ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sema ÇELİK

BAKIRIN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARINA ASKORBİK ASİT ETKİSİ

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2012

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAKIRIN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARINA ASKORBİK ASİT ETKİSİ

Sema ÇELİK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez …/…/2012 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği/~~Oyçokluğu~~ ile Kabul Edilmiştir.

……	……..	…….
Yrd. Doç. Dr. Güray KILINÇÇEKER	Prof. Dr. Mehmet ERBİL	Doç. Dr. A. Ali GÜRTEN
DANIŞMAN	ÜYE	ÜY

Bu Tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No:

Prof. Dr. Selahattin SERİN
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma Ç. Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: FEF2011YL10

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

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BAKIRIN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARINA ASKORBİK ASİT ETKİSİ

Sema ÇELİK

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Güray KILINÇÇEKER
Yıl: 2012, Sayfa: 121
Jüri : Yrd. Doç. Dr. Güray KILINÇÇEKER
: Prof. Dr. Mehmet ERBİL
: Doç. Dr. A. Ali GÜRTEN

Bu çalışmada, bakırın elektrokimyasal davranışlarına Askorbik asidin etkisi % 3,5 NaCI çözeltisinde potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi kullanılarak araştırılmıştır. Askorbik asidin farklı derişimlerde Akım-Potansiyel eğrileri ve Nyquist eğrileri elde edilmiştir. Askorbik asit içeren ve içermeyen % 3,5 NaCI çözeltilerinde bakır elektrotun elektron mikroskopu (SEM) ile yüzey görüntüleri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlardan Askorbik asit % 3,5 NaCI çözeltisinde bakırın korozyonunu engellemektedir. İnhibisyon etkinliğinin askorbik asit konsantrasyonundaki azalma ile arttığı tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Bakır, Elektrokimyasal Teknikler, Korozyon, Adsorpsiyon izotermi.

ABSTRACT

MSc. THESIS

THE EFFECT OF ASCORBIC ACID IN THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF COPPER

Sema ÇELİK

ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

Supervisor : Asst. Prof. Dr. Güray KILINÇÇEKER
Year: 2012, Pages: 121
Jury : Asst. Prof. Dr. Güray KILINÇÇEKER
: Prof. Dr. Mehmet ERBİL
: Assoc Prof. Dr. A. Ali GÜRTEN

In this study, the effect of Ascorbic acid in the electrochemical behaviour of copper has been investigated in 3.5% *NaCl* solution using potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Current-potential curve and Nyquist diagrams were obtained in different concentrations of Ascorbic acid. The surface morphology of copper after their exposure to 3.5% *NaCl* solution with and without of Ascorbic acid was examined by scanning electron microscopy (SEM). The obtained results show that, Ascorbic acid inhibits corrosion of copper in 3.5% *NaCl* solution.Inhibition activity was determined to increase with decrease in the concentration of Ascorbic acid.

Keywords: Copper, Electrochemical techniques, Corrosion, Adsorption isotherm.

TEŞEKKÜR

Kimyagerlik mesleğinin öğrenilmesinde ara kademelerden biri olan yüksek lisans eğitimimin sonuna gelmiş bulunuyorum. Mesleğimin ayrıntılarını öğrenmek ve faydalı olmak için önümde aşmam gereken birçok engel olduğunun farkında olarak;

Yüksek lisans eğitimi boyunca ilminden faydalandığım, insani ve ahlaki değerleri ile de örnek edindiğim, yanında çalışmaktan onur duyduğum ve ayrıca tecrübelerinden yararlanırken göstermiş olduğu hoşgörü ve sabırdan dolayı değerli hocam, danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Güray KILINÇÇEKER'e,

Eğitim süresince bana yardımcı olan hocalarıma, birlikte çalışmaktan zevk aldığım Arş.Gör. Başak Doğru MERT'e, Arş.Gör. Gökmen SIĞIRCIK'a, Dr. Ali DÖNER'e, Dr. Serap Toprak DÖŞLÜ'ye, Dr.Ece Altunbaş ŞAHİN'e,Nurdeniz KICIR'a, Nida YEŞİLYURT'a, Rahime ELÇİ'ye, Ziraat.Müh. Emine Mermertaş UZEL'e, Sibel Kırdan ERKOVAN'a ve diğer tüm arkadaşlarıma, Bu çalışmanın yapılması için gerekli ortamı sağlayan Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne, çalışmalarıma maddi destek sağlayan Çukurova Üniversitesi Araştırma Projeleri Birimine, Bugünlere gelmemde büyük pay sahibi olan değerli aileme, sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER **SAYFA**

ÖZ I
ABSTRACT II
TEŞEKKÜR III
İÇİNDEKİLER ....…..IV
ÇİZELGELER DİZİNİ VI
ŞEKİLLER DİZİNİ VIII
SİMGELER VE KISALTMALAR XVI
1. GİRİŞ 1
1.1. Korozyonun Önemi 1
1.2. Korozyonu Önleme Yöntemleri ve İnhibitörler 4
1.3. Korozyon Hızının Belirlenmesi 12
1.4. Bakırın Korozyonu 17
1.5 Zayıf Asitler ve İyonlaşma Yüzdesi…….20
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR ..... …….. 23
3. MATERYAL VE METOT 33
3.1. Materyal 33
3.2. Metot 34
3.2.1. Deneysel Çalışmalar 34
4. BULGULAR VE TARTIŞMA ..... ……..37
4.1. Bakırın; pH' sı 4.0; 7.0; 9.0 olan %3,5 NaCl İçeren Ortamlardaki Elektrokimyasal Davranışları 37
4.1.1. Nyquist ve Bode Diyagramları 37
4.1.2. Akım-Potansiyel Eğrileri 40
4.2. Bakırın; pH' sı 4.0; 7.0; 9.0 olan $1x10^{-1}$- $1x10^{-4}$ M Askorbik Asit İçeren Ortamlardaki Elektrokimyasal Davranışları 42
4.2.1. Nyquist ve Bode Diyagramları 42
4.2.2. Akım-Potansiyel Eğrileri 55
4.3. Bakırın; pH' sı 4.0; 7.0; 9.0 olan %3.5 NaCl + $1x10^{-1}$- $1x10^{-4}$M Askorbik Asit İçeren Ortamlardaki Elektrokimyasal Davranışları 63

4.3.1. Nyquist ve Bode Diyagramları 63
4.3.2. Akım-Potansiyel Eğrileri 76
4.4. Bakırın; pH' sı 4.0; 7.0; 9.0 olan %3.5 NaCl, $1x10^{-1}$-$1x10^{-4}$ Askorbik Asit ve %3.5 NaCl+$1x10^{-1}$-$1x10^{-4}$M Askorbik Asit İçeren ortamlarda Elde Edilen Nyquist Diyagramlarının Karşılaştırılması 83
4.5. Bakırın; pH' sı 4.0; 7.0; 9.0 olan %3.5 NaCl, $1x10^{-1}$-$1x10^{-4}$ Askorbik Asit ve %3.5 NaCl+$1x10^{-1}$-$1x10^{-4}$M Askorbik Asit İçeren ortamlarda Elde Edilen Akım-Potansiyel Eğrilerinin Karşılaştırılması 88
4.6. Bakırın Yüzey Analizleri 96
4.7. Langmiur Adsorpsiyon İzotermi 99
4.8. Katodik Reaksiyonlar 106
4.9. Askorbik asidin pH ve Ayrışma Derecesini Belirleme……..108
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 115
KAYNAKLAR 117
ÖZGEÇMİŞ 121

ÇİZELGE DİZİNİ **SAYFA**

Çizelge 1.1. 25°C de sulu ortamlardaki bakırın termodinamik eğilimleri..... ..…..19

Çizelge 4.1. Bakırın 298 K de, pH' sı 4.0 olan %3.5 NaCl, $c = 1x10^{-1} - 1x10^{-4} M$ Askorbik Asit ve %3.5 NaCl + $c = 1x10^{-1} - 1x10^{-4} M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen korozyon potansiyeli, (E_{corr}); akım altındaki denge potansiyeli, ($E_{i=0}$); korozyon akımı, (i_{corr}); polarizasyon direnci, (R_p); lineer polarizasyon direnci, ($^*R_p$) ; serbest enerji, (ΔG) ve inhibitör etkinlik yüzdesi, (IE) değerleri..... ..…..93

Çizelge 4.2. Bakırın 298 K de, pH sı 7.0 olan %3.5 NaCl, $c = 1x10^{-1} - 1x10^{-4} M$ Askorbik Asit ve %3.5NaCl + $c = 1x10^{-1} - 1x10^{-4} M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen korozyon potansiyeli, (E_{corr}); akım altındaki denge potansiyeli, ($E_{i=0}$); korozyon akımı, (i_{corr}); polarizasyon direnci, (R_p); lineer polarizasyon direnci, ($^*R_p$) ; serbest enerji, (ΔG) ve inhibitör etkinlik yüzdesi,(IE) değerleri..... ..…..94

Çizelge 4.3. Bakırın 298 K de, pH sı 9.0 olan %3.5 NaCl, $c = 1x10^{-1} - 1x10^{-4} M$ Askorbik Asit ve %3.5NaCl + $c = 1x10^{-1} - 1x10^{-4} M$ M Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen korozyon potansiyeli, (E_{corr}); akım altındaki denge potansiyeli, ($E_{i=0}$); korozyon akımı, (i_{corr}); polarizasyon direnci, (R_p); lineer polarizasyon direnci, ($^*R_p$) ; serbest enerji, (ΔG) ve inhibitör etkinlik yüzdesi,(IE) değerleri..... ..…..95

Çizelge 4.4. 298K de pH=4.0'da Langmuir Adsorpsiyon İzotermi incelemesi için elde edilen termodinamik özellikler..... ..….101

Çizelge 4.5. 298K de pH=7.0'da Langmuir Adsorpsiyon İzotermi incelemesi için elde edilen termodinamik özellikler..... ..…..103

Çizelge 4.6. 298K de pH=9.0'da Langmuir Adsorpsiyon İzotermi incelemesi için elde edilen termodinamik özellikler..... ..…..104

ŞEKİLLER DİZİNİ **SAYFA**

Şekil 1.1. Yüklenmiş bir metal yüzeyi ve su dipollerinin, katyonların ve anyonların sıralanışlarının şematik gösterimi……..….3

Şekil 1.2. Askorbik Asidin açık molekül yapısı……...…..6

Şekil 1.3. Tafel ekstrapolasyonu yöntemiyle korozyon hızının belirlenmesi…...…13

Şekil 1.4. Polarizasyon direnci yöntemi ile çizilen *i* - *E* grafiği …….....14

Şekil 1.5. Metal/çözelti ara yüzeyinin elektronik eşdeğeri olan devre şeması…....15

Şekil 1.6. AC yöntemiyle elde edilen kompleks diyagramın şematik gösterimi…..16

Şekil 4.1. pH'sı 4.0 olan %3.5 NaCl çözeltisinde elde edilen nyquist diyagramı...37

Şekil 4.2. pH'sı 4.0 olan %3.5 NaCl çözeltisinde elde edilen bode diyagramı…...38

Şekil 4.3. pH'sı 7.0 olan %3.5 NaCl çözeltisinde elde edilen nyquist diyagramı…38

Şekil 4.4. pH'sı 7.0 olan %3.5 NaCl çözeltisinde elde edilen bode diyagramı…...39

Şekil 4.5. pH'sı 9.0 olan %3.5 NaCl çözeltisinde elde edilen nyquist diyagramı…39

Şekil 4.6. pH'sı 9.0 olan %3.5 NaCl çözeltisinde elde edilen bode diyagramı…..40

Şekil 4.7. pH'sı 4.0 olan %3.5 NaCl çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi……..40

Şekil 4.8. pH'sı 7.0 olan %3.5 NaCl çözeltisinde elde edilen akım- potansiyel eğrisi……...…...41

Şekil 4.9. pH'sı 9.0 olan %3.5 NaCl çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi……...…...41

Şekil 4.10. pH'sı 4.0 olan $1x10^{-1}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen nyquist diyagramı……...…….….42

Şekil 4.11. pH'sı 4.0 olan $1x10^{-1}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen bode diyagramı……...…….43

Şekil 4.12. pH'sı 4.0 olan $1x10^{-2}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen nyquist diyagramı……...……..43

Şekil 4.13. pH'sı 4.0 olan $1x10^{-2}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen bode diyagramı……...……..44

Şekil 4.14. pH'sı 4.0 olan $1x10^{-3}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen nyquist diyagramı……..44

Şekil 4.15. pH'sı 4.0 olan $1x10^{-3}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen bode diyagramı……..45

Şekil 4.16. pH'sı 4.0 olan $1x10^{-4}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen nyquist diyagramı……...……...46

Şekil 4.17. pH'sı 4.0 olan, $1x10^{-4}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen bode diyagramı……..46

Şekil 4.18. pH' sı 7.0 olan $1x10^{-1}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen nyquist diyagramı…….....47

Şekil 4.19. pH' sı 7.0 olan $1x10^{-1}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen bode diyagramı……..48

Şekil 4.20. pH' sı 7.0 olan $1x10^{-2}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen nyquist diyagramı…….....48

Şekil 4.21. pH'sı 7.0 olan $1x10^{-2}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen bode diyagramı……...…….....49

Şekil 4.22. pH' sı 7.0 olan $1x10^{-3}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen nyquist diyagramı……...…...49

Şekil 4.23. pH'sı 7.0 olan $1x10^{-3}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen bode diyagramı…….....50

Şekil 4.24. pH' sı 7.0 olan $1x10^{-4}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen nyquist diyagramı…….....50

Şekil 4.25. pH' sı 7.0 olan $1x10^{-4}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen bode diyagramı……..51

Şekil 4.26. pH' sı 9.0 olan $1x10^{-1}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen nyquist diyagramı……..51

Şekil 4.27. pH' sı 9.0 olan $1x10^{-1}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen bode diyagramı…….....52

Şekil 4.28. pH' sı 9.0 olan $1x10^{-2}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen nyquist diyagramı…….52
Şekil 4.29. pH' sı 9.0 olan $1x10^{-2}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen bode diyagramı……..53
Şekil 4.30. pH' sı 9.0 olan $1x10^{-3}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen nyquist diyagramı……..53
Şekil 4.31. pH' sı 9.0 olan $1x10^{-3}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen bode diyagramı…….....54
Şekil 4.32. pH' sı 9.0 olan $1x10^{-4}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen nyquist diyagramı……..54
Şekil 4.33. pH' sı 9.0 olan $1x10^{-4}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen bode diyagramı…….....55
Şekil 4.34. pH' sı 4.0 olan $1x10^{-1}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen akım- potansiyel eğrisi……..……56
Şekil 4.35. pH' sı 4.0 olan $1x10^{-2}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen akım- potansiyel eğrisi…….....56
Şekil 4.36. pH' sı 4.0 olan $1x10^{-3}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen akım -potansiyel eğrisi…….....57
Şekil 4.37. pH' sı 4.0 olan $1x10^{-4}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen akım- potansiyel eğrisi……..57
Şekil 4.38. pH' sı 7.0 olan $1x10^{-1}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen akım -potansiyel eğrisi…….....58
Şekil 4.39. pH' sı 7.0 olan $1x10^{-2}M$ M Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen akım -potansiyel eğrisi……...……...59
Şekil 4.40. pH' sı 7.0 olan $1x10^{-3}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen akım -potansiyel eğrisi…….....59
Şekil 4.41. pH' sı 7.0 olan $1x10^{-4}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen akım- potansiyel eğrisi…….....60

Şekil 4.42. pH' sı 9.0 olan $1x10^{-1}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen akım- potansiyel eğrisi……..61

Şekil 4.43. pH' sı 9.0 olan $1x10^{-2}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen akım- potansiyel eğrisi……..61

Şekil 4.44. pH' sı 9.0 olan $1x10^{-3}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen akım- potansiyel eğrisi……..62

Şekil 4.45. pH' sı 9.0 olan $1x10^{-4}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen akım -potansiyel eğrisi……..62

Şekil 4.46. pH' sı 4.0 olan %3.5 NaCl + $1x10^{-1}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen nyquist diyagramı…….....64

Şekil 4.47. pH' sı 4.0 olan %3.5 NaCl + $1x10^{-1}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen bode diyagramı…….....64

Şekil 4.48. pH' sı 4.0 olan %3.5 NaCl + $1x10^{-2}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen nyquist diyagramı……...65

Şekil 4.49. pH' sı 4.0 olan %3.5 NaCl + $1x10^{-2}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen bode diyagramı……...65

Şekil 4.50. pH' sı 4.0 olan %3.5 NaCl + $1x10^{-3}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen nyquist diyagramı……...66

Şekil 4.51. pH' sı 4.0 olan %3.5 NaCl +$1x10^{-3}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen bode diyagramı……...66

Şekil 4.52. pH' sı 4.0 olan %3.5 NaCl + $1x10^{-4}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen nyquist diyagramı…….....67

Şekil 4.53. pH' sı 4.0 olan %3.5 NaCl + $1x10^{-4}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı……..67

Şekil 4.54. pH sı 7.0 olan %3.5 NaCl + $1x10^{-1}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen nyquist diyagramı…….....68

Şekil 4.55. pH' sı 7.0 olan %3.5 NaCl + $1x10^{-1}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen bode diyagramı……...68

Şekil 4.56. pH' sı 7.0 olan %3.5 NaCl $1x10^{-2}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen nyquist diyagramı…….....69

Şekil 4.57. pH' sı 7.0 olan %3.5 NaCl + $1x10^{-2}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı…….....69

Şekil 4.58. pH sı 7.0 olan %3.5 NaCl + $1x10^{-3}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı…….....70

Şekil 4.59. pH sı 7.0 olan %3.5 NaCl + $1x10^{-3}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı……..70

Şekil 4.60. pH sı 7.0 olan %3.5 NaCl + $1x10^{-4}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen nyquist diyagramı……...71

Şekil 4.61. pH sı 7.0 olan %3.5 NaCl + $1x10^{-4}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen bode diyagramı…….....71

Şekil 4.62. pH sı 9.0 olan %3.5 NaCl + $1x10^{-1}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen nyquist diyagramı…….....72

Şekil 4.63. pH' sı 9.0 olan %3.5 NaCl + $1x10^{-1}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen bode diyagramı……...72

Şekil 4.64. pH sı 9.0 olan %3.5 NaCl + $1x10^{-2}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen nyquist diyagramı……..…….73

Şekil 4.65. pH sı 9.0 olan %3.5 NaCl + $1x10^{-2}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen bode diyagramı……...73

Şekil 4.66. pH sı 9.0 olan %3.5 NaCl + $1x10^{-3}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen nyquist diyagramı…….....74

Şekil 4.67. pH sı 9.0 olan %3.5 NaCl + $1x10^{-3}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen bode diyagramı…….....74

Şekil 4.68. pH sı 9.0 olan %3.5 NaCl + $1x10^{-4}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen nyquist diyagramı……...75

Şekil 4.69. pH sı 9.0 olan %3.5 NaCl + $1x10^{-4}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen bode diyagramı……...75

Şekil 4.70. pH' sı 4.0 olan %3.5 NaCl + $1x10^{-1}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi……...76

Şekil 4.71. pH' sı 4.0 olan %3.5 NaCl + $1x10^{-2}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi……...77

Şekil 4.72. pH' sı 4.0 olan %3.5 NaCl + $1x10^{-3}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi……...77

Şekil 4.73. pH' sı 4.0 olan %3.5 NaCl + $1x10^{-4}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi……..….....78

Şekil 4.74. pH' sı 7.0 olan %3.5 NaCl + $1x10^{-1}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi……..78

Şekil 4.75. pH' sı 7.0 olan %3.5 NaCl + $1x10^{-2}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi……...79

Şekil 4.76. pH' sı 7.0 olan %3.5 NaCl + $1x10^{-3}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi…….....79

Şekil 4.77. pH' sı 7.0 olan %3.5 NaCl + $1x10^{-4}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi…….....80

Şekil 4.78. pH' sı 9.0 olan %3.5 NaCl + $1x10^{-1}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi…….....81

Şekil 4.79. pH' sı 9.0 olan %3.5 NaCl + $1x10^{-2}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi…….....81

Şekil 4.80. pH' sı 9.0 olan %3.5 NaCl + $1x10^{-3}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi……...82

Şekil 4.81. pH' sı 9.0 olan %3.5 NaCl + $1x10^{-4}M$ Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi…….....82

Şekil 4.82. pH' sı 4.0; 7.0; 9.0 olan %3.5 NaCl içeren ortamlarda elde edilen nyquist diyagramları…….....83

Şekil 4.83. pH' sı 4.0'da $1x10^{-1}M$ (a), $1x10^{-2}M$ (b), $1x10^{-3}M$ (c) $1x10^{-4}M$ (d) Askorbik Asit içeren ortamlarda elde edilen nyquist diyagramları…...84

Şekil 4.84. pH' sı 7.0'da $1x10^{-1}M$ (a), $1x10^{-2}M$ (b), $1x10^{-3}M$ (c) $1x10^{-4}M$ (d)
Askorbik Asit içeren ortamlarda elde edilen nyquist diyagramları…..85
Şekil 4.85. pH' sı 9.0'da $1x10^{-1}M$ (a), $1x10^{-2}M$ (b), $1x10^{-3}M$ (c$1x10^{-4}M$ (d)
Askorbik Asit içeren ortamlarda elde edilen nyquist diyagramları…..86
Şekil 4.86. pH' sı 4.0'da $1x10^{-1}M$ (a), $1x10^{-2}M$ (b), $1x10^{-3}M$ (c) $1x10^{-4}M$ (d)
Askorbik Asit + % 3.5 NaCI içeren ortamlarda elde edilen
nyquist diyagramları……86
Şekil 4.87. pH' sı 7.0'da $1x10^{-1}M$ (a), $1x10^{-2}M$ (b), $1x10^{-3}M$ (c)$1x10^{-4}M$ (d)
Askorbik Asit + % 3.5 NaCI içeren ortamlarda elde edilen
nyquist diyagramları…….....87
Şekil 4.88. pH' sı 9.0'da $1x10^{-1}M$ (a), $1x10^{-2}M$ (b), $1x10^{-3}M$ (c) $1x10^{-4}M$ (d)
Askorbik Asit + % 3.5 NaCI içeren ortamlarda elde edilen
nyquist diyagramları…….……88
Şekil 4.89. pH' sı 4.0; 7.0; 9.0 olan %3.5 NaCl içeren ortamlarda elde edilen
akım-potansiyel eğrileri…….....89
Şekil 4.90. pH' sı 4.0'da, $1x10^{-1}M$ (a), $1x10^{-2}M$ (b), $1x10^{-3}M$ (c) $1x10^{-4}M$ (d)
Askorbik Asit içeren ortamlarda elde edilen
akım -potansiyel eğrileri……...89
Şekil 4.91. pH' sı 7.0'da, $1x10^{-1}M$ (a), $1x10^{-2}M$ (b), $1x10^{-3}M$ (c) $1x10^{-4}M$ (d)
Askorbik Asit içeren ortamlarda elde edilen
akım- potansiyel eğrileri……...90
Şekil 4.92. pH' sı 9.0'da, $1x10^{-1}M$ (a), $1x10^{-2}M$ (b), $1x10^{-3}M$ (c) $1x10^{-4}M$ (d)
Askorbik Asit içeren ortamlarda elde edilen
akım- potansiyel eğrileri……...90
Şekil 4.93. pH' sı 4.0'da $1x10^{-1}M$ (a), $1x10^{-2}M$ (b), $1x10^{-3}M$ (c)$1x10^{-4}M$ (d)
Askorbik Asit + % 3.5 NaCI içeren ortamlarda elde edilen
akım- potansiyel eğrileri…….....91
Şekil 4.94. pH' sı 7.0'da $1x10^{-1}M$ (a), $1x10^{-2}M$ (b), $1x10^{-3}M$ (c) $1x10^{-4}M$ (d)
Askorbik Asit + % 3.5 NaCI içeren ortamlarda elde edilen
akım- potansiyel eğrileri……...91

Şekil 4.95. pH' sı 9.0'da $1x10^{-1}M$ (a), $1x10^{-2}M$ (b), $1x10^{-3}M$ (c)$1x10^{-4}M$ (d) Askorbik Asit + % 3.5 NaCI içeren ortamlarda elde edilen akım -potansiyel eğrileri…….....92

Şekil 4.96. pH= 4.0' da bakırın, %3.5 NaCl (a),$1x10^{-4}M$ Askorbik Asit (b) ve $1x10^{-4}M$ Askorbik Asit + %3.5 NaCI (c) çözeltilerinden elde edilen sem görüntüleri……..96

Şekil 4.97. pH= 7.0' da bakırın, %3.5 NaCl (a),$1x10^{-4}M$ Askorbik Asit (b) ve $1x10^{-4}M$ Askorbik Asit + %3.5 NaCI (c) çözeltilerinden elde edilen sem görüntüleri……..97

Şekil 4.98. pH= 9.0' da bakırın, %3.5 NaCl (a),$1x10^{-4}M$ Askorbik Asit (b) ve $1x10^{-4}M$ Askorbik Asit + %3.5 NaCI (c) çözeltilerinden elde edilen sem görüntüleri……..98

Şekil 4.99. pH' sı 4.0' da $1x10^{-1}-1x10^{-4}M$ Askorbik asit içeren ortamlarda elde edilen c/θ – c grafiği……....102

Şekil 4.100.pH' sı 4.0' da %3.5 NaCI+ $1x10^{-1}-1x10^{-4}M$ Askorbik asit içeren ortamlarda elde edilen c/θ – c grafiği…….102

Şekil 4.101.pH' sı 7.0' da $1x10^{-1}-1x10^{-4}M$ Askorbik asit içeren ortamlarda elde edilen c/θ – c grafiği……...103

Şekil 4.102.pH' sı 7.0' da %3.5 NaCI+ $1x10^{-1}-1x10^{-4}M$ Askorbik asit içeren ortamlarda elde edilen c/θ – c grafiği……..…104

Şekil 4.103.pH' sı 9.0' da $1x10^{-1}-1x10^{-4}M$ Askorbik asit içeren ortamlarda elde edilen c/θ – c grafiği……...105

Şekil 4.104.pH' sı 9.0' da %3.5 NaCI + $1x10^{-1}-1x10^{-4}M$ Askorbik asit içeren ortamlarda elde edilen c/θ – c grafiği…….105

SİMGELER VE KISALTMALAR

Cu	: Bakır
R_p	: Polarizasyon direnci
$R_{p(inh)}$	: İnhibitörlü koşullardaki polarizasyon direnci
$I\,E$	: İnhibitör etkinliği
Z	: Empedans
Z'	: Gerçek empedans
Z''	: Sanal empedans
θ	: Faz açısı
$E_{i=0}$	: Sıfır akım potansiyeli
C_{inh}	: İnhibitör derişimi
i_{cor}	: Korozyon akım yoğunluğu ($A.cm^{-2}$)
E	: Elektrot potansiyeli (V, vs. Ag/AgCl)
E^0	: Açık devre potansiyeli (V, vs. Ag/AgCl)
EIS	: Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu

1. GİRİŞ

1.1. Korozyonun Önemi

Korozyon doğal bir afettir. Sınırlı doğal kaynakların korozyonla kaybedilmesi, insanlığın refahı için kullanılması gereken enerjinin, yatırımın, emeğin israfıdır. Bu kaybın milli gelirin % 3-5'i olduğu tahmin edilmektedir. Doğal bir olayın önlenmesi ise bu olayı tanımakla olanaklıdır. Korozyon olayları son derece değişik ve karmaşık faktörlere bağlı olduğundan bu günün koşullarında bu olayı tamamen önlemek olanaksızdır. Ancak, insanlığın geleceğini de çok yakından ilgilendiren bu olaya kayıtsız da kalınamaz. Korozyon olayları herkesçe bilindiği, etkenleri tanındığı takdirde önemli ölçüde azaltılabilir (Erbil 1984).

Korozyon, metallerin içinde bulundukları ortam ile kimyasal veya elektrokimyasal reaksiyonlara girerek metalik özelliklerini kaybetmeleri olayıdır. Teknikte kullanılan metallerin çoğu oksijen, su, sülfürlü, fosfatlı, bileşikler gibi birçok maddelere karşı büyük ilgi gösterirler. Bu gibi maddelerle metaller tepkime vererek metalik doğalarını değiştirirler. Söz konusu değişim, termodinamik olarak en kararlı bileşiklerine dönüşme eğilimlerinden kaynaklanır. Bütün metaller doğada mineral olarak bulundukları hale dönüşmek eğilimindedir. Bilindiği gibi metaller doğada oksitleri, sülfürleri v.b. gibi değişik bileşikleri halinde bulunurlar. Metal haline getirilirlerken uygulanan metalurjik işlemlerle doğaları değiştirilmiştir. Enerji kapasiteleri arttırılmış, entropileri küçültülmüş ve bu şekilde metalik yapıyı sağlamak üzere enerji sarf edilmiştir. Bir metali termodinamik bir sistem olarak düşünürsek, üretimleri sırasında verilen enerjiyle kararsız bir sistem halindedir. Çevresiyle etkileşerek fazla enerjisini dışarı vermesi, entropisini büyültmesi ve doğadaki kararlı bileşiği haline dönüşmesi doğal bir olaydır. Bu nedenle korozyon olayları enerji açığa çıkararak kendiliğinden yürür. Bazı soy metaller hariç teknolojik öneme sahip bütün metal ve alaşımlar korozyona uğrayabilir.

Korozyon, elektriksel ara yüzey olarak adlandırılan elektrot/elektrolit ara yüzeyinde olur. Elektriksel ara yüzey terimi bir elektrolitin sınırında fazlar arasındaki

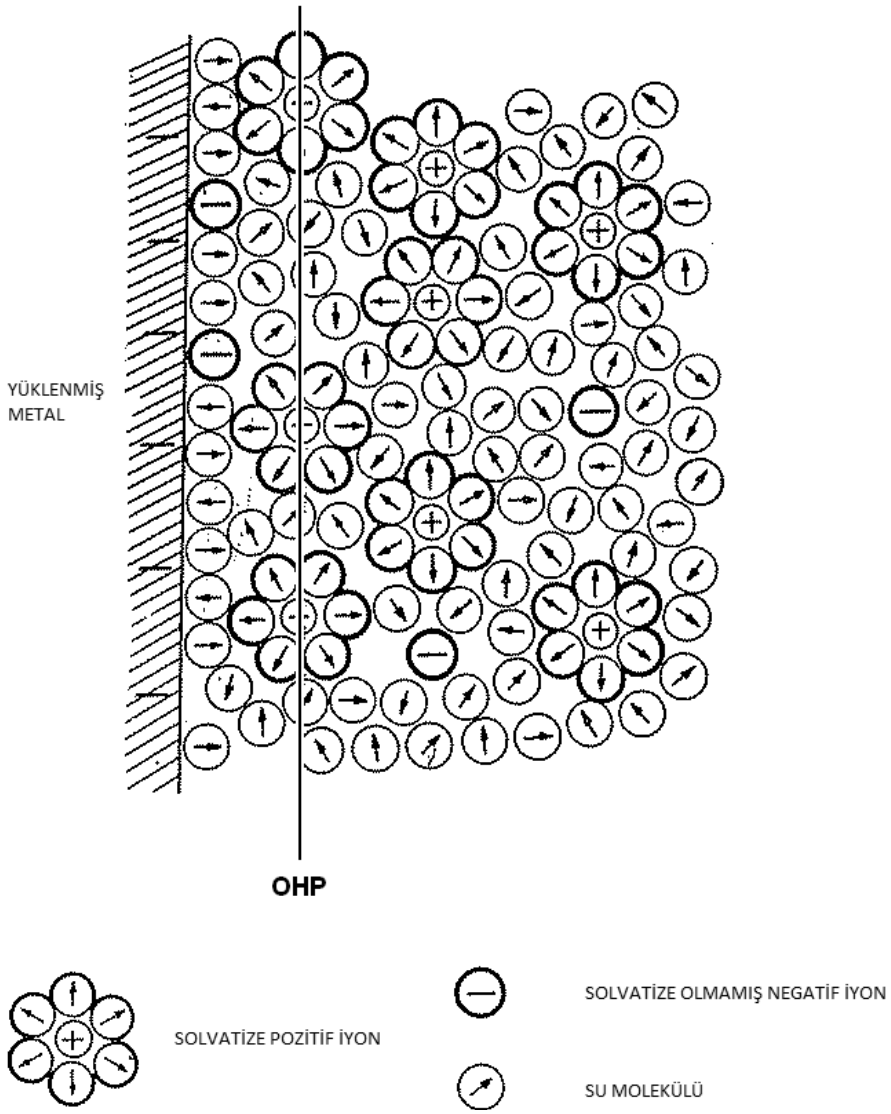
bölgeyi oluşturan iyonlar, yönlenmiş dipoller ve elektronların sıralanışını anlatmak için kullanılır (Bockris ve Reddy, 1977).

Elektrot/elektrolit ara yüzeylerinde yürüyen tepkimeler başlıca beş kademede gerçekleşir.

a) Difüzlenme: Elektrolit içerisinde bulunan iyon ve moleküller elektrot yüzeyine doğru difüzlenir,
b) Adsorplanma: Elektrolit içerisinden gelen ve yüzeye kadar difüzlenmiş moleküller yüzeyde adsorbe olur,
c) Reaksiyon Kademesi: Yüzeye adsorbe olan moleküller elektrokimyasal tepkimeye uğrar,
d) Desorplanma: Elektrokimyasal tepkime sonucu yüzeyde oluşan ürünler desorbe olur,
e) Geriye difüzlenme: Desorbe olmuş ürün molekülleri, yüzeyden çözelti içine doğru difüzlenir.

Bu döngünün tamamlanması ile birlikte yeni bir tepkimeyi başlatmak üzere elektrot yüzeyi serbest hale geçer ve yukarıda belirtilen tepkimeler yeni iyonlarla belirtilen sırayla tekrarlanır.

Korozyon tepkimeleri elektrot/elektrolit ara yüzeyinde metalin çözünmesi şeklinde gerçekleşir. Korozyon ürünlerinin yüzeyden uzaklaşması korozyonun sürmesini sağlar. Yukarıda değinilen ve yüzeyde tepkime vermek üzere difüzyonla gelip tepkime ürünlerinin desorpsiyonu ile olayın sürmesini sağlayan iyonlar daha çok katodik tepkimeyi üstlenenlerdir. Korozyon olaylarında hem katodik tepkime ürünlerinin hem de korozyon ürünlerinin uzaklaşması yüzeyin daha sonraki tepkimesi için açık kalmasını sağlar ve elektrolit içerisinde bulunan diğer iyon ve moleküller aracılığıyla elektrot/elektrolit ara yüzeylerinde olay aynı şekilde devam eder.



Şekil 1.1. Yüklenmiş bir metal yüzeyi ve su dipollerinin, katyonların ve anyonların sıralanışlarının şematik gösterimi

Elektrot/elektrolit ara yüzeylerinde meydana gelen tepkimelerde en önemli basamak adsorpsiyon kademesidir. Fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki tür adsorpsiyon vardır. Fiziksel adsorplanmada iyon veya moleküller, yüzeyde Van der Waals kuvvetleri ile tutulur. Bu tür adsorpsiyonlarda adsorplanma ısıları düşüktür. Kimyasal adsorplanmada adsorbe olan moleküller ve iyonlar yüzeyde Valans kuvvetleri tarafından tutulmaktadır. Bu kuvvetler, fiziksel adsorpsiyon kuvvetlerinden daha güçlü olup, kimyasal adsorpsiyon ısıları da fiziksel adsorplanma ısılarına kıyasla çok fazladır (Erbil, 1980).

1.2. Korozyonu Önleme Yöntemleri ve İnhibitörler

Teknikte oldukça fazla miktarlarda kullanılan metal ve alaşımlarının korozyonu tamamıyla önlenememesine rağmen dikkate değer ölçüde azaltılabilmesi için kullanılan birçok yöntem geliştirilmiştir (Erbil, 1985). Tabi, bu yöntemlerden hangisinin kullanılacağına dair karar verme aşamasındayken, metalin türü ve ortamla olan etkileşimi gibi parametreler göz önünde bulundurulmalıdır. Ayrıca, korozyonun mekanizmasına uygun bir koruma yönteminin uygulanıyor olması, korumanın başarılı olmasındaki en önemli unsurlardan birisidir.
Genel olarak korozyonu önlemede başvurulan yöntemler aşağıda sıralanmıştır.

- Malzeme seçimi
- Ortam koşullarının değiştirilmesi
- İnhibitörler
- Kaplama
- Dizayn

Korozyonu önlemenin en genel yolu kullanıldığı yere uygun metal ve alaşımların seçilmesidir. Genel olarak saf metallerin korozyona karşı dayanıklılığı az miktarda da olsa diğer metallerden içeren alaşımlara göre daha iyidir. Saf metaller yüksek fiyatları, yumuşak ve zayıf olmalarından dolayı çok tercih edilmezler.

Yüksek korozyon eğilimine karşın, bazı metaller korozyona dayanıklı diyebileceğimiz ölçüde yavaş çözünebilirler. Potansiyel-pH diyagramlarından kolaylıkla anlaşılabileceği üzere, bu tür metallerin başlıca özelliği üst yüzeyde koruyucu bir film oluşturmalarıdır. Bu şekilde pasifleşen metalin korozyon hızında da bir düşüş meydana gelir. Bu tabakanın yapısı ve oluşumunu sağlayan mekanizmalar hakkında çok farklı ve bazen birbirleriyle çelişen teori ve yaklaşımlar vardır.

Çözelti içindeki anodik reaksiyon ürünlerinin artması metalin pasifliğini dolaylı olarak etkiler. Yüzeyde oluşan bileşiğin çözünürlüğü az olduğunda metal yüzeyi dolayında oluşan iyonlar tuz oluşturarak yüzeyde çökelirler ve böylece hızlı

bir akım azalmasına neden olurlar. Bu olaya “tuz pasifliği” denir ve gerçek pasifliğin sağlanmasını kolaylaştırır (Rozenfeld ve Ark., 1981).

Ortamda bulunan bileşenlerin de (iyonlar ya da moleküller) metaller üzerindeki etkisi oldukça karmaşık olup, korozyonu; kimyasal madde derişimi, sıcaklık, pH, iyon türü ve çözünmüş oksijen gibi ortam parametrelerine bağlılığı, genel olarak belirli bir kurala uymamaktadır (Bockris ve Reddy, 1977).

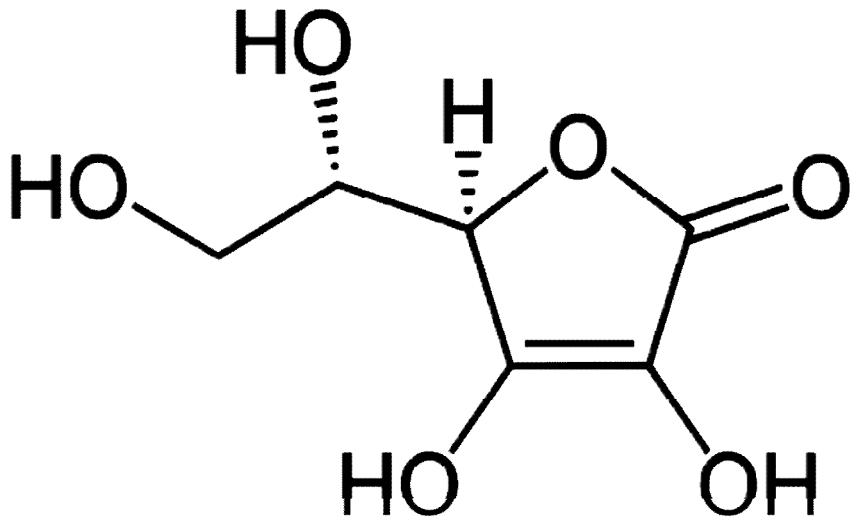
Metal yüzeyine adsorplanan iyon ya da moleküllerin genel etkileri korozyonda büyük önem taşır. Korozif ortama az miktarda eklendiklerinde metalin bulunduğu ortamla tepkimesini etkin olarak denetleyen, korozyon hızını azaltan veya durduran maddeler inhibitör olarak adlandırılır. Metal cinsinin değiştirilmesinin ekonomik olmadığı hallerde, çevrenin korozif özelliğini azaltmak amacıyla inhibitör kullanılması yoluna gidilmektedir. Özellikle soğutma sularında olduğu gibi kapalı sistemlerde, inhibitör kullanımı korozyonla mücadelede en ekonomik yöntemi oluşturmaktadır.

Teknikte kullanılabilirlikleri açısından daha çok organik yapıdaki inhibitörlerin kullanımları günden güne hızla artmaktadır. Organik inhibitörler metal yüzeylerine adsorbe olarak metalin çözünme ve metal yüzeyinde indirgenme tepkimelerini azaltırlar. Metali korumak için kullanılacak inhibitörün seçimi sırasında, metali hangi oranda koruyabildiği ölçüsü haricinde, kullanılan maddelerin çevreye etkilerini de dikkate almak gerekmektedir. Çünkü bazı maddeler metallerin korozyon hızlarını azaltmasına karşın toksik özellik gösterebilirler. Sahip oldukları toksik özelliklerinin canlılara olan etkilerinin yok edilmesi için, doğaya atılmalarından hemen önce, bunların ek arıtma süreçlerinden geçirilmesi gerekmektedir (Doğan, 2011). Diğer yandan aynı metali koruyabilmek için, belirli ortamda kullanılabilecek inhibitör seçenekleri varsa, bunlardan canlı yapısına zararlı etkileri olmayanın seçilmesi daha akıllıca olacağından, son yıllarda toksik özelliği olmayan organik maddelerin bu amaç doğrultusunda belirlenmesi ve araştırılması çabaları hız kazanmıştır.

İnhibitör özelliği olan maddelerin; inhibisyon etkilerinin ilk basamağının metal/çözelti arayüzeyine adsorpsiyonu olduğu kabul edilir. Adsorpsiyon inhibitörleri genellikle N, S veya O içeren polar fonksiyonel grupları olan konjuge

sistemlerdir. Deneysel sonuçlar organik molekülün yapısında bulunan fonksiyonel grupların, inhibitör etkinliğini arttırdığını göstermektedir. Organik molekülde; -OH-, -CHO, -COOH, -CN-, -SN, CO, -NH3, SO3 gibi gruplar, ya da çift bağ üçlü bağ, ortaklanmamış elektronlar varsa, madde ile metalin kolayca etkileşeceği sıfır yük potansiyelini değiştirerek etkinliği arttırdıkları bilinmektedir (Keleş, 2008). Organik moleküllerde bulunan fonksiyonel grupların etkisi, elektron yoğunluğunun bu gruplar üzerinde daha büyük olmasından kaynaklanmaktadır.

Daha önce yapılan çalışmalarda belirtildiği gibi, toksik özelliği olmayan organik maddelerin korozyon inhibitörü olarak kullanılması, bu maddelerin çevreye olan zararlı etkilerinin en aza indirilmesi açısından önem arz etmektedir. Bu kapsamda, bu çalışmada farklı derişimlerdeki askorbik asidin bakırın korozyonundaki inhibisyon etkinliğinin olup olmadığı araştırılmıştır. Askorbik asitin molekül yapısı Şekil 1.2'de verilmektedir.



Şekil 1. 2. Askorbik Asidin açık molekül yapısı.

Askorbik asit kuvvetli bir indirgeyici ajandır. Bu özellik enediol (C-2, C-3) hidroksil gruplarından hidrojen atomlarının ayrısmasına baglıdır. Yüksek polaritesi nedeniyle suda kolayca çözünürken apolar solventlerde çözünmezler. 280 mV'lik düşük bir redoks potansiyeline sahip olması, onun hemen tüm diğer okside olan serbest radikallerle reaksiyona girme potansiyelinin var olduğu anlamına gelir.

Askorbik asit temelde pH kontrolü amacıyla bir asit düzenleyici, oksijeni absorplama özelliği sayesinde tepe boşluğu olan ürünlerde antioksidan olarak görev yapmaktadır. Önceki çalışmalarda inhibitör olarak kullanımı da araştırılmış fakat bununla ilgili literatürde farklı metallere uygulanabilirliği yeterli değildir. Örneğin askorbik asidin alkali ortamda çeliğin korozyonuna inhibitör etkinliği çalışılmış, 10^{-3} M gibi düşük konsantrasyonda çözünmez şelat oluşumu ve pasif film yüzeyinde Cl^- adsorpsiyonunu engelleyerek en uzun çukur oluşum zamanı elde edilmiştir. Böylece çukur korozyon inhibitörü olarak davrandığı gözlenmiştir. Daha düşük ve daha yüksek konsantrasyonlarda çukur oluşumu hızlanmıştır (Valek, 2008). Bu çalışmada farklı konsantrasyonlarda üç farklı pH da bakır üzerindeki inhibitör etkinliği araştırılmış, en iyi inhibitör özelliğini en düşük konsantrasyonlarda gösterdiği saptanmıştır ($1x10^{-4}$).

Bazı inhibitörler metal yüzeyinde adsorplanarak etkin olurlar. Metal yüzeyinde adsorplanan her iyon inhibitör değildir. Adsorplanan iyon ya da moleküller metal yüzeyindeki etkilerine göre, değişik derişimlerde etkin olan inhibitörler veya katalizörler olabilirler. Metal yüzeyine adsorplanan moleküllerin adsorpsiyonu sonucu beklenen etkileri şu biçimde özetlemek olanaklıdır (Lorenz ve El. Miligy, 1974 ve Erbil, 1980).

I. Metal yüzeyinde normal kapatma etkisi yapabilirler;

Yüzeyde adsorplanan iyonların hiçbir özelliği olmayabilir. Yüzeyi kapatarak korozyon tepkimelerinin olacağı aktif yüzeyi küçültür. Bunun sonucu korozyon hızı yavaşlar. Böyle bir kapatma etkisi, yüzeyin tamamen kapatılması veya yüzeyin aktif noktalarının kapatılması halinde kendini gösterir. Her iki durumda da korozyon hızı yavaşladığı için akım-potansiyel eğrilerinde kaymalar olur.

II. Metal yüzeyinde adsorplanan iyonlar yüzeyi aktifleştirebilirler veya kendisi aktif olabilir;

Bu koşullarda değişik olasılıklar söz konusudur:

a) Kapatılmamış yüzeyde normal elektrot tepkimeleri sürebilir,

b) Metal yüzeyinde adsorplanan iyonların katodik indirgenmesi veya anodik yükseltgenmesi olabilir,

c) Kapatılmış yüzeyde normal elektrot tepkimeleri de sürebilir. Böyle durumlarda gözlenen akım, hem elektrot tepkimelerinden hem de yan tepkimelerden ileri geldiği için, eklenen iyonların gerçek elektrot tepkimesini yavaşlatıp yavaşlatmadığını anlamak zordur, katalizör olması dahi olanaklıdır.

Yüzeyde aktifleştirici bir kaplama olmuşsa, esas tepkime kaplanmış yüzeyde olur. Böyle koşullarda anodik veya katodik tepkimenin aktifleşme enerjisinin iki ayrı enerji engeline bağlı olduğu kabul edilmektedir (Bockris ve Lorenz, 1971).

Çok çeşitli tip ve bileşimde inhibitör mevcuttur. İnhibitör olarak adlandırılan maddeler korozyon reaksiyonundan sorumlu olan elektrokimyasal reaksiyonların kinetiği üzerine etkiyebildikleri oranda korozyon hızını değiştirirler. İnhibitörler etkidikleri elektrokimyasal reaksiyonun türüne göre Evans tarafından üç gruba ayrılmıştır (Evans, 1990). Toplam korozyon reaksiyonunun anodik dalını yavaşlatan inhibitörler " anodik inhibitör ", katodik dalının yavaşlatanlar "katodik inhibitör", her iki dalını da birlikte yavaşlatabilenler ise "karma inhibitörler" olarak verilmektedir (Erbil, 1984).

İnhibitörler korozyondan sorumlu reaksiyonun kinetiğini değiştirdiğinden, etkinliğin ve etki mekanizmasının sağlıklı olarak belirlenebilmesi için korozyon reaksiyonunun kinetik mekanizmasının sağlıklı olarak bilinmesi gerekir. Korozyon inhibitörleri üzerine yapılan araştırmalar inhibitörlü ve inhibitörsüz elektrolitler için de metalin çözünme mekanizması ile ilgili temel düzenliklerdeki değişmelerin saptanması ve inhibitör etkinliklerinin molekül mekanizmasının belirlenmesi konularında yoğunlaştırılmıştır.

İnhibitörlerin etki mekanizmaları göz önüne alındığında organik inhibitörler ve inorganik inhibitörler olmak üzere inhibitörleri başlıca iki sınıfa da ayırabiliriz. İnorganik inhibitörler çoğunlukla nötr elektrolitler içinde kullanılırlar ve anodik reaksiyon üzerine etki ederek metalin pasifleşmesini sağlarlar. Nötr elektrolitler içinde katodik depolarizatör olan O_2 ortamdan tamamen uzaklaştırılmadıkça, korozyonun yavaşlatılması için sadece katodik reaksiyon kinetiğinin değişimine

bağlı önemli bir etkiye çok az rastlanır. Sodyum silikatın ($Na_2Si_2O_5$) Seryum(III)klorür ($CeCl_3$) le çinkonun korozyonuna karşı NaCl' lü ortamda kombine kullanıldığı, bir çalışmada çinkonun anodik ve katodik reaksiyonlarını $Zn(OH)_2$ ve silikatlardan oluşan koruyucu bir örtüyle koruduğu ve çok düşük $CeCl_3$ derişimlerinde dahi inhibisyonun %95,9 olduğu bildirilmiştir. Klorür iyonları varlığında çinkonun çözünmesiyle oluşan Zn^{+2}- Cl^-- OH^- kompleksinin görülmediği ve çinkonun anodik reaksiyonunu Zn veya Ce silikat ın metal yüzeyine çökmesiyle önlediği ileri sürülmüştür (Aramaki, 2002).

Anodik reaksiyonu yavaşlatan klasik pasifleştirilerden biri de kromatlardır. Kromatlar (CrO_4^{2-}) ve bikromatlar ($Cr_2O_7^{2-}$) oksitleyici maddeler olduğu halde nötür çözeltiler içinde katodik reaksiyon hızını fazla değiştirmemekte ve daha çok anodik reaksiyonu yavaşlatarak etkin olmaktadırlar.

Organik inhibitörler ise çoğunlukla asit elektrolitler içinde kullanılırlar. Metal yüzeyinde oluşturdukları adsorpsiyon tabakası fazla kararlı olmaz ve etki mekanizmaları moleküler yapılarıyla ilgili olarak çok farklıdır. Organik inhibitörlerin kullanımı halinde adsorpsiyon ve katodik reaksiyonun kinetiği üzerine etki çok önemlidir. Asit elektrolitler içinde, H^+ iyonun ya da bir başka soy metal iyonunun indirgenmesi reaksiyonu olan katodik reaksiyonunun hızı azaltılarak korozyon hızı küçültülebilir. Korozyon hızını azaltmanın bir başka yolu da katodik reaksiyona katılan maddenin ortamdan uzaklaştırılmasıdır. Bazı inhibitörlerin etkileri de sadece bundan ibarettir.

İnhibitör uygulamalarının yapılacağı ortamlar, katı, sıvı ya da gaz olabilir. Her birisi için inhibitör uygulanabilirliği farklıdır. Çoğunlukla kapalı devre çalışan sulu sistemlerde inhibitörlerle koruma yapılabileceği düşünülebilirse de sulu olmayan ortamlarda da uygulama yapmak olanaklıdır. Teknikte kullanılabilirlikleri açısından daha çok organik yapıdaki inhibitörlerin kullanımları da son zamanlarda hızla artmaktadır. Organik inhibitörler metal yüzeylerine adsorbe olarak metalin çözünme ve metal yüzeyinde indirgenme tepkimelerini azaltabildikleri gibi metali pasifleştirerek korozyon hızının azalmasına da neden olabilirler (Kaesche, 1985).

Birinci tip inhibitörler metalin tüm yüzeyine adsorplanabildikleri için genel olarak çift etkiye sahiptirler, yani hem anodik hem de katodik olayları engellerler (Rozenfeld, 1981).

Özellikle de geçmiş dönemdeki araştırmaları kullanılan organik inhibitörlerin etkinliklerinin, ortamdaki derişimleriyle orantılı bir şekilde değişim gösterdiğini ortaya koymuştur (Fontana and Greene, 1978).Ama sonuç olarak, yeterli konsantrasyonda bulunduklarında korozyona uğrayan metalin tamamına etki ederler. Anodik ve katodik bölgelerde metalin potansiyeline, inhibitör molekülü boyutları ve yapısına bağlı olarak yüzeyde değişik oranlarda adsorplanır.

İhibitörlerin etkinlikleri; çeşitli bilim adamlarınca, adsorpsiyon izotermleri olarak matematiksel bağıntılar halinde verilmiştir. Fiziksel bir adsorpsiyonu belirten Langmuir izotermine göre kaplanma kesri ile inhibitör derişimi arasındaki bağıntı şöyledir:

$$\log (\theta / 1-\theta) = \log a + K \qquad (1.1)$$

Burada θ; yüzey kaplanma kesri, a; inhibitör aktifliği ve K bir sabittir. Görüldüğü gibi log (θ / 1-θ) - log a değişimi doğrusaldır. Deney sonuçlarının bu değişimi doğrulaması adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğunu gösterir. Kaplanma kesrinin çok küçük ($\theta << 1$) ve çok büyük ($\theta \sim 1$) olduğu koşullarda adsorpsiyonun bu izoterme uyduğu kabul edilmektedir. Langmuir izotermine uyan adsorpsiyonun enerjisi çok düşüktür.

Daha çok kimyasal bir adsorpsiyonu belirten Temkin izotermi ise şu bağıntı ile verilmektedir:

$$\theta = B \log a + C \qquad (1.2)$$

Burada θ yine kaplanma kesri, a; inhibitör aktifliği, B ve C sabitlerdir. Temkin adsorpsiyon izoterminin daha çok orta büyüklükteki kaplanma kesirlerinde

($0,2 < \theta < 0,8$) geçerli olduğu kabul edilmektedir ve adsorpsiyon enerjisi oldukça yüksektir.

Diğer birçok izotermler, bu izotermlere benzer biçimde olup, deneysel sonuçlara uyarlığı sağlamak için bazı yeni terimler ve katsayılar eklenerek türetilmişlerdir ve türeten araştırmacının adı ile anılırlar.

İnhibitör etkinliklerinin adsorpsiyon izotermleri yardımıyla belirlenmelerinde, korozyon tepkimelerinin kinetik hız bağıntılarını adsorpsiyon izotermleri ile birlikte düşünmek gerekir. Fiziksel adsorpsiyonda kaplanma kesri, inhibitörün koruma yüzdesine eşit alınabilir. Böylece ilk adımda, inhibitörün adsorplandığı metal yüzeyinde korozyon tepkimelerinin durduğu kabul edilmektedir. Bunun her zaman doğru olmadığı belirtilmişse de, düşünme kolaylığı sağlamak için, böyle bir varsayım zorunludur. Buna göre kaplanma kesri, θ , için:

$$\theta = 1 - \frac{\text{İnhibitörlü koşullardaki korozyon hızı}}{\text{İnhibitörsüz koşullardaki korozyon hızı}} \qquad (1.3)$$

bağıntısı yazılmalıdır. Tepkime hızı yüzeyin kaplanma kesriyle, yüzeyin kaplanma kesri de inhibitör derişimi ile doğru orantılıdır. Varsayımına göre yüzeyin kaplanma kesri büyüdükçe korozyon tepkimelerinin hızı küçülecektir.

İnhibitörlü ve inhibitörsüz koşullarda yapılan deneylerin sonuçlarından θ kaplanma kesri hesaplanıp, adsorpsiyonun hangi izoterme uyduğu grafikler çizilerek saptanabilir. Diğer taraftan, bu tür grafikler çizmek için elde yeterli veri olmadığında, korozyon tepkimelerinin kinetik hız bağıntılarından yararlanılır. Kinetik hız bağıntıları yardımıyla inhibitörsüz koşullarda sağlanan bazı sonuçların inhibitör etkisiyle ne biçimde değiştiğini saptamak olanaklıdır. Çeşitli izotermlerin olası olduğu sınır koşullar, kinetik sonuçlar üzerinde de açıklanabilir.

Her malzemenin kullanılacağı ortamdaki davranışlarını iyi takip edebilmek için, ortam ve malzemeye özgü parametrelerin deneysel olarak belirlenmesi gerekir. Örnek olarak, nötr elektrolitler içinde metallerin korozyonunu önlemek ya da yavaşlatmak için inhibitörlerden veya pasifleştiricilerden yararlanılabilir. İnhibitör

korozyonu yavaşlatan olduğuna göre, pasifleştiriciler de inhibitördür. Her pasifleştirici bir inhibitör olduğu halde, herhangi bir inhibitör pasifleştirici olabilir ya da olmayabilir.

Nötr elektrolitler içinde bir inhibitör anodik reaksiyon kinetiğine etkiyerek korozyonu yavaşlatıyorsa, etki mekanizması büyük bir olasılıkla pasiflikle ilişkilidir. Pasifleşmiş bir metal yüzeyinde pasifleştirici tabaka boyunca iyon transferi zor olacağından katodik reaksiyon da dolaylı olarak etkilenir. Bu nedenle bir metal için öncelikle pasiflik karakteristiklerinin bilinmesinde yarar vardır.

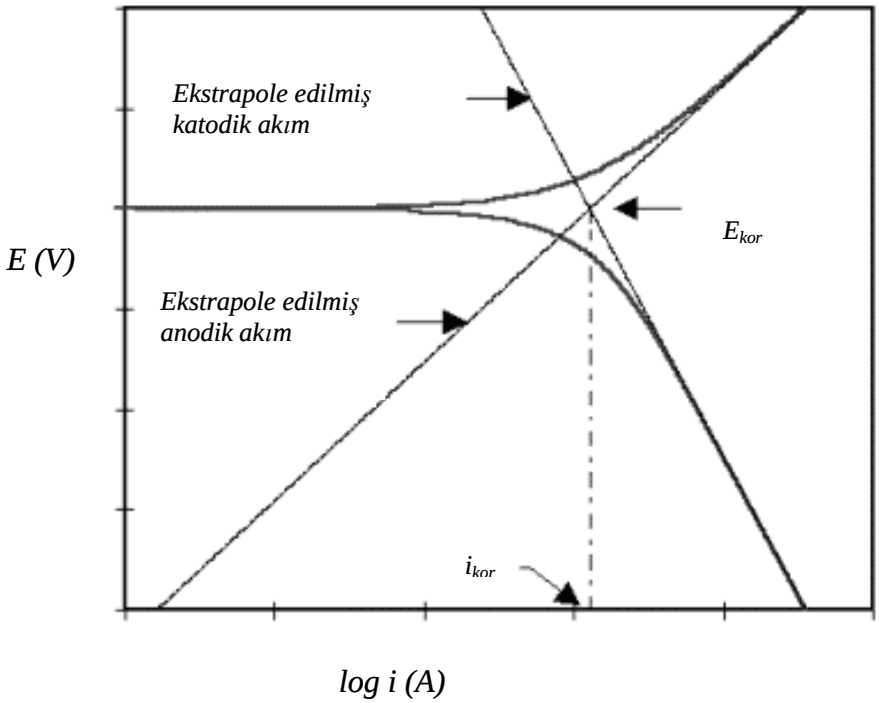
1.3. Korozyon Hızının Belirlenmesi

Doğada var olan metallerin miktarının sınırlı miktarda olmasından ötürü, korozyon hızının uygun yöntemlerle belirlenmesi ve korozyona karşı alınacak önlemler sonucu korozyon hızındaki azalmanın belirlenmesi yadsınamaz ölçüde önem kazanmaktadır. Korozyon hızı, basit analitik yöntemlerle belirlenebileceği gibi elektrokimyasal yollarla da belirlenebilir. Analitik yöntemler, zaman alıcı yöntemler olmakla birlikte, korozyona uğrayan metalin çözünmesi sırasında meydana gelen olayları kolaylıkla yorumlanabilmesi yönüyle de oldukça kullanışlıdır.

Elektrokimyasal yoldan korozyon hızının belirlenmesi, korozyona uğrayan metal üzerindeki anot ve katot yüzeyleri arasındaki akımın ölçülmesidir. Korozyon olayının kolay anlaşılmasını sağlamak üzere örnek gösterdiğimiz pil modelinde geçen akımın çok küçük dirençli bir galvanometre yardımıyla doğrudan ölçülmesi olanaklıdır. Ancak, gerçekte anot ve katot yüzeyleri birbirinden ayrılamadığından, bu iki kutup arasından geçen ve “korozyon hızı” olarak adlandırılan akımın dolaylı yoldan ölçülmesi gerekir.

Dolaylı yoldan korozyon hızı ölçülmesinin de özü akım-potansiyel ölçülmesidir. Akım ya da potansiyelden biri denetimli olarak uygulanarak diğerinin değişimi kaydedilir. Korozyon hızını belirleme yöntemlerinden “Tafel Eğrilerinin Ekstrapolasyonu” yönteminde de, korozyon potansiyelinden başlayarak anodik ve katodik yönde çizilen yarı-logaritmik akım-potansiyel eğrileri Tafel eğrileri olarak bilinir. Tafel eğrilerinin çizgisel kısımları geriye doğru ekstrapole edildiğinde

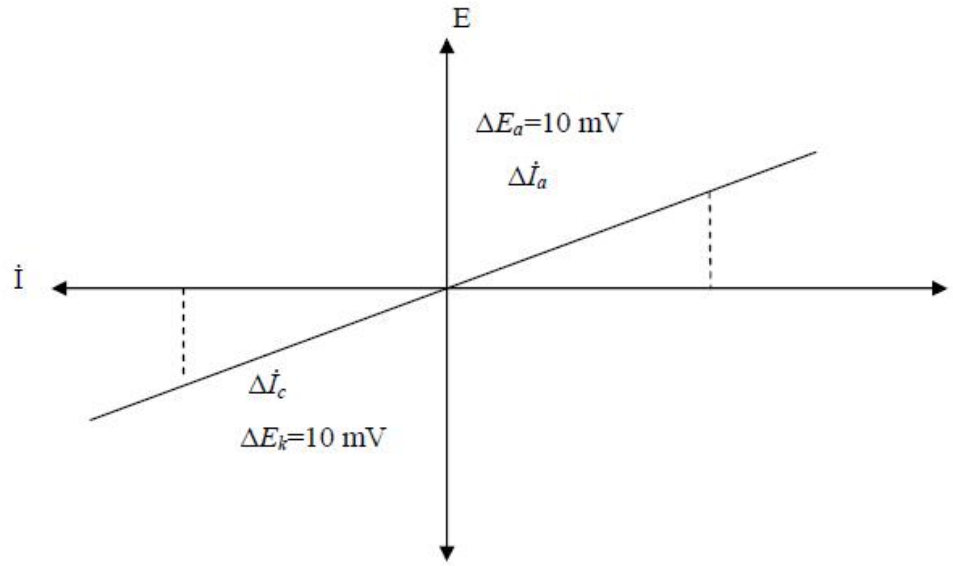
korozyon potansiyelinde kesiştikleri noktanın belirlediği akım, korozyon akımıdır. Tafel ekstrapolasyonu yöntemiyle elde edilen elektrokimyasal veriler kullanılarak elde edilen akım-potansiyel eğrilerinden korozyon akımı ve potansiyelinin nasıl bulunduğuna dair bir örnek diyagram Şekil 1.3.'de verilmiştir. Elektrokimyasal yöntemlerle korozyon hızının belirlenmesi için Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemi laboratuar koşullarında kolayca uygulanabildiği halde pratikte bazı zorlukları vardır.



Şekil 1.3. Tafel ekstrapolasyonu yöntemiyle korozyon hızının belirlenmesi.

Bir başka elektrokimyasal korozyon hızı belirleme yöntemi olan, akım-potansiyel eğrilerinin oluşturulup, bunların yorumlanması temeline dayanan "Polarizasyon Direnci" yönteminde ise küçük bir potansiyel aralığında yüzey az miktarda polarize edilir ve akım-potansiyel eğrileri elde edilir. Bu sayede, akım-potansiyel eğrilerinden, korozyon hızı hakkında daha güvenilir bilgi edinilebilir. Bu amaçla, açık devre potansiyeli dolaylarında en fazla ± 10 mV'luk potansiyel aralığında oldukça düşük tarama hızlarında potansiyel taraması yapılarak elde edilen

akım–potansiyel eğrilerinin eğiminden polarizasyon direnci belirlenmektedir (Şekil 1.4).



Şekil 1.4. Polarizasyon direnci yöntemi ile çizilen *i* - *E* grafiği.

Uygulan gerilimin en küçük olduğu ve bu nedenle yüzey olaylarının en az etkilendiği polarizasyon direnci yöntemi uygulanabilir niteliktedir.

Korozyon potansiyeli yakınında oluşan polarizasyon eğrilerinin lineer bölgedeki eğimine $R_p = (\Delta E/\Delta i)$ polarizasyon direnci denir. Deneysel olarak tayin edilen bu direnç korozyon hızının hesaplanmasında kullanılabilir. Bu amaçla Stern ve Geary tarafından bulunan aşağıdaki denklem kullanılır.

$$\frac{\Delta E}{\Delta i} = \left(\frac{1}{i_{kor}}\right)\left[\frac{(b_a.b_c)}{2,303(b_a+b_c)}\right] \tag{1.4}$$

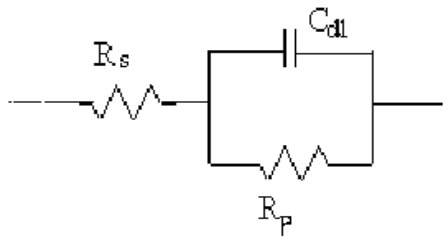
$$B = \left[\frac{(b_a.b_c)}{2,303(b_a+b_c)}\right] \tag{1.5}$$

$$R_P = \left(\frac{1}{i_{kor}} \right).B \tag{1.6}$$

$$i_{kor} = B.R_p^{-1} \tag{1.7}$$

bu bağıntıda Rp polarizasyon direnci, B ise anodik (ba) ve katodik (bc) Tafel eğimlerine bağlı bir sabittir. ΔE ve Δi farkı, sırasıyla korozyon potansiyelinden itibaren uygulanan potansiyel ve akımdır.

Alternatif Akım İmpedans (AC) yöntemi ile korozyon hızının belirlenmesi çalışmaları yakın geçmişte önem kazanmıştır. AC yöntemi ile metal yüzeyine uygulanan küçük genlikli alternatif akım yüzey yapısını fazla değiştirmeyeceğinden daha doğru sonuç vermesi beklenmektedir. Ayrıca yüksek dirençli ortamlarda da ölçüm yapabilmesi, diğer yöntemlere göre bir üstünlük sayılmaktadır. Yöntemin özü, metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan çift tabakanın uygulanan alternatif akım impedansının ölçülmesine dayanmaktadır. Yöntemin uygulanmasında, çift tabaka kapasitesi ve metal yüzeyi ve çözeltinin iç kısmı arasındaki dirençlerden oluşan bir "elektronik eşdeğer devre" tasarlanarak, polarizasyon direnci belirlenmeye çalışılmaktadır. Basit bir korozyon sisteminde metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan elektrokimyasal çift tabakanın C kapasiteli bir kondansatöre eşdeğer olduğu varsayılarak Şekil 1.5.'deki elektronik eşdeğer devre şeklinde tanımlanabilir.



Şekil 1.5. Metal/çözelti ara yüzeyinin elektronik eşdeğeri olan devre şeması.

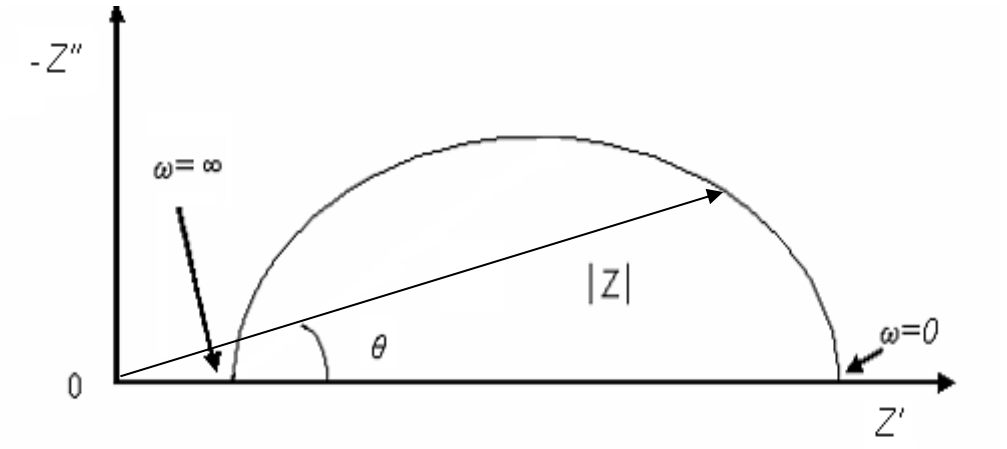
Şekil 1.5.'de verilen şemada, R_s çözelti direncini, C_{dl}, çift tabakanın kapasite eşdeğeri, R_p polarizasyon direnci olarak tanımlanabilir. Böyle bir elektronik devre için toplam impedans aşağıdaki bağıntı ile hesaplanabilir.

$$Z = R_s + \frac{Rp}{1 + jWCRp} \tag{1.8}$$

Bu bağıntıda ise, W alternatif akım frekansını (W=2πf) göstermektedir ve j=(-1)$^{1/2}$'dir. 1.8 bağıntısının düzenlenmesi ile,

$$Z = R_s + \frac{Rp}{1+(WCRp)^2} - j\,\frac{WCRp^2}{1+(WCRp)^2} \tag{1.9}$$

bağıntısı elde edilir. Son bağıntının sağ tarafındaki ilk iki terim gerçek empedans (Z'), son terim ise kompleks impedans (Z'') olarak tanımlanır. Bu şekilde elde edilen deneysel veriler aracılığıyla Z' 'e karşı Z'' grafiğe geçirildiğinde Şekil 1.6.'da gösterilen kompleks bir diyagram elde edilir.



Şekil 1.6. AC yöntemiyle elde edilen kompleks diyagramın şematik gösterimi.

Teorik olarak AC yöntemiyle verilen R_p ile korozyon potansiyeli (E_{cor}) arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir.

$$R_p^{ac} = \left(\frac{dE}{di}\right)_{E=E_{cor}} + R_d \tag{1.10}$$

Bu bağıntıda R_d difüz tabaka direncidir ve bunu belirlemek teorik olarak güç

olmakla birlikte, R_d'ni bulmak için teorik olarak elde edilmesi beklenen eğri (yarım daire) ile deneysel olarak elde edilen eğriler arasındaki sapmanın kaynağını bulmak gerekir. Bu amaçla, yukarıdaki diyagramın daha çok düşey eksenindeki empedansın sapan kısmı için bazı düzeltme faktörleri sayesinde elektrokimyasal yolla, çözünmekte olan metalin korozyon hızı için güvenilir bilgiler edinilebilir.

Alternatif akım empedans yönteminde kullanılan teknik elektrokimyasal empedans spektroskopisi olarak da belirtilir. Elde edilen sonuçlar Nyquist ve Bode diyagramları şeklinde de verilmektedir (Kılınççeker, 2008).

Korozyon hızı ölçmelerinde doğru ve hızlı ölçme sağlayan yöntemler önemlidir. Bunun içinde daha çok elektrokimyasal yöntemlerin uygulandığı daha önceden belirtilmişti. Ancak, bu yöntemlerle elde edilen sonuçların doğruluğu tartışmalıdır. Zira, söz konusu yöntemlerin doğası gereği dıştan uygulanan gerilim, metalin yüzey yapısını bozmaktadır. Ayrıca, elektrokimyasal ölçüm sonuçlarının değerlendirilebilmesi için korozyon kinetiğinin iyi bilinmesi gerekir.
Korozyonun kinetiğini tam olarak saptamak zordur ve dıştan uygulanan gerilimin yüzey olaylarını daha karmaşık hale getireceği açıktır (Erbil, 1987).

1.4 Bakırın korozyonu

Bakır, üstün fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır.Sektörlere göre bakırın tüketim alanları şunlardır:Elektrik ve elektronik sanayi, in şaat sanayi, ulaşım sanayi, endüstriyel ekipman,kimya, kuyumculuk, boya sanayi, turistik eşya.Bakır özellikle küçük canlılar için yüksek derecede zehirlidir. Hafif alkali sularda hidroksit, çürüyen organik madde içeren sularda sülfür şeklinde çökelir. Bakır, balıklar için kuvvetli bir zehirdir. Sert sularda zehir etkisi daha azdır. Suda bulunan diğer tuzlar bakırın zehir etkisini azaltmaktadır. 2,5 Cu^{+2} mg/L yüksek su bitkilerine zarar vermez. İçme sularında en fazla 0,05 Cu^{+2} mg /L bulunmalıdır (Özen, 2006).

Bakır ve alaşımları, eldesi ve ekonomikliği nedeniyle teknikte geniş kullanım alanlarına sahiptir. Ancak en fazla korozyona uğrayan yapı malzemelerinin de başında gelmektedir. Bu metallerle ilgili literatürde verilen korozyon çalışmaları,

daha çok bu metallerin anodik polarizasyon davranışları üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu çalışmalara göre; nötral ve nötrale yakın pH'larda bakır yüzeyinde bakır oksit ve hidroksitlerinin oluşabileceği bilinmektedir. Böyle oksit ve hidroksit filmlerinin oluşması klorürlü ortamda bakır korozyonundaki olayların daha da karmaşık olmasına yol açar.

Literatürde klorürlü ortamda bakırın çözünme reaksiyonu aşağıdaki şekilde olduğu gibi önerilmiştir (Kılınççeker, 2008).

$$Cu + Cl^- \leftrightarrow CuCl + e^- \tag{1.11}$$

$$CuCl + Cl^- \leftrightarrow CuCl_2^- \tag{1.12}$$

$$Cu + 2Cl^- \rightarrow CuCl_2^- + e^- \,(yavaş) \tag{1.13}$$

olabilir. Bu arada bakır oksit ve hidroksiti oluşabilir. Katodik tepkimeyi ise oksijenin indirgenmesi ($O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$) oluşturur. Yüzeydeki çözünmeyen korozyon ürünleri anodik çözünme ve oksijen indirgenmesi reaksiyonlarının hızını azaltabilir. Pek çok çalışmada, klorürlü çözeltilerde, meydana gelen korozyon ürünü olarak bakırın bakır kompleksi şeklinde bulunduğu bildirilmektedir. Anodik çözünme hızının $CuCl_2^-$'nin çözeltiye difüzyon hızıyla orantılı olduğu, düşük klorürlü ortamlarda başlangıçta $CuCl$ oluşabileceği daha sonra $CuCl_2^-$ halinde çözünmenin süreceği, yüzeyde çözünmeyen korozyon ürünlerinin bulunmasının oksijen indirgenmesini önleyemeyeceği anlatılmıştır.

NaCl içeren alkali (pH=9) çözeltilerde bakırın anodik polarizasyonla (1.500 V ─ +0.150 V) çizilen akım-potansiyel eğrilerinde en az üç potansiyel bölgesinin olduğu belirlenmiştir. Birinci potansiyel bölgesinde OH^- ve Cl^- iyonlarının elektrot yüzeyine adsorplanması sonucu bir pasif filmin oluştuğu, ikinci potansiyel bölgesinde yüzeye çöken $CuOH_{ads}$ ve $CuCl_{ads}$'nin bozunarak elektrolit fazına geçmesi sonucu bakırın $CuCl_2^-$ halinde korozyona uğradığı ve üçüncü potansiyel

bölgesinde ise artık korozyona uğrayan elektrot yüzeyinde çukurcukların oluştuğu belirtilmektedir.

Korozyonla metal, metalik özelliklerini kaybederek doğadaki bileşenlerine dönüşme eğilimdedir. Özellikle sanayi bölgelerinde kullanılan metallerde meydana gelen korozyon, korozyon giderlerinin önde gelen kayıplarından birisidir. Yumuşak çelik, bakır ve alaşımlarının kullanıldığı birçok sistemlerde (Kimya ve petro-kimya sanayi, petrol sondaj, üretim ve taşıma tesisleri, deniz yapıları, su depoları, ısıtma-soğutma sistemleri ve güneş kollektörleri v.b.) korozyonla karşılaşılmaktadır. Korozyon, metal/ortam arayüzeyinde olur. Metal ve ortamın özelliklerine bağlı olarak arayüzey özellikleri değişmektedir. Her metal türü için aynı türden ortamlarda, doğal olarak, farklı elektrokimyasal davranışlarla karşılaşılabilir. Ortamda bulunan bileşenlerin de (iyonlar ya da moleküller) metaller üzerindeki etkisi oldukça karmaşık olup, korozyonun; kimyasal madde derişimi, sıcaklık, pH, iyon türü ve çözünmüş oksijen gibi ortam parametrelerine bağlılığı, genel olarak belirli bir kurala uymamaktadır.

Sulu ortamlarda H^+ ve OH^- iyonları doğal olarak bulunmaktadır. Bu iyonlar, metal yüzeyinde adsorplanarak metalle etkileşirler ve asitli ortamda asit korozyonu, kuvvetli bazik koşullarda alkali korozyonuna sebep olurlar. Bakırın sulu ortamlardaki korozyonunun anlaşılabilmesi için korozyonun termodinamiği de incelenmelidir. Termodinamik veriler korozyonun olup olmayacağı hakkında bize yararlı birtakım bilgiler vermekte olup, bu bakırın 25 °C de sulu ortamlardaki termodinamik eğilimleri sırası ile aşağıda verilmiştir:

Çizelge 1.1. 25°C de sulu ortamlardaki bakırın termodinamik eğilimleri

Metal	**E(Volt)**	**pH**	**Termodinamik Eğilim**
Cu	+0,1 - +2,2	0 - 7	Korozyona uğrar
Cu	0 - +2,2	12,5 - 14	Korozyona uğrar
Cu	-0,1 - +2,2	7 - 12,5	Pasif
Cu	-1,8 - +0,6	0 - 14	Korozyona uğrar

Bakır ile ilgili, literatürde verilen korozyon çalışmaları, daha çok bu metalin anodik davranışları üzerinde yoğunlaşmış olup, malzeme seçimi ve parça tasarımı için yeterli değildir. Bu nedenle, bu çalışmada; bakırın sulu ortamlardaki korozyonu üzerine Askorbik asidin etkilerini araştırmak üzere; farklı pH'larda (4.0, 7.0 ve 9.0), sıcaklığı 298 K olan, %3,5 NaCl, $1x10^{-1} - 1x10^{-4} M$ Askorbik Asit ve %3,5 NaCl+ $1x10^{-1} - 1x10^{-4} M$ Askorbik Asit çözeltilerinde potansiyokinetik olarak katodik ve anodik polarizasyon eğrileri elde edilmiştir. Polarizasyon eğrileri kıyaslanarak, her pH' da klorür, Askorbik Asit ve klorür + Askorbik Asidin etkileri aydınlatılmaya çalışılmıştır. Böylece; aynı ortamlarda, pH' ın; aynı sıcaklıkta, ortam farklılığının etkisi belirlenmiştir.

1.5 Zayıf Asitler ve İyonlaşma Yüzdesi

Tamamen iyonlaşmayan asitlere ve bazlara zayıf asit veya baz denir. Zayıf asitler HA ile gösterilir. Asitlerin çoğu zayıf asittir. Zayıf tek protonlu asit HA'yı gözönüne alındığında HA'nın sudaki iyonlaşması aşağıdaki şekilde gösterilir:

$$HA_{(aq)} + H_2O_{(s)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + A^-_{(aq)} \qquad K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \qquad (1.14)$$

$$2H_2O_{(s)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \qquad K_{su} = [H_3O^+][OH^-] \qquad (1.15)$$

Burada Ka, "asit iyonlaşma sabiti'dir" ve bir asidin iyonlaşması için denge sabiti olarak tanımlanır. Verilen bir sıcaklıkta HA asidinin kuvveti nicel olarak Ka'nın büyüklüğü ile ölçülür. Büyük Ka; kuvvetli asit, yani dengede ayrışmaya bağlı olarak büyük H^+ iyonları derişimi demektir. Ka değerleri küçük sayılar olduklarından, yerlerine logaritmik pKa ölçeği kullanılır ($pKa = -\log Ka$).

Eğer K_a değeri 10^{-4} ile 10^{-9} arasında ve asidin başlangıç derişimi $1\text{-}10^{-3}$ M arasında ise, suyun iyonlaşma dengesinin pH ye etkisini olmadığı kabul edilir. Sadece K_a denge ifadesini kullanarak hidronyum derişimi hesaplanabilir. Dengede ;

$$[HA] = C_{HA} - [H_3O^+] \tag{1.16}$$

yazılabilir. Aynı zamanda

$$[A^-] = [H_3O^+] \tag{1.17}$$

olduğundan

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_{HA} - [H_3O^+]} \tag{1.8}$$

formülünden H_3O^+ iyonunun derişimi bulunur.

Diğer bir kabul ise başlangıç derişiminin K_a ya oranı, $(C_{HA} / K_a) \geq 10^3$ ise asidin iyonlaşması ile başlangıç derişiminin fazla değişmediği düşünülebilir ve paydadaki H_3O^+ derişimi C_{HA} yanında ihmal edilebilir.

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_{HA}} \tag{1.19}$$

formülünden $[H_3O^+]$ çekilerek,

$$[H_3O^+] = \sqrt{(K_a . C_{HA})} \tag{1.20}$$

bağıntısı bulunur.

Molar derişimler ve asitlik sabitleri değişken üstel büyüklükler olduğu için, onların logaritmalarını (10 tabanına göre) kullanmak daha uygundur:

pH = - log[H_3O^+], pKa = - logKa

Negatif pKa değeri (Ka > 1 karşı gelir) kuvvetli asitleri tanımlar. Suya proton verme eğiliminin yüksek olduğunu gösterir. Pozitif pKa değeri (Ka < 1) zayıf asitleri tanımlar.İyonlaşmama eğilimindedirler. Kuvvetli asitlerin konjüge bazları zayıf bazlardır. Bunların H_3O^+ iyonundan proton alma eğilimleri zayıftır.

Bu çalışmada kullanılan Askorbik asit ($HC_6H_7O_6$) Ka değeri 25°C da $8.0x10^{-5}$ olan bir zayıf asittir. Küçük değer, suda çözünen $HC_6H_7O_6$ molekülünün (zayıf asit) çok küçük bir oranının proton verdiği anlamına gelir. Askorbik asidin sudaki iyonlaşması aşağıdaki şekilde gösterilir:

$$HC_6H_7O_{6(aq)} + H_2O_{(s)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + C_6H_7O_6^-{}_{(aq)} \qquad (1.21)$$

Daha önce değindiğimiz Ka' nın büyüklüğünün asidin kuvvetini göstermesi gibi asidin kuvvetinin bir başka ölçüsü de "yüzde iyonlaşma" dır. Asidin kuvveti arttıkça, iyonlaşma yüzdeside artar. Ayrışmanın ölçüsünü belirlemek için ayrışma derecesi tanımı geliştirilmiştir (a).

Aşağıda tanımlandığı gibi:

$$\%a = \frac{[H^+]}{[HA]} x100 \qquad (1.22)$$

şeklinde gösterilir.

Askorbik asit ($HC_6H_7O_6$) için farklı derişimlerdeki ayrışma dereceleri, bulgular ve tartışma bölümünde hesaplanmış, en iyi dissosiye olduğu pH ve derişim tespit edilmiştir.

2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Erbil, M., (1984); Benzen (1,4)-bifosfonik asit (BBFA) in 0,5 M Na_2SO_4 çözeltisi içerisinde demirin korozyonu üzerine inhibitör etkisini, akım potansiyel eğrileri yöntemi kullanılarak araştırmıştır. Deneylerde döner disk elektrot sisteminden yararlanılmış, H_2 ve O_2 atmosferlerinde çalışılmıştır. Elde edilen akım potansiyel eğrileri ve kinetik sonuçların karşılaştırılması sonucunda, BBFA'nın hidrojen atmosferi altında ve $4<pH<5$ aralığında, zayıf bir yüzey aktif inhibitör olduğu ortaya çıkmıştır.

Erbil, M., (1987); tarafından korozyon hızı ölçme yöntemlerinden biri olan alternatif akım empedansı yönteminin teorik temelleri gözden geçirilerek deneysel sapmalar tartışılmıştır. Metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan elektrokimyasal çift tabakanın difüz bölgesi ile ilgili olarak yapılacak düzeltmelerin, belirlenen korozyon hızının daha doğru olmasını sağlayacağı ileri sürülmüş ve gerçek korozyon hızının hesaplanmasında kullanılabilecek olan yük transfer direncinin a.c. empedansı yöntemiyle elde edilen kompleks diyagramdan yararlanılarak hesaplanmasını sağlayacak yeni bir formül önerilmiştir. İnhibitör etkisi olan maddelerin, yüzey yapısına ve buna bağlı olarak kompleks diyagramın şekli üzerine nasıl etkidiğine kısaca değinilmiştir. Empedans ölçümleri sonucunda elde edilecek kompleks diyagramların yarım daireye değil yarım elipse benzemesi gerektiği ileri sürülmüştür.

Kılınççeker, G., Yazıcı, B., Erbil, M., (1999); Sülfat çözeltisinde, fosfat iyonlarının demirin korozyonuna elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Çalışma farklı sıcaklık (293K , 313K , 333K ve 353K) ve farklı pH' larda (pH=2.1 , 7.2 ve 12.3) yapılmıştır. Sonuçlar yüksek pH 'larda (pH=7.2 ve 12.3) demirin korozyon hızının azaldığını göstermiştir. Ayrıca düşük pH'da (pH=2.1), sıcaklık arttıkça korozyon hızının arttığı gözlenmiştir.

Tüken, T., (2000); Nikotin, nikotinamid ve nikotinik asitin, klorürlü ortamda(% 3 NaCl) demirli malzemelerin uğradığı korozyon üzerine etkileri araştırılmıştır. Potansiyodinamik, AC İmpedans ve polarizasyon direnci ölçüm teknikleri kullanılarak, inhibitör etkisi göstermeleri beklenen bu maddelerin davranışlarının pH ve sıcaklık değişiminden nasıl etkilenecekleri belirlenmeye

çalışılmıştır. Deneyler sonucunda, ortak bir piridin halkasına sahip olan bu maddelerin pH=3 de katodik karakterli oldukları ve zayıf bir inhibitör gibi davrandıkları gözlenmiştir. İçlerinde en etkili olduğu belirlenen nikotinamidin bu etkinliğinin sıcaklık ve pH nın artması ile azaldığı tespit edilmiştir.

El Azhar, M., Mernari, B., Traisnel, M. (2001); Bu çalışmada 1 M HCI ve 0,5 M H_2SO_4 çözeltilerinde yumuşak çeliğin korozyonu üzerine 2,5-bis (n-piridil-1,3,4 tiadiazollerin (n-PTH) inhibitör etkisi kütle kaybı ve EIS kullanılarak araştırılmıştır. Sonuçlar; bu türlerin 1M HCI de 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde daha iyi sonuç verdiği ve karıştırılmış tip inhibitörler olduğu bulunmuştur. Her iki asitte yumuşak çelik yüzeyi üzerine n-PTH'ın adsorpsiyonu Langmiur izotermine uyduğu gözlenilmiştir.

Abd El Rehim, S. S. ve ark., (2001); 2 M HCI çözeltisinde yumuşak çeliğin korozyonu üzerine 4-(2-amino-5-metilfeniazo) antipiyrin'in (AMPA) etkisi, kütle kaybı ve potansiyodinamik polarizasyon teknikleri kullanılarak çalışılmıştır. Polarizasyon verileri bu inhibitörün karıştırılmış tip inhibitör olduğunu göstermiştir. AMPA'nın inhibisyon veriminin, konsantrasyonunun artmasıyla arttığı fakat sıcaklığın artmasıyla inhibisyon veriminin azaldığı çalışmalar sonucu bulunmuştur. Deneysel sonuçların, Flory-Huggins adsorpsiyon izotermi ve El Awady termodinamik-kinetik modele uygunluk gösterdiği belirtilmiştir.

Stupnisek-Lisac, E., Gazivoda, A. , Madzarac, M. (2002); Bu çalışmada asidik ortamda korozyon yöntemlerinde organik türlerin inhibisyon özellikleri üzerine moleküler yapının etkisi araştırılmıştır. Sülfürik asitte bakır korozyonu üzerine toksik olmayan imidazole türevlerinin inhibisyon verimi araştırılmıştır. Araştırmada gravimetrik ölçümler, potansiyodinamik polarizasyon gibi elektrokimyasal metotlar kullanılmıştır. En iyi koruma (%93), imidazol yapısına bir fenil halkasının eklenmesiyle elde edilmiştir. Standart adsorbsiyon serbest enerji değerleri, fiziksel adsorbsiyon temeli bir mekanizma ile bakır üzerine sülfürik asidin varlığında imidazol türevlerinin adsorbsiyonunu işaret eden Freundlick izoterminden hesaplanmıştır.

Kılınççeker, G.,Yazıcı,B.,Yılmaz,A.B.,Erbil,M., (2002); Sülfat çözeltilerinde bakırın elektrokimyasal davranışlarına fosfat (PO_4^{3-}) iyonlarının etkileri

incelenmiştir. Çalışma farklı sıcaklıklarda (293K, 313K, 333K ve 353K) ve pH=2.1, 7.2 ve 12.3' de yapılmıştır. Na_3PO_4 gibi ortofosfatlar düşük sıcaklıkta (293K) ve yüksek pH değerlerinde (7.2< pH <12.3) bakır sistemlerinin korunması için uygun olduğu sonucuna varılmıştır.Buna rağmen daha yüksek sıcaklıklarda bakırın ısıtma soğutma sistemlerinde korunması için fosfatlarla birlikte ya da onlar kullanılmadan diğer inhibitörlere de gerek duyulabileceği saptanmıştır.

Yoshimura,M., Honda,K., Kondo,T., Rao,T.N., Tryk,D.A., Fujishima,A., (2002); Susuz elektrolitlerde askorbik asit radikal anyonu çalışılmıştır. İletken camsı elektrotta askorbik asit içeren susuz elektrolitlerde bir yarı tersinir redoks tepkimesi gözlemlenmiştir. Askorbik asidin sulu elektrolitlerde tersinmez oksidasyon, susuz elektrolitlerde ise yarı tersinir elektrokimyasal indirgenme reaksiyonu sergilediği belirtilmiştir. Bu reaksiyon, radikalin yeniden oksitlenmesi boyunca askorbik asit rejenerasyonu ile, radikal anyon üretilerek amperometrik ve voltametrik ölçümlerle bir elektron transferi ile sonuçlanmıştır.

Abdallah,M., (2002); 1M HCl çözeltisinde rodanin azosülfa ilaçlarının varlığında 304 paslanmaz çeliğin korozyon davranışları araştırılmıştır. Bunun için kütle kaybı ve potansiyostatik polarizasyon teknikleri kullanılmıştır. Bazı korozyon parametreleri, anodik ve katodik tafel eğrileri, korozyon potansiyeli, korozyon akımı, kaplanma kesri ve inhibitör etkinliği hesaplanmıştır. Asidik ortamda paslanmaz çeliğin yüzeyindeki ilaçların adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermi ile uyum içerisinde olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca aktivasyon enerjisi ve termodinamik nicelikler farklı sıcaklıklarda hesaplanmıştır. İnhibitör etkinliğinin konsantrasyon arttıkça arttığı, sıcaklık arttıkça azaldığı gözlenmiştir.

Quraishi, M. A. , Sardar, R. (2002); 2-Hidroksifenil-5-merkapto-1-oxa-3,4-diazol (HMO), 2-fenil-5-merkapto-1oxa-3,4-diazol (PMO), ve 2-sinnamil-5-merkapto-1-oxa-3,4-diazol (CMO) laboratuarda sentezlenmiş ve onların yumuşak çeliğin korozyonu üzerine inhibisyon etkileri 1 N HCI ve1 N H_2SO_4 çözeltilerinde kütle kaybı ve potansiyodinamik polarizasyon teknikleriyle araştırılmış. Bu türlerin inhibisyon verimlerinin (IE) sıcaklık, konsantrasyon ve dalma zamanıyla değiştiği bulundu. İyi verim (IE) her iki asit çözeltisinde de kanıtlanmış. Her iki asit için yumuşak çelik yüzeyine bu türlerin adsorpsiyonunun Temkin'in adsorpsiyon

izotermine uyduğu bulunmuş. Potansiyodinamik polarizasyon bilgileri, türlerin her iki asit çözeltisinde katodik inhibitörler olarak davrandıklarını göstermiştir.

Quraishi , M.A. , Hariom K., (2002); 4-amino-3-bütil-5-merkapto-1,2,4-triazol (ABMT)'nin 1 N sülfürik asitteki korozyonu önleme performansı kütle kaybı ve potansiyodinamik polarizasyon teknikleriyle incelenmiş ve iyi bir performans gösterdiği, yüzeye adsorpsiyonunun iyi olduğu görülmüş ve karıştırılmış tip inhibitör olduğu belirlenmiştir.

Hosseini, M., Ghorbani, M. , Arshadi M.R, (2002); Primer aminler ile aldehit veya ketonların kondenzasyon ürünleri olan Schiff bazları inhibitör olarak kullanılmıştır. Bu amaçla o-fenilendiaminin salisilaldehit kullanılarak asetilaseton ve2-hidroksi-1-naftaldehit ile iki farklı Schiff bazı sentezlenmiş ve bu Schiff bazlarının inhibitör etkileri 0,5 M H_2SO_4 içinde yumuşak çelik üzerinde araştırılmıştır. İnhibitörderişimleri 50-40 ppm aralığında %5 metanol içerecek şekilde hazırlanmıştır. Her iki inhibitörün de etkinliği %95 olarak bulunmuş ve adsorbsiyonun temkin izotermine uyduğu bulunmuştur. Tafel eğimlerinden inhibitörlerin, hem anodik hem de katodik(karma) inhibitör olduğu belirlenmiştir.

Martinez, S., Stern, I., (2002); Ağırlık azalması yöntemi kullanılarak 20°C den 60°C ye kadar olan sıcaklık aralığında H_2SO_4 çözeltisi içindeki düşük karbon çeliğinin korozyon hızına mimosa tannin'in inhibitör etkisi araştırılmıştır. Deneyler pH=1 ve pH=3 de yapılmıştır. Deneysel verilerin Temkin, Frumkin ve Freundlich izotermleri ile uygunluğu araştırılmıştır. Adsorpsiyon işlemi için serbest enerji ve entalpi hesaplamaları, çözünme işlemi için aktivasyon enerjisi, entalpi ve entropi hesaplamaları yapılmıştır. Temel termodinamik fonksiyonlar mimosa tannin'in inhibitör davranışları hakkında önemli bilgiler toplamak için kullanılmıştır. pH=1 de tanin moleküllerinin adsorpsiyonunun kendiliğinden meydana gelen ekzotermik bir reaksiyon olduğu tespit edilmiş ve bu adsorpsiyonun Frumkin izotermiyle uyumlu olduğu belirlenmiştir. pH=3 te ferric tannate oluşmaktadır ve onun adsorpsiyonunun Freundlich izotermiyle uyumlu olduğu anlaşılmıştır. pH=3 teki inhibisyon etkisinin pH=1 dekinden çok düşük olduğu belirlenmiştir.

Tang, L., Mu, G. ve Liu, G., (2003); 1 M HCI içinde çeliğin korozyonu üzerine neutral red'in inhibisyon etkisi kütle kaybı ve potansiyodinamik polarizasyon

metodları kullanılarak araştırılmıştır. Sonuçlar, neutral red'in etkili bir inhibitör olduğunu göstermiştir. Çelik yüzeyinde neutral red'in adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermiyle uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Potansiyodinamik polarizasyon verileri neutral red'in 1M HCI içerisindeki çeliğe karma bir inhibitör gibi etkidiğini göstermiştir. 30-45 ºC sıcaklık değerleri arasında yapılan deneylerde inhibitör etkinliğinin sıcaklık azaldıkça arttığı gözlenmiştir. Düşük konsantrasyonlarda bile (10 mg/L) neutral red'in 1M HCI içindeki çeliğe % 45 koruma sağladığı ve 150 mg/L konsantrasyonunda % 90 dan daha çok bir koruma sağladığı gözlenmiştir. En uygun inhibitör konsantrasyonu 1M HCI içinde 150 mg/L dir. Neutral red'in 1 M HCl içindeki çelik yüzeyine adsopsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu gözlenmiştir. Çelik yüzeyine neutral red'in adsorpsiyonu entropi azalmasıyla beraber giden ekzotermik bir reaksiyondur. Adsorpsiyon işlemi hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyon şeklinde meydana gelebilmektedir.

Agullar,R.,Davila,M.M., Elizalde,M.P., Mattusch,J.,Wemrich,R., (2004); Askorbik asit, Ürük asit ve Dopamin tayini için karbon-polivinilklorür (C-PVC) kompozit elektrodun gücü araştırılmıştır. C-PVC kompoziti, nötr ve asidik çözeltilerde bu üç maddenin tespitinde elektrot olarak kullanılmıştır. Diferansiyel Puls Voltometrisi (DPV) ölçümleri yapılmıştır. C-PVC elektrodu asidik ortamda askorbik asit (AA) aşırısı ve ürik asit (UA) ihtiva eden bir karışımda dopamin(DA) oksidasyonu için seçici ve kararlı olduğu belirtilmiştir. C-PVC eletrodu, 0.1 M H_2SO_4 çözeltisinde DA,UA ve AA saptanması ve pik potansiyellerinin belirlenmesinde uzun süre geçmesine rağmen etkilenmemiştir.

Abdallah , M., (2004); 2M HCl çözeltisinde, antibakteriyel ilaçların dört formu varlığında alüminyumun korozyon davranışları araştırılmıştır. Bunun için hidrojen verme , kütle kaybı ve potansiyostatik polarizasyon teknikleri kullanılmştır. İlaçların inhibisyon etkisi yaptığı gözlenmiştir. Bununla birlikte sıcaklık arttıkça inhibitör etkinliğinin azaldığı gözlenmiştir. Asidik ortamda alüminyumun yüzeyindeki antibakteriyel ilaçların adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermi ile uyum içerisinde olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca termodinamik nicelikler de hesaplanmıştır.

Özcan, M., Dehri, İ., Erbil, M., (2004); 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde tiyoüre(TU), metiltiyoüre (MTU) ve feniltiyoüre (PTU) bileşiklerinin yumuşak çelik korozyonuna etkisi tiyoamid (-CS-NH_2) konsantrasyonuna bağlı olarak araştırılmıştır. Bu bileşiklerin hepsinde de ortak olan grup tiyokarbonil grubudur. Deneysel verileri elde etmek için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve polarizasyon direnci (Rp) ölçüm teknikleri kullanılmıştır. Deneyler sonucunda bu bileşiklerin iyi birer korozyon inhibitörü oldukları ve en yüksek inhibisyon etkisini PTU'nun, en düşük inhibisyon etkisini de TU'nun gösterdiği tespit edilmiştir. Bu üç bileşiğin molekül yapıları ve inhibisyon etkileri arasındaki ilişki kimyasal hesaplamalar yapılarak bulunmuştur. Bileşiklerin molekül orbitallerindeki HOMO(en yüksek enerjili dolu orbital) ve LUMO (en düşük enerjili boş orbital) arasındaki enerji farkı hesaplanılmıştır. Bu bileşiklerde HOMO nun en yüksek değerinin sülfür atomu etrafında olduğu ve adsorpsiyonun bu bölgeden gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Özcan, M., Dehri, İ., (2004); 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde tiyoasetamid(TAcA), tiyoüre(TU) ve tiyobenzamid (TBA) bileşiklerinin yumuşak çelik korozyonu üzerine etkilerinin konsanstasyonla bağlılığı araştırılmıştır. Bu bileşiklerin üçünde de ortak olan grup –CS-NH_2 (tiyokarbonil) grubudur. Deneysel verileri elde etmek için elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve polarizasyon direnci (Rp) ölçüm teknikleri kullanılmıştır. Deneyler sonucunda bu bileşiklerin yumuşak çelik korozyonu için iyi birer inhibitör oldukları gözlenmiştir. Bu bileşiklerden en yüksek inhibitör etkisini TBA, en düşük inhibitör etkisini ise TAcA göstermiştir. Bu bileşiklerin molekül yapıları ve inhibisyon etkileri arasındaki ilişki de araştırılmıştır. Bu bileşiklerin molekül orbitallerindeki HOMO (en yüksek enerjili dolu orbital) ve LUMO (en düşük enerjili boş orbital) arasındaki enerji farkı hesaplanılmıştır. HOMO enerji seviyesinin artışıyla korozyon inhibisyon etkisinin de arttığı açık bir şekilde gözlenmiştir. Bu bileşiklerdeki HOMO nun en yüksek değerinin en iyi adsorpsiyon merkezi olan sülfür atomu etrafında olduğu bulunmuş ve bu bileşiklerin metale sülfür atomundan bağlandığı tespit edilmiştir.

Hu,Z.A.,Shang,X.L.,Yang,Y.,Kong,C.,Wu,Y.H., (2006); Askorbik asit oksidasyonu için polianilin ve polisülfon bileşik filmlerinin elektrokimyasal sentezi

ve elektrokatalitik aktivitesi araştırılmıştır.Yüzeylerin morfolojisi ve kimyasal bileşeni FTIR spektrumları ve taramalı elektron mikroskobu ile karakterize edilmiştir.Bileşik film,Askorbik asit oksidasyonu için yüksek katalitik aktivite göstererek askorbik asit oksidasyon pik potansiyelini negative kaydırmıştır.

Dehri, İ., Özcan, M., (2006); 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde 30 °C, 40 °C ve 50°C sıcaklıklarda yumuşak çelik korozyonu üzerine metiltiyoüre (MTU), feniltiyoüre (PTU) ve tiyobenzamid (TBA) bileşiklerinin etkileri araştırılmıştır. Deneysel verileri elde etmek için AC impedans yöntemi, polarizasyon direnci ve polarizasyon eğrileri ölçüm teknikleri kullanılmıştır. Bu bileşiklerin ortamda bulunduğu durumlardaki yüzde inhibitör etkinliği (% IE) ve aktivasyon enerjisi (E_a) belirlenmiştir. Deneysel sonuçlar bu bileşiklerin çalışılan bütün sıcaklıklarda iyi birer inhibisyon özelliğine sahip olduklarını göstermiştir. PTU ve TBA nın çözeltide bulunduğu durumdaki Ea değeri bu bileşiklerin hiç bulunmadığı durumdaki Ea dan daha küçük bir değerde bulunmuştur. MTU varlığındaki Ea ise MTU yokluğundaki Ea değerinden daha büyük değerde tespit edilmiştir. pH ile korozyon potansiyelinin değişimi kullanılarak korozyon akım yoğunluğu (icorr) değerleri belirlenmiştir.

Kılınççeker, G., Galip, H., (2007); Klorür ve asetat çözeltilerinde çinkonun elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. Çalışma farklı sıcaklıklarda (298K, 308K, 318K ve 328K) ve pH=8.5' de yapılmıştır. pH=8.5'de ZnO, $Zn(OH)_2$ ve $Zn(CH_3COO)_2.H_2O$ gibi düşük çözünürlüğe sahip bileşikler ile yüzey kaplandığı için, çinkonun korozyon hızı CH_3COO^- iyonları içeren ortamlarda, Cl^- ve $Cl^- + CH_3COO^-$ içeren ortamlardan daha düşüktür. Bu azalma tüm sıcaklıklarda açıkça görülmüştür. Diğer ortamlarda (Cl^- ve $Cl^- + CH_3COO^-$) yüzeyde korozyon ürünlerinin kararsızlığından dolayı çinkonun korozyon hızı daha yüksek olduğu görülmüştür.

Rahim, A.A., Rocca, E., Steinmetz, J., Kassim, M.J., Adnan, R., Sani Ibrahim, M., (2007); HCl çözeltisi içerisinde mangrove tanin maddelerinin yani catechin, epicatechin, epigallocatechin ve epicatechingallate maddelerinin (flavanoid monomers) çelik korozyonu üzerine etkileri elektrokimyasal metotlar kullanılarak araştırılmıştır. Flavanoid monomers maddelerinin asitli ortamda çelik için başlıca birer katodik inhibitör oldukları tespit edilmiş ve bunların inhibisyon etkilerinin konsantrasyona bağlı olduğu bulunmuştur. Deneyler sonucunda flavanoid

maddelerinin adsorpsiyon merkezlerinin phenolic grupların etrafında olduğu tespit edilmiştir. Deneyde kullanılan bütün tanin maddelerinin inhibisyon etkilerinin pH artışı ile azaldığı gözlenmiştir.

El-Naggar, M. M., (2007); 1.0M HCl çözeltisinde sülfa ilaçların dört farklı formunun varlığında yumuşak çeliğin korozyon davranışları araştırılmıştır. Hem galvanostatik polarizasyon hem de kütle kaybı teknikleri kullanılmıştır. İlaçların yumuşak çeliğin korozyonunu azalttığı gözlenmiştir. Sülfadiazinin inhibitör etkinliği en iyi , sülfaguadinin en düşük olduğu gözlenmiştir. 0.5 M H_2SO_4 çözeltisinde de çalışılmıştır. HCl çözeltisinde , H_2SO_4 çözeltisinden daha iyi inhibitör etkinliği saptanmıştır.

Valek, L., Martines, S., Mikulic, D., Brnardic, I., (2008); Klorür iyonları içeren alkali ortamlarda çeliğin korozyonuna askorbik asidin inhibitör etkisi incelenmiştir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) tekniği uygulanmıştır. Askorbik asidin 10^{-3} M, $2.5x10^{-3}$ M ve $5x10^{-3}$ M konsantrasyonları çalışılmıştır. 10^{-3} M askorbik asit, daha düşük ve daha yüksek konsantrasyonların kısa sürede çukur oluşturmalarına karşın en uzun çukur oluşum zamanıyla en iyi inhibitör özelliği göstermiştir. Askorbik asidin doymuş $Ca(OH)_2$ içeren klorür çözeltisinde çelik yüzeyinde çukur korozyon inhibitörü olarak rol oynadığı belirtilmiştir.

Kılınççeker, G., Galip, H., (2008); Klorür çözeltilerinde bakırın elektrokimyasal davranışlarına asetat (CH_3COO^-) iyonlarının etkileri incelenmiştir. Çalışma farklı sıcaklıklarda (298K, 308K, 318K ve 328K) ve pH=8.5' de yapılmıştır. pH=8.5'de ve düşük sıcaklıkta (298 K), asetat (CH_3COO^-) iyonlarının bakırın korozyon hızını azalttığı gözlemlenmiştir. Termodinamik ölçümlerdeki değişimler, asetat (CH_3COO^-) iyonlarının yüzeyde fiziksel adsorplanarak kararlı ve koruyucu komplex oluşturduğunu göstermiştir.

Kılınççeker, G., (2008); Klorür çözeltilerinde pirincin elektrokimyasal davranışlarına asetat (CH_3COO^-) iyonlarının etkileri incelenmiştir. Çalışma farklı sıcaklıklarda (298K, 308K, 318K ve 328K) ve pH=8.5' de yapılmıştır. pH=8.5'de ve düşük sıcaklıkta (298 K), asetat (CH_3COO^-) iyonlarının koruyucu adsorpsiyon tabaka oluşturarak anodik yarı tepkimede inhibitör olarak rol oynadığı gözlenmiştir. Asetat (CH_3COO^-) iyonları, korozyon potansiyeline yakın anodik ve katodik akım

yoğunluklarını düşürerek, polarizasyon direncini arttırmıştır. Yükselen sıcaklıkla bu iyonların inhibitör özelliği azalmıştır.

Solmaz, R., Gardaş, G., Yazıcı, B., Erbil, M., (2008) ; 2-amino-5-merkapto-1,3,4-tiyadiazol (2A5MT) ün yumuşak çelik üzerine 0.5 M HCl çözeltisinde adsorpsiyonu ve korozyonuna inhibitör olarak etkisi uzun ve kısa bekletme sürelerinde araştırılmıştır. Bu amaçla, potansiyodinamik polarizasyon, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), lineer polarizasyon (LPR), termogravimetrik analiz (YGA) teknikleri uygulanmıştır. Ayrıca hidrojen çıkış miktarları belirlenmiş bekletme süreleri ile açık devre potansiyeli takip edilerek yüzey fotoğrafları çekilmiştir. 2A5MT nin 0.5 M HCl çözeltisinde hem anodik hem de katodik reaksiyonları yavaşlattığı için karma inhibitör olduğu belirlenmiştir. Sonuçlar 2A5MT nin 0.01 M derişimde 120 saat sonunda %99 dan fazla etkinliğe sahip olduğunu göstermiştir.

Kılınççeker, G., Erbil, M., (2010); Sülfat çözeltisinde, fosfat iyonlarının pirincin elektrokimyasal davranışlarına etkisi incelenmiştir. Çalışma farklı sıcaklık (293 K - 353 K) ve farklı pH (pH=2.1 , 7.2 ve 12.3)' larda yapılmıştır. Sonuçlar yüksek pH' larda (pH=7.2 ve 12.3) fosfat iyonlarının anodik reaksiyonu yavaşlattığını ve 293 K de daha iyi inhibitör özelliği sergilediğini göstermiştir.Yüksek sıcaklıklarda pirincin korozyon hızının arttığı gözlenmiştir.

Kılınççeker, G., (2010); 0.1M Na_2SO_4 çözeltisinin asidik (pH=2.1) , nötral (pH=7.2) ve alkali (pH =12.3) ortamda fosfat iyonlarının pirincin elektrokimyasal davranışlarına etkisi araştırılmıştır. Bu amaç için potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopi teknik ölçümleri kullanılmıştır. Metalin yüzeyi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. SEM, metalin yüzeyinin pH arttıkça korozyon ürünleriyle kaplandığını göstermiştir. Ayrıca 293K ve 393K aralığında sıcaklığın etkisi çalışılmıştır. Termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Fosfat iyonlarının sodyum sülfat çözeltisinde pirincin korozyonunu inhibe ettiği tespit edilmiştir. Sıcaklık artışı ile inhibisyonun azaldığı gözlenmiştir.

Kılınççeker, G., Taze, Nurşen., Galip, H.,Yazıcı, B., (2011) ; Kentsel ve endüstriyel alanlarda bulunan kükürt dioksitin demir, bakır ve pirinç üzerine korozif etkinliği araştırılmıştır. Örneklerin korozyon hızları sabit bağıl nemde 120 h boyunca tespit edilmiştir. Galvanik akım yükü 196 h maruz kalma sürecinin bir fonksiyonu olarak ölçülmüştür. Nyquist diyagramları yüzde yüz bağıl nem şartlarında uygun görülmüş pH=7.2'de, 10^{-3}M sodyum sülfat çözeltilerinden elde edilmiştir. Kükürt dioksitin metallere korozif etkisi sırasıyla demir > bakır > pirinç şeklinde olmuştur.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

Askorbik asidin bakırın pH: 4.0, 7.0 ve 9.0 da; % 3,5 NaCl, 10^{-1}-10^{-4} M Askorbik Asit , % 3,5 NaCI + 10^{-1}-10^{-4} M Askorbik Asit çözeltisi içerisindeki korozyon davranışı üzerine aynı sıcaklıkta etkisinin belirlenmesi için yapılan çalışmalarda kullanılan materyaller:

İnhibitör etkinliği araştırılan madde:Merck marka Askorbik Asit kullanıldı.

NaOH: Merck marka olup, deney ortamlarının hazırlanmasında kullanıldı.

Bakır elektrot: Çalışma elektrodu olarak kullanıldı. Bütün ölçümler aynı elekrot kullanılarak yapıldı. Bakır (%99.999) eletrodun bir tabanı açık kalacak şekilde dışı polyesterle kaplanarak ve elektriksel iletkenlik bu elektroda tutturulan bir bakır tel ile sağlandı.

Platin elektrot: Yardımcı elektrot olarak kullanıldı.

Referans Elektrot: Gümüş- gümüş klorür elektrot (Ag/ AgCl, Cl^-) referans elektrot olarak kullanıldı.

Metal parlatıcı: Çalışma elektrodunun yüzeyi parlatılmak için kullanıldı. Çalışma elektrodunun yüzeyini parlatmak için 320 ve 1200 gritlik zımpara kâğıtları kullanıldı.

AC İmpedans Analizörü: İvium Stat Elektrokimyasal analiz cihazı, Seri No:A06063 marka olup elektrokimyasal ölçümler yapmak için kullanıldı.

Manyetik Karıştırıcı: Çözeltileri karıştırmak için kullanıldı.

pH-Metre: Çözeltilerin pH'ını ölçmek için kullanıldı.

SEM: Yüzey analizleri için kullanıldı.

3.2.Metod

3.2.1.Deneysel Çalışmalar

Alternatif akım impedansı, polarizasyon direnci belirlenmesi ve akım potansiyel eğrilerinin elde edilmesi yöntemleri kullanılarak deneysel çalışmalar gerçekleştirildi. Ölçümler üç elektrot tekniği kullanılarak yapıldı. Ölçümler yukarıda belirtilen derişimlerde gerçekleştirildi.

Elektrotların Hazırlanması: Çalışma elektrotları silindirik bakır (%99,999) çubuklardan 5 cm uzunluğunda kesilmiş taban alanlarından bir tanesi delinerek iletkenliği sağlamak için bakır tel geçirildi. Sadece diğer taban alanı (çalışma yüzeyi) açıkta kalacak şekilde polyester blok ile kaplandı. Bu şekilde hazırlanan yumuşak bakır elektrodunun yüzey alanı 0,50 cm^2'dir. Çalışma elektrotlarının yüzeyleri bütün ölçümlerden önce mekanik parlatıcıda değişik tanecik boyutlu (320-1200) zımpara kağıtları ile parlatıldıktan sonra sırasıyla saf su ile yıkanıp, etanolden geçirilip saf su ile tekrar yıkandıktan sonra filtre kağıdı ile kurutulup çözeltiye daldırıldı.

3.2.1.1. Polarizasyon Direnci Belirlenmesi

Korozyon potansiyelinden 7 mV daha negatif değerden başlayarak, 7 mV potansiyele kadar olan aralık 0.001 V/s tarama hızı ile taranarak elde edilen akım-potansiyel eğrilerinin eğiminden polarizasyon direnci değerleri hesaplandı.

3.2.1.2. Alternatif Akım İmpedansı Yöntemi

Alternatif akım impedansı tekniği kullanılarak Nyquist diyagramları 10^5~10^{-3} Hz frekans aralığında 5 mV genlik kullanılarak elde edildi. Ölçümler korozyon potansiyelinde gerçekleştirildi. Elde edilen Nyquist diyagramlarından ilgili impedans parametreleri belirlendi.

3.2.1.3. Akım-Potansiyel Eğrilerinin Elde Edilmesi

Çalışma elektrotuna uygulanan akımlara karşılık meydana gelen potansiyel değişimleri bir referans elektroda karşı ölçülerek akım potansiyel eğrileri elde edildi. Elektrokimyasal polarizasyon - 1,8 V ile + 1,8 V aralığında uygulandı.