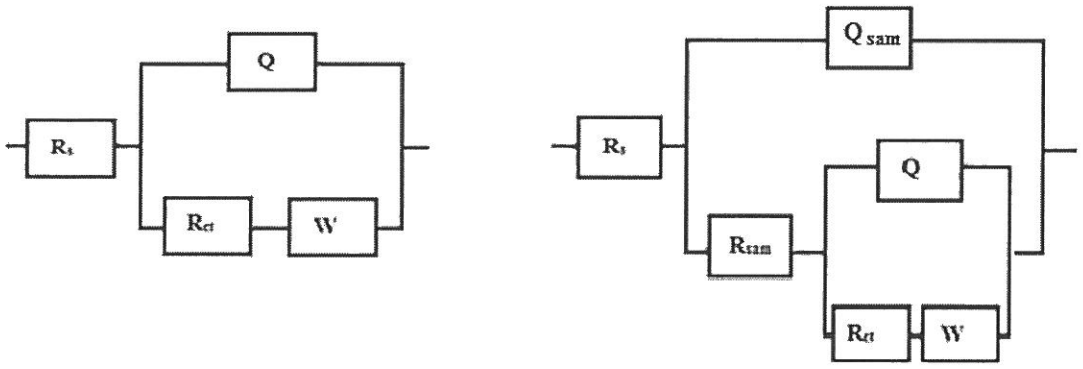
Şekil 5.8 0,1 M H_2SO_4 ortamında farklı zamanlarda yüzeyi ADBP yüzey filmi ile kaplı bakır için elde edilen Nyquist diyagramları



Şekil 5.9 0,1 M H_2SO_4 ortamında farklı zamanlarda yüzeyi BDPA yüzey filmi ile kaplı bakır için elde edilen Nyquist diyagramları

Çizelge 5.3 Kaplanmamış bakırın ve farklı yüzey filmleri ile kaplı bakırın 0,1 M H_2SO_4 ortamında EIS yöntemiyle elde edilen elektrokimyasal parametreleri

Yüzey filmi	E_{kor} (mV)	Zaman (s)	R_s (Ωcm^{-2})	Q ($\Omega cm^{-2} S^{n}$)	R_{zar} (Ωcm^{-2})	Q ($\Omega cm^{-2} S^{n}$)	Rct (Ωcm^{-2})	W (Ωcm^{-2})	% η
	18,3	6	11,9	0,00015	-	-	35,1	$7,92 \times 10^{-3}$	-
	19,5	12	11,3	0,00023	-	-	38,4	$9,18 \times 10^{-3}$	-
	21,4	24	11,2	0,00041	-	-	45,8	$8,97 \times 10^{-3}$	-
	20,8	48	11,1	0,00046	-	-	178,1	$1,18 \times 10^{-2}$	-
AHP	14,8	6	13,3	0,00007	72,5	0,00197	183,7	$4,76 \times 10^{-3}$	80,34
	15,9	12	13,2	0,00008	79,4	0,00200	167,8	$6,02 \times 10^{-3}$	77,10
	16,1	24	12,7	0,00013	135,6	0,00915	192,9	$6,62 \times 10^{-3}$	76,25
	17,1	48	12,2	0,00024	214,6	0,00003	632,3	$1,08 \times 10^{-4}$	71,83
BDPA	13,3	6	13,0	0,00001	66,8	0,00112	75,3	$5,36 \times 10^{-3}$	53,39
	13,6	12	12,8	0,00001	110,4	0,00371	69,8	$3,45 \times 10^{-3}$	45,02
	14,1	24	12,6	0,00010	145,6	0,00429	75,1	$4,87 \times 10^{-3}$	38,98
	14,5	48	11,8	0,00025	163,9	0,00521	202,3	$4,09 \times 10^{-3}$	11,96
ADBP	10,3	6	13,2	0,00008	124,6	0,00025	61,4	$3,17 \times 10^{-3}$	42,85
	12	12	12,9	0,00009	135,1	0,00009	57,1	$1,83 \times 10^{-3}$	32,78
	12,2	24	12,4	0,00007	175,1	0,00159	57,4	$1,54 \times 10^{-3}$	20,25
	16,1	48	11,8	0,00008	205,7	0,00061	339,4	$3,45 \times 10^{-3}$	47,52



a) b)

Şekil 5.10 a) Bakır için eşdeğer devre b) Yüzey filmi kaplı bakır için eşdeğer devre

Elde edilen Nyquist diyagramları ZSimpWin3.30 yazılımı ile analiz edilmiş ve Şekil 5.10 ile verilen eşdeğer devreler ile tanımlanmıştır (Zhang ve arkadaşları, 2010). Devrelerdeki R_s; çözelti direncini, R_{ct}; yük transfer direncini, R_{sam}; fosfonik asit SAM'lerinin yük transfer direncini, Q; sabit bir faz elemanını ve W; LF bölgesinde görülen Warburg empedansı ifade etmektedir.

CPE elemanları yüzeydeki pürüzlülüğün neden olduğu sapmaları açıklamak için kullanılmaktadır. Çünkü çift tabaka empedansı çözünme etkisinin varlığında ideal bir kapasitör gibi hareket edemez (Emregül et al.,2003; McCoffertyet al., 1997). Bu durum çözünme etkisi olarak bilinmektedir. Çözünme etkisinin varlığında çift tabaka ideal bir kapasitör gibi davranmadığında bir faz elemanı (Q), elektriksel çift tabakanın empedans davranışına uygun eşdeğer devrelerde kapasitör yerine kullanılmaktadır.

Çizelge 5.3'de verilen R_{ct} değerleri kullanılarak fosfonik asit filmlerinin koruma etkinlikleri Eşitlik 37'deki gibi hesaplanmaktadır.

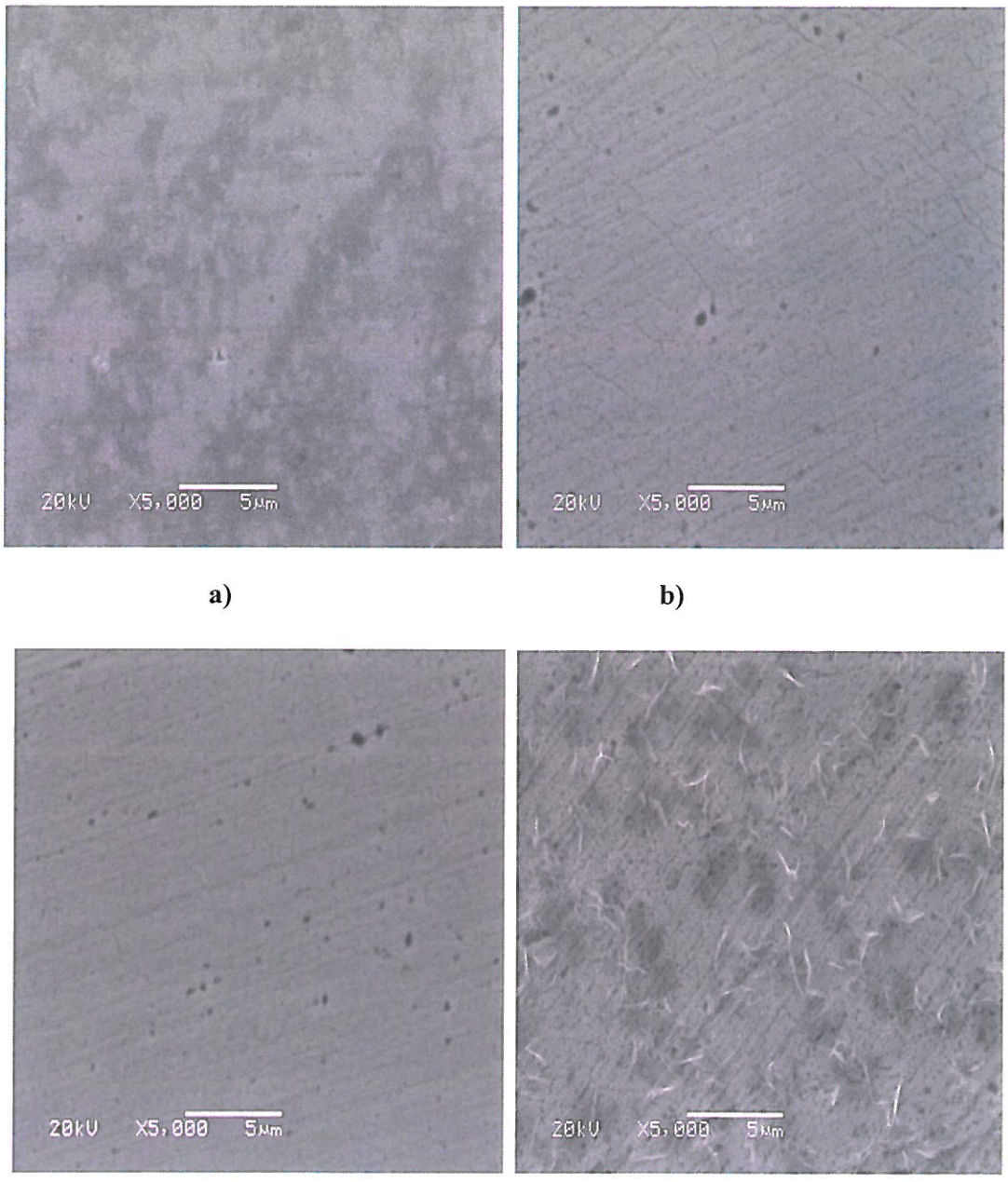
$$\eta(\%) = \left(\frac{R_{ct}^{*} - R_{ct}}{R_{ct}} \right) \times 100 \qquad (37)$$

R_{ct}^{*} ve R_{ct} geğerleri boş bakırın ve SAM ile kaplı bakırın yük transfer değerleridir. Bu eşitliğe göre hesaplanan koruma etkinlikleri Çizelge 5.3'de verilmektedir. Buna göre koruma etkinliğinin AHP > BDPA> ADBP sıralamasını izlediği görülmektedir.

EIS yöntemiyle elde edilen sonuçlar ve koruma etkinliği değerleri incelendiğinde fosfonik asitlerle kaplı elektrotların R_{ct} değerlerinin kaplanmayan bakır elektrotun R_{ct} değerlerinden daha büyük olduğu ve zamana bağlı olarak fosfonik asitle kaplı elektrotların R_{sam} ve R_{ct} değerlerinde artma olduğu görülmektedir.

5.1.3 SEM analiz deney sonuçları

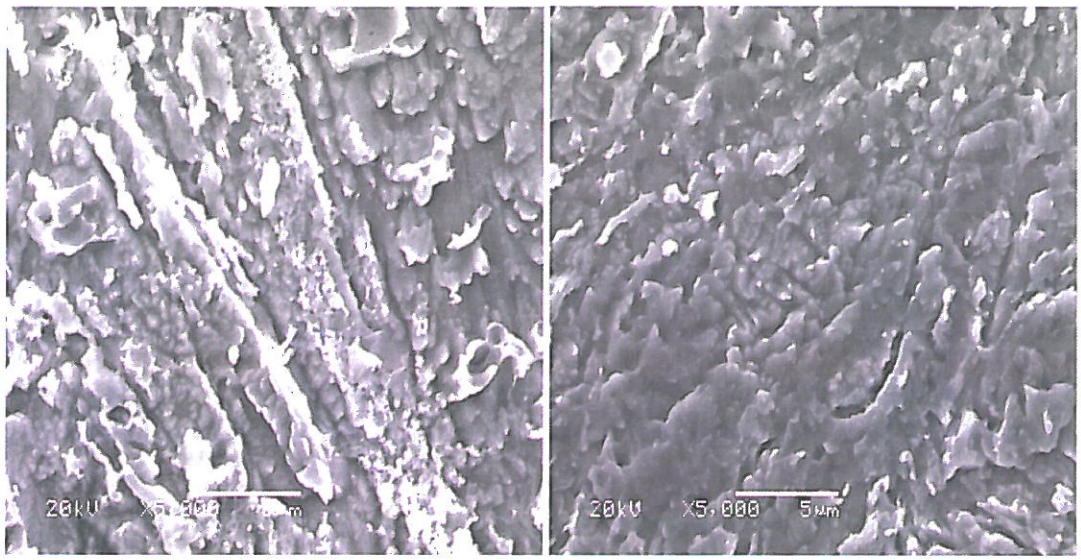
Yüzey analizleriyle yüzey filmi oluşumu ve asidik ortamdaki korozyon önleyici etkileri incelenmektedir. SAM oluşumu yüzey analizleri için hazırlanan bakır numuneler etanolik fosfonik asit çözeltilerinde 6 saat bekletildikten sonra çıkarılıp saf etanol ile yıkanarak analizlere hazırlanmıştır. Korozyon önleyici etkilerini incelemek için yüzey filmi ile kaplanmış bakır ile kaplanmamış bakır numuneleri 48 saat 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde bekletildikten sonra saf su ile yıkanarak analizlere hazırlanmıştır. Yüzey filmi oluşumunu izlemek amacıyla SEM ile alınmış görüntüleri Şekil 5.11.(a-d) de sırasıyla bakır, AHP, BDPA ve ADBP için verilmiştir. Korozif etkinlik için alınan SEM görüntüleri Şekil 5.12.(a-d) de sırasıyla bakır, BDPA, ADBP ve AHP için verilmektedir.



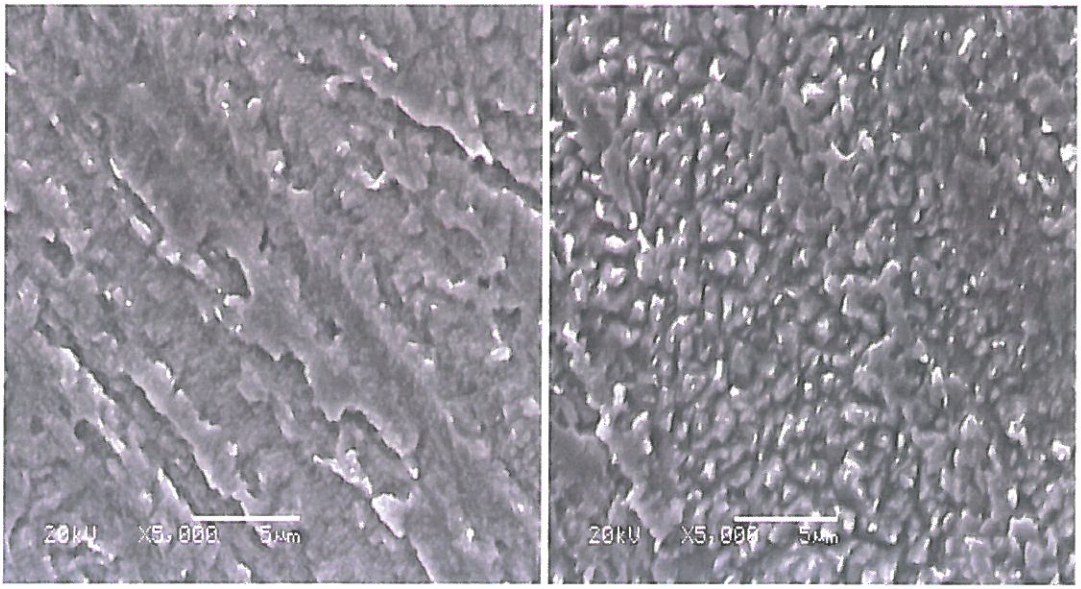
a) b)

c) d)

Şekil 5.11 a) bakır oksit, b) AHP ile kaplı bakır, c) ADBP ile kaplı bakır, d) BDPA ile kaplı bakır yüzeylerinin SEM görüntüleri



a) b)

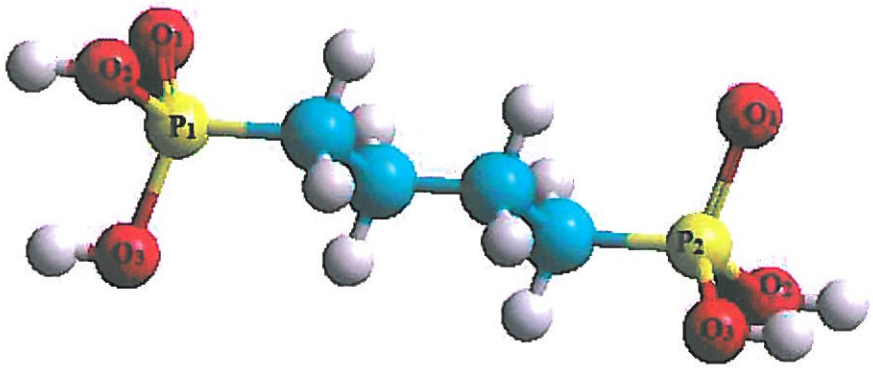


c) d)

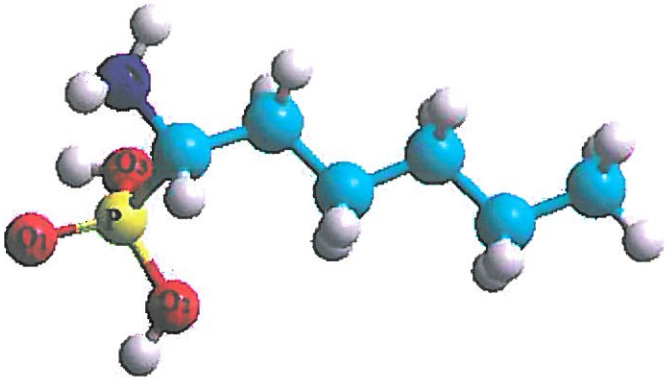
Şekil 5.12 0,1 M H_2SO_4 çözeltisi içerisindeki a) kaplanmayan bakır b) BDPA ile kaplı bakır, c) ADBP ile kaplı bakır, d) AHP ile kaplı bakır yüzeylerinin SEM görüntüleri

5.1.4 Kuantum hesaplamalarının sonuçları

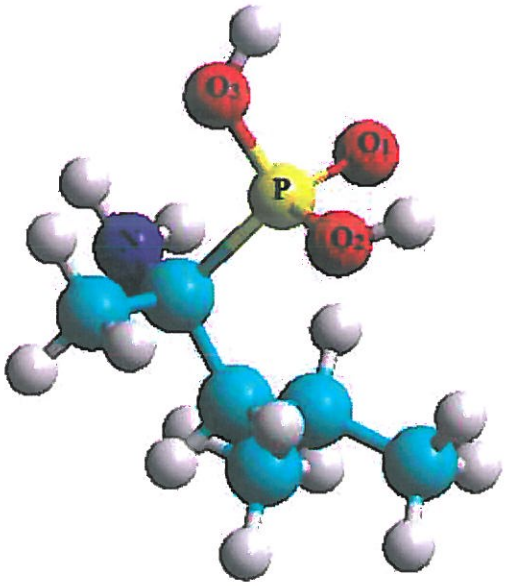
Metal yüzeyinde fosfonik asitlerin kendiliğinden film oluşturma ve yüzeye adsorplanma kabiliyetleri metalin ve molekülün doğasıyla ilişkilidir. Molekül yapısının adsorpsiyon üzerine etkisini irdelemek amacıyla kuantum kimyasal hesaplamalarla elde edilen moleküler parametreler kullanılabilir (Yurt at all, 2005). Bu amaçla metal yüzeyinde SAM oluşumunun ve mekanizmasının molekül yapısına bağlılığını incelemek amacıyla MNDO semi-empirik yöntem kullanılarak kuantum kimyasal hesaplamalar yapılmış ve elde edilen kuantum kimyasal parametreler (dolu en yüksek moleküler orbital enerjisi, E_H, boş en düşük moleküler orbital enerjisi, E_L, HOMO-LUMO arasındaki enerji farkı, E_L-E_H, dipol moment, μ, ve adsorpsiyon merkezi olarak davranan P, O, N atomları üzerindeki yük yoğunlukları) Çizelge 5.4 ve Şekil 5.11' de verilmektedir. Kuantum kimyasal hesaplamaları yapılan moleküllerin yapıları ve atom numaralandırılmaları AHP, BDPA ve ADBP için Şekil 5.10' da sırasıyla verilmiştir



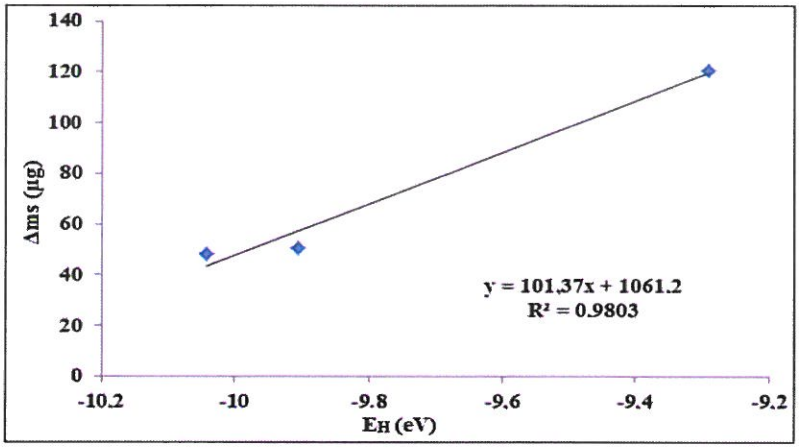
Şekil 5.13 BDPA molekülünün yapısı



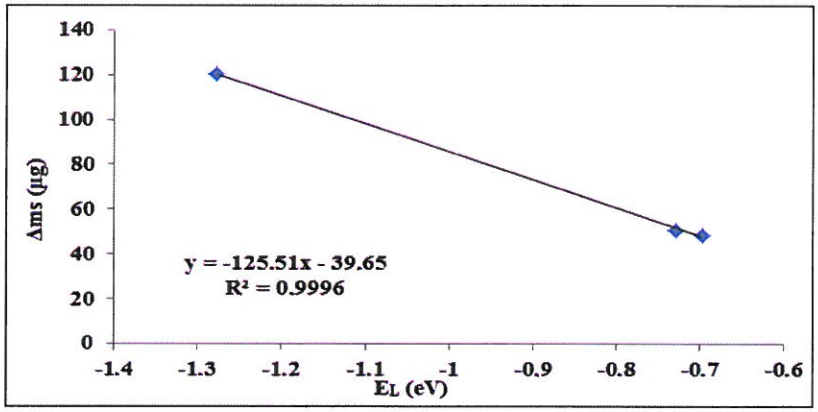
Şekil 5.14 AHP molekülünün yapısı



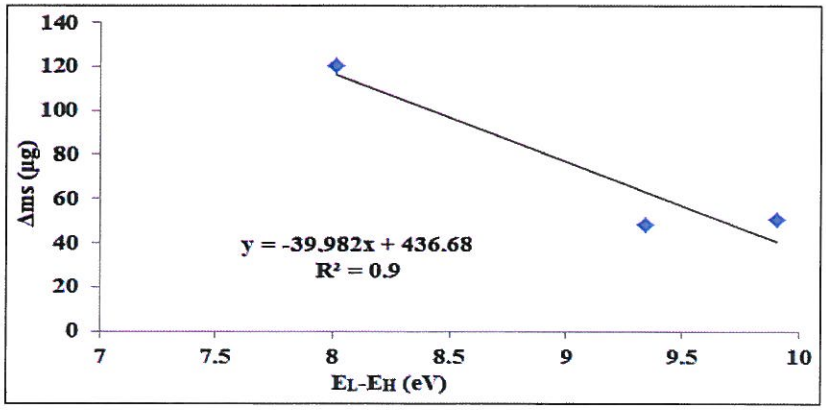
Şekil 5.15 ADBP molekülünün yapısı



(a)



(b)



(c)

Şekil 5.16 Bakır yüzeyine kaplanan fosfonik asitlerin kütlelerine karşı sıvı faz MNDO yöntemi ile hesaplanan. a) E_H, b) E_L, c)E_L-E_H grafikleri

Çizelge 5.4 Alkol çözeltisi içerisindeki fosfonik asitlerin sıvı faz MNDO yöntemi ile hesaplanan parametreleri

	AHP	ADBP	BDBP
Δms (ηg)	48,55	50,88	120,62
Dipol moment (debyes)	4,572	4,455	6,096
E_{Lumo} (eV)	-0,696	-0,728	-1,276
E_{Homo} (eV)	-10,040	-9,905	-9,289
E_L-E_H (eV)	9,344	9,177	8,013
q_N	-0,301	-0,295	
q_{P1}	1,055	1,061	0,699
q_{O1}	-0,709	-0,697	-0,486
q_{O2}	-0,471	-0,471	-0,488
q_{O3}	-0,481	-0,465	-0,292
q_{P2}	–	–	0,724
q_{O1}	–	–	-0,225
q_{O2}	–	–	-0,476
q_{O3}	–	–	-0,472

Çizelge 5.4 ve Şekil 5.16'da görüleceği gibi molekül yapısında bulunan oksijen ve azot atomları üzerindeki yük yoğunlukları (q_O, q_N, q_P) ve dipol moment (μ) ile metal yüzeyinde fosfonik asitlerin kendiliğinden film oluşturma ve yüzeye adsorplanma kabiliyetleri arasında anlamlı bir ilişki bulunmamaktadır. Ancak çalışılan fosfonik asitlerin adsorplanma özellikleri E_H değerindeki artış, E_L ve E_L-E_H değerindeki azalma ile arttığı saptanmıştır.

BÖLÜM 6

TARTIŞMA VE SONUÇLAR

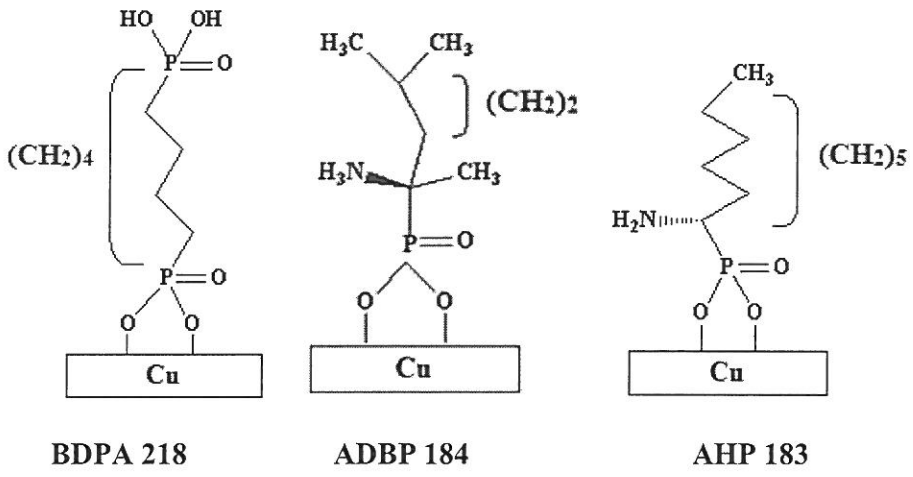
Bakır üzerinde oluşturulan fosfonik asit yüzey filmlerinin oluşum süreci ve bu süreçte metalin elektrokimyasal davranışındaki değişimleri incelemek amacıyla yapılan EQCM ölçümlerinin tümünde öncelikle Cr/Au kuartz kristal galvanostatik elektrolitik bakır kaplama yöntemi kullanılarak her deney öncesinde bakırla kaplanmıştır. Kaplama sürecinde elde edilen zamana bağlı frekans değişim grafiği yüzeyde metal birikimini göstermektedir (Bkz. Şekil 5.1). Şekil 5.1.a' da görüleceği gibi kaplama sürecinde potansiyel ilk 300 saniyede değişkenlik gösterirken bu süreden sonra kaplama sonlandırılana kadar potansiyel değeri sabit kalmaktadır. Elektrot potansiyelinin 300 saniyeden sonra sabitlenmesi homojen bir kaplama oluştuğunun bir kanıtıdır. 300-600 s arasındaki zamanda QCM elektrot tamamen bakır ile kaplanmış ve bakır kaplama kalınlığı zamanla artmıştır.

Bakır oksit yüzeyindeki fosfonik asit SAM'lerinin oluşumu etanolik fosfonik asit çözeltileriyle QCM kullanılarak çalışıldı. Cu-QCM elektrotlar 10^{-4} M etanolik fosfonik asit çözeltisine 6 saat daldırıldı ve fosfonik asitlerin adsorpsiyonu nedeniyle katı-sıvı arayüzeyinde oluşan frekans değişimleri QCM ile saptanmıştır. Şekil 5.2' de verilen AHP, BDPA ve ADBP'nin adsorpsiyonu sırasındaki zamana karşı Cu-QCM elektrot frekans değişimleri, Δf, adsorplanan moleküllerin kütlesinin neden olduğu rezonans frekanstaki kaymadır. Bu nedenle rezonans frekanstaki azalma ve aynı zamanda elektrot kütlesindeki artma, elektrot yüzeyinde fosfonik asitlerin tutunarak bakır yüzeyinde koruyucu SAM'leri oluşturmasının bir göstergesidir. (Bkz. Çizelge 5.1). Şekil 5.2 rezonans frekansın hızla azalmaya başladığı ve zamanla sabit bir değere ulaştığı görülmektedir. Bu bakır yüzeyinde fosfonik asitlerin adsorpsiyonunun çok hızlı gerçekleştiğini göstermektedir. Cu-QCM elektrottaki frekans değişimi, 10^{-4} M AHP etanolik çözeltisine daldırıldığı ilk 1000 saniye içerisinde hemen azalıp, daha sonraki süreçte yaklaşık sabit bir değerde kalmaktadır. Frekanstaki sabitlenme adsorpsiyonun

ve kararlı bir AHP tek tabakasının oluşumunun tamamlandığını göstermektedir. Fakat ilk 1000 s sonunda BDPA için maksimum frekans değişiminin % 80'i oluşurken ADBP için maksimum frekans değişiminin % 40'ı oluşmuştur. ADBP ve BDPA'nın yaklaşık frekans sabitlenmesinin ~ 14500 saniyede olduğu Şekil 5.2'de görülmektedir. Bu nedenle bakır yüzeyinde ADBP ve BDPA SAM'lerinin tam olarak oluşması için 4 saatin gerekli olduğu sonucuna varılmıştır. Çalışılan üç farklı fosfonik asitin adsorpsiyon ve kararlılık süreci arasındaki farklılığın fosfonik asitlerin moleküler yapılarındaki farklılıktan kaynaklanması, kuantum kimyasal hesaplamaları kullanılarak tartışılmıştır.

Fosfonik asit SAM'inin oluşumu ve mekanizması, bakır yüzeyindeki aktif adsorpsiyon merkezlerinin fosfonik asit moleküllerinin adsorpsiyonu ile bloke edilmesine dayanır. Adsorpsiyon, metalin doğası ve yüzey yükü ile moleküllerin kimyasal yapısından etkilenmektedir. Adsorpsiyon mekanizmasında moleküler yapının etkisini araştırmak için bazı kuantum kimyasal hesaplamalar yapılmıştır. Dipol moment, oksijenin yükü (q_O), azotun yükü ($q_{N)}$ ve fosfatın yükü ($q_{P)}$ ile adsorplanan fosfonik asitlerin kütlesi, $\Delta m_{sam,}$ arasında bir ilişki olmadığı Çizelge 5.4'te görülmektedir. Bununla birlikte fosfonik asitlerin Δm_{sam} değerleri arttıkça E_H değerinin arttığı E_L ve E_L-E_H değerlerinin azaldığı görülmektedir. Şekil 5.16'da çalışılan bileşiklerin kuantum kimyasal hesaplama sonuçlarından Δm_{sam} karşı sırasıyla E_L, E_H ve E_L-E_H grafikleri çizilerek aralarındaki korrelasyonlar gösterilmektedir. Molekülün E_H değeri molekülün elektron verebilme yeteneğiyle ilişkilidir ve yüksek E_H değerleri uygun alıcı moleküller ile düşük enerjide seviyesinde boş orbitallere sahip elektron alabilen uygun moleküllere molekülün elektron verme eğilimini gösterir. Diğer taraftan E_L elektron alabilme yeteneği ve düşük E_L değerleri uygun elektron verici moleküllerden molekülün elektronları alma eğilimini göstermektedir (Liao et al., 2011; Obot et al., 2011). Ayrıca molekülün E_L ve E_H değerleri arasındaki enerji farkı metalik kompleks oluşumu ile ilgili bir büyüklüktür; enerji farkı ne kadar az ise oluşan kompleksin kararlılığı o kadar yüksektir. Buna bağlı olarak da yüzey kaplaması ve Δm_{sam} değerleri de yüksek olacaktır. Deney sonuçları ile kuantum kimyasal hesaplamalarının korrelasyonu bakır yüzeyine fosfonik asitlerin tutunabilme

yeteneğinin moleküllerin E_H, E_L ve E_L-E_H değerlerine bağlı olduğunu göstermektedir (Bkz. Şekil 5.16). Şekil 5.16 ve Çizelge 5.4 bakır yüzeyindeki SAM oluşumunun bir sonucu olan Δm_{sam} değerleri arttıkça E_H artıp E_L değerlerinin azaldığını göstermektedir. Ayrıca Δm_{sam} artmasıyla E_L-E_H değerlerinin azalması bakır ve fosfonik asit arasındaki koordine kovalent bağ oluşumunu göstermektedir. Buradan bakır yüzeyinde tutunan fosfonik asitlerin adsorpsiyonunun bir kimyasal mekanizmaya sahip olduğu sonucuna varılabilir. Fosfonik asitlerin kemisorpsiyonu koordine kovalent bağ oluşumunu içerir. İncelenen moleküller bakır yüzeyine fosfat grubundaki oksijen atomlarıyla adsorplanmaktadır (Şekil 6.1).



BDPA 218 **ADBP 184** **AHP 183**

Şekil 6.1 Fosfonik asitlerin bakır yüzeylerine tutunma şekilleri

Kaplanma oranı, adsorpsiyon geometrisi ve moleküler yapıya bağlı olan adsorpsiyon tabakaları ile doğrudan ilişkilidir. Moleküller yüzeye paralel ya da dikey olarak tutunabilmektedir. Metal yüzeyindeki molekülün yönelimi, kaplama oranını ve kuvvetli bağ yapma olasılığını etkilemektedir. Deneysel ve teorik verilerinde incelenmesi ile kaplı yüzey ve incelenen bileşiklerin Δm_{sam} değerleri BDPA > ADBP ≥ AHP sıralamasını izlediği belirlenmiştir. AHP, ADBP ve BDPA Δm_{sam} değerlerindeki farklılık fosfonik asitlerin moleküler yapısında azot atomu ya da ikinci bir fosfat grubu gibi substituentlerin bulunması ile ilişkilidir. Bu sonuç AHP ve ADBP içindeki N atomlarının da adsorpsiyona katıldığını göstermektedir. BDPA'nın adsorplanma

olasılığı simetrik yapısından dolayı AHP ve ADBP'den daha yüksektir. Adsorpsiyon merkezi olarak BDPA'nın moleküler yapısında bulanan fosfat grupları dikey ve/veya yatay olarak bakır yüzeyindeki moleküllerin adsorplanmasını kolaylaştırmaktadır. Böylece fosfat grupları ve metal yüzey arasındaki etkileşim daha fazla olabilmektedir.

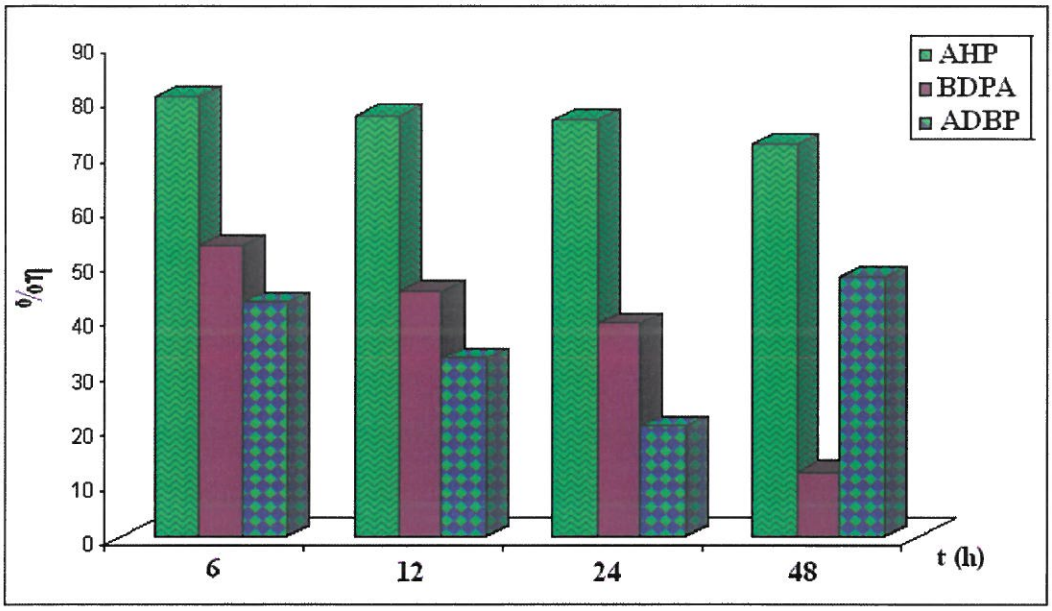
Şekil 5.11'de verilen bakır yüzeyinin SEM görüntüsüyle 10^{-4} M fosfonik asit çözeltilerinde bekletilen bakır yüzeylerinin görüntülerini kıyasladığımızda bu bakır yüzeylerinde flu bir tabaka gözlenmektedir. Bu da yüzeyin moleküllerle kaplandığını göstermektedir. SEM görüntüsünde BDPA molekülünün yüzeyde diğer moleküllere göre daha yoğun bir tabaka oluşturduğu net olarak görülmektedir.

SAM'lerin yoğun ve düzenli tek tabaka yapısı nedeniyle bakır yüzeyinde bir bariyer gibi hareket ederek korozyona karşı koruma sağladığı bilinmektedir. (Wang et al., 2002). Asidik bakır korozyonu için incelenen fosfonik asit SAM'lerinin koruma etkinliğini test etmek amacıyla, korozif 0,1 M H_2SO_4 çözeltisine AHP, BDPA ve ADBP SAM'leriyle kaplı Cu-QCM elektrot daldırılarak rezonans frekans değişimleri kaydedildi. Şekil 5.4'te kaplanmamış bakır elektrot ve fosfonik asit SAM'leriyle kaplı bakır elektrotun zamana karşı frekans değişimi gösterilmektedir. AHP, BDPA ve ADBP SAM'leriyle kaplı Cu-QCM elektrotların korozyon hızındaki azalma bakır yüzeyinde koruyucu tabakaların kalıcı olduğunu göstermektedir. Korozif ortamdaki kaplanmamış bakır yüzeyinin frekans değişiminden fosfonik asit SAM'leri ile kaplı bakır elektrodun frekans değişimlerinin daha az olduğu Şekil 5.4'te görülmektedir. Çizelge 5.2 incelendiğinde 0,1 M H_2SO_4 çözeltisindeki bakır yüzeyindeki incelenen fosfonik asit SAM'lerinin koruma etkinliği için sıralamanın AHP/Cu > BDPA/Cu > ADBP/Cu olduğu görülmektedir. Bu farklılık metal yüzeyinde farklı kaplama yoğunluğu ve fosfonik asit SAM'lerinin korozyona karşı koruyucu bir film gibi SAM'lerin etkinlik göstermesinden dolayı olabilir. AHP/Cu QCM elektrotun frekans değişimi asidik çözeltiye daldırıldıktan sonraki ilk yüzüncü saniyede azaldığı ve daha sonra yaklaşık olarak sabit bir değerde kaldığı Şekil 5.4' te görülmektedir. Bu değişim bakır yüzeyindeki koruyucu AHP SAM'inin kararlı olduğunun kanıtı olarak gösterilebilir. Bu gözlem metal yüzeyindeki organik moleküllerin kompleksleşme sürecinde çözünmeyen

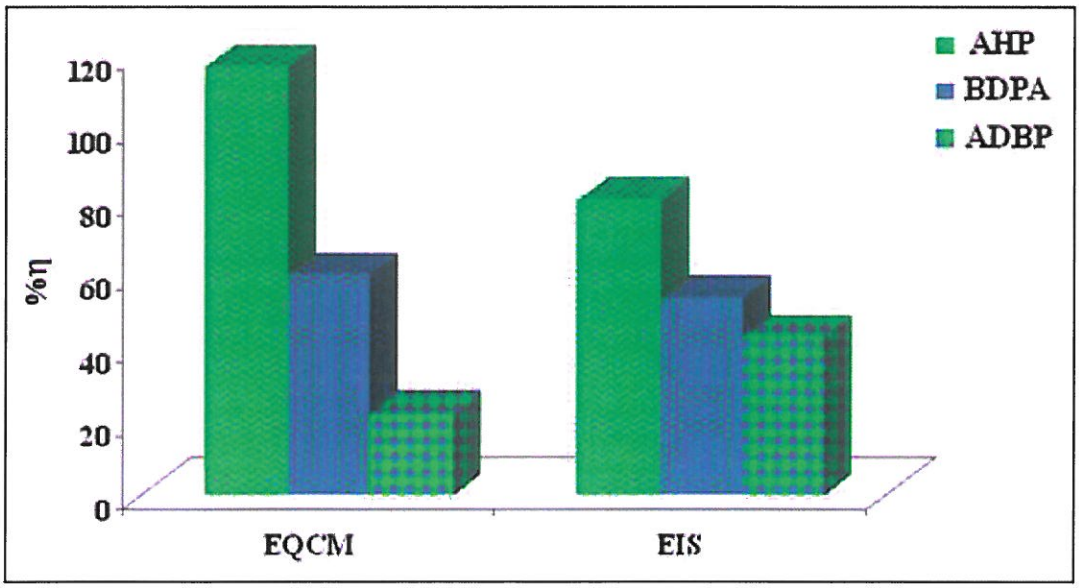
kararlı bir film oluşturmasından dolayı olduğunu açıkça göstermektedir. AHP/Cu SAM bakır oksit yüzeyini neredeyse tamamen korumaktadır ve korozyon sürecinde yok denecek kadar az kütle değişimi oluşmaktadır. ADBP/Cu elektrot H_2SO_4 çözeltisine daldırıldığı ilk 24 saat içerisinde Δf değerlerinde belirgin bir artış meydana geldiği Şekil 5.4' te görülmektedir. Bu bakır kaplamanın hızla çözünmesine bağlanabilir. Daha sonraki süreçte çözünme hızı, korozyon reaksiyonunun neden olduğu bakırın çözünmesi ve fosfonik asitlerin adsorpsiyon/desorpsiyon arasındaki çelişmelerinden dolayı düzensizdir (Curkovic et al., 2009). ADBP SAM'indeki bu kararsız yapıda iki durum etkili olabilir. i) ADBP bakır yüzeyinde homojen bir SAM oluşturmuştur fakat yüzeye iyi tutunan bir tek tabaka değildir. ii) ADBP SAM yoğun kaplanmıştır fakat ADBP SAM'i homojen bir yüzeye sahip değildir. Büyük olasılıkla homojen bir yüzey filmi oluşturulamamıştır. Diğer taraftan asidik çözeltiye daldırılan BDPA/ Cu QCM elektrotu oldukça farklı bir davranış sergilemektedir. Daldırıldığı ilk 36 saatte BDPA/ Cu elektrotun rezonans frekansı ADBP/Cu elektrota benzer şekilde yavaşça artmaktadır. Daha sonraki süreçte frekans değerleri belirgin şekilde artmaktadır. Hızlı frekans değişimi muhtemelen BDPA/Cu SAM yapısının bozulmasıyla çözünebilen Cu(II) kompleksinin oluşumundan kaynaklanmaktadır (Eşitlik 11)(Fonsati et al., 1998; Ferrah et al., 2011).

Fosfonik asit ile kaplı bakır elektrot yüzeylerinin elektrokimyasal özelliklerini araştırmak için EIS ölçümleri yapılmıştır. 25 ^{0}C' de 0,1 M H_2SO_4 ortamında kaplanmamış bakır için daldırma süresine bağlı olarak elde edilen Nyquist diyagramları Şekil 5.6'da verilmektedir. İlk 24 saatlik daldırma süresinde sırasıyla 6,12 ve 24 saatte düşük frekanslarda bir Warburg empedans ve yüksek frekanslarda küçük bir yarım daire ile ifade edilen kapasitif lup görülmektedir. Warburg empedans bakır yüzeyinde çözeltide H^+ ve çözünmüş oksijenin katodik difüzyon süreci ve çözeltideki metal/elektrot yüzeyindeki çözünmüş bakırın anodik difüzyonunu göstermektedir (Barcia et al., 1993; Lee et al., 1986). Kapasitif lup ise çift tabaka kapasitansı ve yük transfer direnci ile ilişkilidir. Çözünme etkisinin varlığında çift tabaka ideal bir kapasitör gibi davranmadığında sabit bir faz elemanı (Q), elektriksel çift tabakanın empedans davranışına uygun eşdeğer devrelerde kapasitör yerine kullanılmaktadır. Bu

sonuçlar H_2SO_4 çözeltisinde bakırın korozyon sürecinin, yük transfer direnci ve difüzyonun kontrolünde olduğunu göstermektedir. 48 saatlik daldırma süresinde, Warburg empedans gözlenmezken yarıçapı daldırma süresine bağlı basık bir kapasitif lup oluşmaktadır. Bu kütle taşınımının 24 saatten sonra korozyon reaksiyonunda çok az etkiye sahip olduğunu ve zamanla korozyon direncinin arttığını göstermektedir. Başka bir deyişle O_2 katodik indirgenmesi ve H_2SO_4 çözeltisindeki bakırın anodik çözünme reaksiyonu difüzyon kontrollüdür. Çizelge 5.2 ve Şekil 5.6'da görüleceği gibi kaplanmamış bakırın R_{ct} değerleri ve kapasitif lupun boyutu zamanla artmaktadır. Kapasitif lupun boyutunun artması ve Warburg empedansın yok olması bakır yüzeyinde bir bariyer oluşması gerektiğini göstermektedir. Bu bariyer muhtemelen güçlü asidik çözeltide Cu_2O ve CuO oluşamadığından çözünen Cu^{+2} iyonları ve SO_4^{-2} iyonları arasındaki reaksiyon ile çözünmeyen bir CuSO4 tabakasının oluşmasına bağlıdır. Cu/AHP SAM, Cu/BDPA SAM ve Cu/ADBP SAM için 0,1 M H_2SO_4 çözeltisindeki Nyquist diyagramları Şekil 5.7 Şekil 5.8 ve Şekil 5.9'da sırasıyla gösterilmektedir. Yüksek frekanslarda merkezi x ekseninin aşağısında kalan bir kapasitif lupu düşük frekanslarda Warburg empedansın takip ettiği görülmektedir. Daldırma süresinin artması ile Warburg empedans gözlenmezken ve yarıçapı daldırma süresine bağlı basık bir kapasitif lup oluşmaktadır. Fosfonik asit SAM'leri ile kaplı bakır elektrotlarda Warburg empedansın kaybolması bakır yüzeyinde oluşan SAM'in bakır korozyonunu önlediği gibi metal yüzeyindeki H^+ ve O_2'nin difüzyonunu da önlediğini göstermektedir. Aynı zamanda fosfonik asit SAM'leri ile kaplı bakır elektrotların Nyquist diyagramlarında gözlenen geniş kapasitif lup daldırma süresi arttıkça bakır yüzeyindeki SAM nedeniyle yük transfer dirençlerinin korozyon sürecinde yüksek olacağını göstermektedir. Çizelge 5.3'te kaplanan bakır elektrotların R_{ct} değerlerinin kaplanmayan bakır elektrotun Rct değerlerinden yüksek olduğu görülmektedir. Buna ek olarak daldırma süresi SAM'in direncinde ve belirgin şekilde R_{ct} değerlerinde artışa neden olmaktadır. Bu yoğun kaplanan tek tabakaların, difüzyon ve yük transfer direncini engelleyen geçirimsiz pasif bir kompleks tabaka olduğunu ortaya koymaktadır. Fosfonik asitlerin korozyon koruma etkinlikleri kıyaslandığında asitlerin AHP/Cu > BDPA > ADBP/Cu sıralamasıyla koruma etkinliklerinin arttığı Şekil 6.2' de gösterilmektedir. EQCM ve EIS tekniklerinde elde edilen korozyondan koruma etkinlikleri arasında bir uyum bulunduğu Şekil 6.3' te verilmektedir.



Şekil 6.2 0,1 M H_2SO_4 çözeltisindeki fosfonik asit filmleriyle kaplı bakır yüzeylerin zamana bağlı koruma etkinliği



Şekil 6.3 EQCM ve EIS teknikleri kullanılarak elde edilen koruma etkinlikleri

0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde bakır elektrot ve yüzey filmleriyle kaplı bakır elektrotların 48 saat bekletildikten sonra alınan SEM görüntüleri Şekil 5.12'de verilmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde bütün yüzeylerde aşınma olduğu gözlenmektedir. Şekil 5.12'de verilen BDPA ve kaplanmamış bakırın çözünmesinin hemen hemen yakın olduğu ve derin oyuklar oluştuğu görülmektedir. Kaplanmamış bakır elektrota nazaran ADBP kaplı bakır elektrot biraz daha az çözünmüştür. AHP kaplı bakır yüzeyinde ise yüzeysel çözünmeler gözlenmektedir. Bu çözünmeler bakır yüzeyinde kaplı olan AHP yüzey filmine ait bozunmalar olabilir. SEM yöntemi sonuçlarının elektrokimyasal sonuçlar ile uyumlu olduğu görülmektedir.

KAYNAK DİZİNİ

Amin M.A., Khaled K. F., 2010, Copper corrosion inhibition in O_2-saturated H_2SO_4 solutions, Corrosion Science, 52, 1194-1204 p.

Aslam C., Jadab S., Vıjayamohanan K., 2001, Applications of self - assembled monolayers in materials chemistry, Indian Academy of Sciences, 113 p.

Biddle Margaret M., 2001, An Introduction to Sams:Self-Assembled Monolayers in Organic Chemistry, 8 p.

Can, A., Ç., Malzeme bilgisi, 2006, Birsen Yayınevi, İstanbul, 109 s.

Curkovic Helena Otmacic, Stupnisek – Lisac Ema, Takenouti Hisasi, 2009, Electrochemical quartz crystal microbalance and electrochemical impedance Spectroscopy study of copper corrosion inhibition by imidazoles, Corrosion Science, 51, 2342-2348 p.

Denayer Jessica, Vocke Cedric, Deholle Joseph, Mekhalif Zineb, 2006, Formation on copper of perfluoroetheralkyl-thiol and dithiol self-assembled monolayers with a perfluoropolyether overlayer, Electrochimica Acta 63, 269-278 p

Eker Akdoğan A., 2009, Korozyon Ders Notları

Emregül Kaan C., Atakol Orhan, 2004, Corrosion inhibition of iron in 1M HCl solution with Schiff base compounds and derivatives, Materials Chemistry and Physics, 83, 373–379 p.

Erbil, M., 1985, Korozyon I, Segem, Adana, 1-235s

Erbil, M., 1984, Korozyon 1-2, Segem, Ankara, 148- 228 s.

KAYNAK DİZİNİ (devam)

Etheshamzade M., Shahrabi T., Hosseini M.G., 2006, Inhibition of copper corrosion by self assembled films of new schhiff bases and their modification with alkanethiols in aqueous medium, Applied Surface Science, 252, 2949-2959 p.

Ferrah Nacer , Abderrahim Omar, Didi Mohamed Amine, Villemin Didier, 2011, Removal of copper ions from aqueous solutions by a new sorbent: Polyethyleneiminemethylene phosphonic acid ,Desalination, 269,17–24 p.

Fonsati Micaela, Zucchi Fabrizio, Trabanelli Giordano, 1998, Study of corrosion inhibition of copper in 0.1 M NaCl using the EQCM technique, Electrochimica Acta, 44, 311-322 p

Hoque E., Derose J.A., Bhushan B., Hipps K. W., 2009, Low adhesion non-wetting phoshonate self-assembled monolayer films firmed on copper oxide surfaces, Ultramicroscopy, 109, 1015-1016 p.

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

Lee H. P. and Nobe K., 1986, Kinetics and mechanisms of Cu electrodissolution in chloride media, Journal of the Electrochemical Society, 133, 2035–2043 p.

Liu Yali, Yu Zhanfeng, Zhou Shuxue, Wu Limin, 2005, Self-assembled monolayers on magnesium alloy surfaces from carboxylate ions, Applied Surface Science, 10 p.

Lorenz W.J., Mansfeld F., Determination of corrosion rates by electrochemical DC and AC methods, 1981, Corrosion Science, 21, 647 p.

McCafferty E., 1997, On the determination of distributed double-layer capacitances from cole-cole plots, Corrosion. Science, 39, 243-254 p.

KAYNAK DİZİNİ (devam)

Metikos-Hukovic M., Babic R., Grubac Z., 2002, The study of aluminium corrosion in acidic solution with nontoxic inhibitors, 32, 35 p.

Owen M.P., Lawrance G.A., Donne S.W., 2007, An electrochemical quartz crystal microbalance study into the deposition of manganese dioxide, Electrochim.Acta, 52, 4630–4639 p.

Pourbaix, M., 1974. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, and Eng.Ed.,National Association of Corrosion Engineers, Houston-Texas, 384s.

Saraç S., 1995 Metal Kaplama Ve Elektrokimyasal Teknolojileri Çağlayan Kitapevi, İstanbul,44-48 s.

Sauerbrey G., 1959, Verwendung von Schwingquarzen zur, Zeitschrift fuer Physik,155, 206 p.

Schreiber, F., 2000, Structure and growth of self-assembling monolayer, progress in Surface Science, 65, 151 p.

Schwartz, D.K., 2001, Annual review of physical chemistry, mechanisms and kinetics of self-assembled monolayer formation, 107-112 p.

Schweitzer, P, A., Corrosion Engineering Handbook, 1996, New York, 557 p.

Sherif E. M., Park S.M., 2006, Effect of 1,4-naphtaquinone on aluminum corrosion in 0.50M sodium chloride solutions, *Electrochim. Acta*, 51, 1313-1321 p.

Smith Rachel K., Lewis Penelope A., Weiss Paul S., 2004, Patterning self-assembled monolayer, progress in Surface Science, 75, 1-68 p.

Teledgi J., Shaban A., Kalman E., 2000, EQCM study of copper and iron in presence of organic inhibitors and biocides, *Electrochim. Acta*, Vol. 45, 3639-3647p.

KAYNAK DİZİNİ (devam)

Tüken Tunç, Kıcır Nur, Elalan Tuğba, 2012, Self assembled film based on hexane-1,6-diamine and 2-mercapto-ethanol on copper, Applied Surface Science, 258, 6793-6799 p.

Üneri S., 1998, Korozyon ve Önlenmesi, Korozyon Derneği, Poyraz Ofset, Ankara, 9-54 s.

Vikipedi Web Sitesi, www.vikipedi.com.tr.

Wang C.T., Chen S. H., Ma H.Y., Hua L., Wang N.X., 2002, Study of the stability of Self- assembled N - vinylcarbazole monolayers to protect copper against corrosion, J. Serb. Chem. Soc., 67, 685-696 p.

Wang Duhua, Ni Yuhua, Huo Qun,. Tallman Dennis E, 2004, Self - assembled monolayer and multilayer thin films on aluminum 2024-t3 substrates and their corrosion resistance study, Thin Solid Films, 471 177-185 p.

Wu X., Ma H., Chen S., Xu Z., Sui A., 1999, General equivalent circuits for faradaic electrode processes under electrochemical reaction control, J. Electrochemical. Society, 146, 1847 p.

Yalçın, H., Koç, T., 1995, Korozyon ve Katodik Koruma, Form Ofset, Ankara, 105s.

Zhang Da-Quan, He Xian-Ming, Cai Qi-Rui, Gao Li-Xin, Kim Gui Soon, 2010, pH and iodide ion effect on corrosion inhibition of histidine self - assembled monolayer on copper, Thin Solid Films, 518, 2745–2749 p.