ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Turgut DOĞAN

BAKIR'IN, KLORÜRLÜ ORTAMDAKİ ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARINA GLİKOZ, MALTOZ, NİŞASTA VE SODYUM BÜTİRAT'IN ETKİSİ

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2005

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAKIR'IN, KLORÜRLÜ ORTAMDAKİ ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARINA GLİKOZ, MALTOZ, NİŞASTA VE SODYUM BÜTİRAT'IN ETKİSİ

Turgut DOĞAN

YÜKSEK LİSANS

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez ……/……/…… Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği /Oyçokluğu İle Kabul Edilmiştir.

İmza.....	İmza……	İmza……..
Yrd.Doç.Dr.Güray KILINÇÇEKER	Prof.Dr.Birgül YAZICI	Yrd.Doç.Dr. Ahmet Murat GİZİR
DANIŞMAN	ÜYE	ÜYE

Bu tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

Prof. Dr. Aziz ERTUNÇ

Enstitü Müdürü

Bu Çalışma Çukurova Üniversitesi Birimsel Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.

Proje No: FEF2004YL36

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

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BAKIR'IN, KLORÜRLÜ ORTAMDAKİ ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARINA GLİKOZ, MALTOZ, NİŞASTA VE SODYUM BÜTİRAT'IN ETKİSİ

Turgut DOĞAN

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman : Yrd.Doç.Dr. Güray KILINÇÇEKER
Yıl: 2005 **Sayfa**: 111
Jüri : Yrd.Doç.Dr. Güray KILINÇÇEKER
Prof.Dr. Birgül YAZICI
Yrd.Doç.Dr. Ahmet Murat GİZİR

Bakırın klorürlü ortamlardaki korozyon davranışlarına glikoz, maltoz, nişasta ve sodyum bütiratın etkileri farklı pH'larda (4,0; 8,0) araştırılmıştır. Çalışmalarda elektrokimyasal üç elektrot tekniği uygulanmıştır. Bakır, kalomel elektroda karşı korozyon potansiyelinden itibaren önce katodik yönde sonra da anodik yönde polarizlenerek akım-potansiyel eğrileri çizilmiştir. Ayrıca Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisiyle polarizasyon dirençleri belirlenmiştir. Elde edilen elektrokimyasal sonuçlardan, pH'ın 4,0 olduğu koşullarda klorür iyonuna göre bakırın korozyon hızını sodyum bütirat haricinde kullanılan tüm organik maddelerin azalttığı belirlenmiştir. pH=8,0'de ise nişasta'nın bakırın korozyonuna inhibitör olarak etki ettiği belirlenmiştir. Bu pH'da diğer maddeler ise etkin bir şekilde inhibisyon sağlayamamaktadır.

Anahtar Kelimeler : Bakır, Korozyon, İnhibisyon, Pasivasyon, Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi.

ABSTRACT

MS THESIS

THE EFFECT OF GLUCOSE, MALTOSE, STARCH AND SODIUM BUTYRATE ON THE CORROSION OF COPPER IN CHLORIDE SOLUTIONS

Turgut DOĞAN

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

UNIVERSITY OF CUKUROVA

Supervisor : Asst Prof. Güray KILINÇÇEKER
Year: 2005 **Page**: 111
Jury : Asst. Prof. Güray KILINÇÇEKER
Prof. Dr. Birgül YAZICI
Asst. Prof. Ahmet Murat GİZİR

The effects of glucose, maltose, starch, sodium butyrate molecules on the corrosion behaviour of cupper in chloride solutions have been investigated. The effects of these ions have been studied in two pH values (4.0 and 8.0). The three-electrode technique has been employed as the electrochemical method. The cathodic and anodic current-potential curves of copper were drawn starting from the open circuit potential measured against SCE. Polarization resistances were determined by electrochemical impedance spectrocopy. The obtained results indicate that at pH=4,0 the organic molecules (glucose, maltose, starch) and chloride together reduce the corrosion rate of copper more than does chloride alone, and render it passive. It was found that the corrosion rate of copper decreases in starch and chloride solutions at pH=8.0.

Key Words: Copper, Corrosion, Inhibition, Passivation, EIS.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince bana yardımcı olan, sürekli ilgilenip bilgi aktarımı ve yönlendirmede bulunan çok değerli danışmanım, Sayın Hocam Yrd.Doç.Dr.Güray KILINÇÇEKER'e, ve Sayın Hocam Prof.Dr.Mehmet ERBİL'e, Sayın Hocam Prof.Dr.Birgül YAZICI'ya, Sayın Hocam Doç.Dr.İlyas DEHRİ'ye ve Yrd.Doç.Dr.Gülfeza KARDAŞ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca laboratuar çalışmalarımda her konuda desteklerini gördüğüm Dr.Tunç TÜKEN, Arş.Gör.Hülya KELEŞ, Arş.Gör.Ramazan SOLMAZ ve Arş.Gör.Süleyman YALÇINKAYA'ya ve arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Öğrenim hayatım boyunca benden desteğini esirgemeyen canımdan çok sevdiğim aileme ve yakın dostlarıma teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER **SAYFA**

ÖZ……..……I
ABSTRACT…….II
TEŞEKKÜR……...…….III
İÇİNDEKİLER……..…….IV
ÇİZELGELER DİZİNİ…….VI
ŞEKİLLER DİZİNİ……VII
SİMGELER VE
KISALTMALAR……XII
1. GİRİŞ…….....1
1.1. Korozyon……..……..1
1.2. Korozyonun Elektrokimyasal Doğası ve
İnhibitörler…….....2
1.2.1. Korozyon Hızının Ortam Bileşiminden
Etkilenmemesi Hali…….7
1.2.2. Korozyon Hızının Elektrolit Derişimi ve Sıcaklıkla
Artması Hali…….....8
1.2.3. Korozyon Hızının Elektrolit Derişimiyle Azalması ve
Sıcaklıkla Artması Hali…….9
1.2.4. Korozyon Hızının Elektrolit Derişimiyle Artması ve
Sıcaklıkla Azalması Hali……...……9
1.2.5. Korozyon Hızının Hem Elektrolit Derişimi Arttıkça
Hem de Sıcaklık Arttıkça Azalması Hali……...…….9
1.3. Korozyon Hızının Belirlenmesi……...12
1.4. Bakır'ın Elektrokimyasal
Davranışları…….……15
2. ÖNCEKİ
ÇALIŞMALAR……...20
3. MATERYAL METOD……..39
3.1. Deney Ortamları……...39

3.2. Materyal……...39
3.3. Metod……...40
4. BULGULAR VE TARTIŞMA…….……..42
4.1. Klorürlü Ortamlardaki Bakır'ın Elektrokimyasal Davranışları…..…….42
4.2. Bakır'ın Elektrokimyasal Davranışlarına Glikoz'un Etkileri**……**..43
4.2.1. Bakır'ın Klorürsüz Ortamlarda Elektrokimyasal Davranışlarına Glikozun Etkileri…….……..43
4.2.2. Bakır'ın Klorürlü Ortamlarda Elektrokimyasal Davranışlarına Glikozun Etkileri……...50
4.3. Bakır'ın Elektrokimyasal Davranışlarına Maltoz'un Etkileri…….…….58
4.3.1. Bakır'ın Klorürsüz Ortamlarda Elektrokimyasal Davranışlarına Maltoz'un Etkileri……..…….……..58
4.3.2. Bakır'ın Klorürlü Ortamlarda Elektrokimyasal Davranışlarına Maltoz'un Etkileri…….....…….…65
4.4. Bakır'ın Elektrokimyasal Davranışlarına Nişasta'nın Etkileri.....73
4.4.1. Bakır'ın Klorürsüz Ortamlarda Elektrokimyasal Davranışlarına Nişasta'nın Etkileri……..……..73
4.4.2. Bakır'ın Klorürlü Ortamlarda Elektrokimyasal Davranışlarına Nişasta'nın Etkileri……..……..78
4.5. Bakır'ın Elektrokimyasal Davranışlarına Sodyum Bütirat'ın Etkileri….84
4.5.1. Bakır'ın Klorürsüz Ortamlarda Elektrokimyasal Davranışlarına Sodyum Bütirat'ın Etkileri……...….84
4.5.2. Bakır'ın Klorürlü Ortamlarda Elektrokimyasal Davranışlarına Sodyum Bütirat'ın Etkileri……..……..89
4.6. Bakır'ın, Organik İnhibitörlerin Kullanıldığı Ortamlarda Elde Edilen Elektrokimyasal Nicelikler…….……..94
4.6.1 Klorürsüz Ortamda Elde Edilen Elektrokimyasal Nicelikler.....94
4.6.2. Klorürlü Ortamda Elde Edilen Elektrokimyasal Nicelikler…..96
5.SONUÇLAR VE ÖNERİLER…….……..101

KAYNAKLAR……...……..103
ÖZGEÇMİŞ……...……...….111

ÇİZELGELER DİZİNİ **SAYFA**

Çizelge 1.1. 25°C de sulu ortamlardaki bakırın termodinamik eğilimleri……..17
Çizelge 4.1 Klorürsüz ortamda, farklı derişimlerdeki glikoz, maltoz, nişasta ve sodyum bütiratın etkileri ile ilgili deneysel çalışmalarla belirlenmiş elektrokimyasal veriler……95
Çizelge 4.2 Klorürlü ortamda, farklı derişimlerdeki glikoz, maltoz, nişasta ve sodyum bütiratın akım-potansiyel eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal nicelikler……...97
Çizelge 4.3. Klorürlü ortamda, farklı pH (pH=4,0; 8,0) ve derişimlerdeki glikoz, maltoz, nişasta ve sodyum bütirat'ın yüzey kaplanma kesirleri ve inhibisyon etkinlikleri……..…100

ŞEKİLLER DİZİNİ **SAYFA**

Şekil 1.1. Tafel ekstrapolasyonu yöntemiyle elde edilen bir akım-potansiyel eğrisi örneği……13

Şekil 1.2. Metal/çözelti ara yüzeyinin elektronik eşdeğeri olan devre şeması……..……...…...……...14

Şekil 1.3. AC yöntemiyle elde edilen kompleks diyagramın şematik gösterimi……..…….15

Şekil 1.4. Glikoz, maltoz ve sodyum bütiratın açık molekül şekilleri…….....18

Şekil 3.1. Elektrokimyasal yöntemlerle korozyon hızı belirlenirken kullanılan deney düzeneğinin şekli…….....41

Şekil 4.1. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki akım-potansiyel eğrileri…….……...43

Şekil 4.2. Bakır'ın; farklı pH'larda(pH=4,0; 8,0), % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki Nyquist Niyagramları.…….……..…….....43

Şekil 4.3. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), 500 ppm glikoz ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki akım-potansiyel eğrileri……..……..……..45

Şekil 4.4. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), 1000 ppm glikoz ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki akım-potansiyel eğrileri…….…….……46

Şekil 4.5. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), 2000 ppm glikoz ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki akım-potansiyel eğrileri…….…….47

Şekil 4.6. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), 500 ppm glikoz ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki Nyquist diyagramları……..……48
Şekil 4.7. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), 1000 ppm glikoz ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki Nyquist diyagramları……..……49
Şekil 4.8. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), 2000 ppm glikoz ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki Nyquist diyagramları……...50
Şekil 4.9. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), % 3,5 NaCl ve 500 ppm glikoz ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki akım-potansiyel eğrileri……..53
Şekil 4.10. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), % 3,5 NaCl ve 1000 ppm glikoz ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki akım-potansiyel eğrileri…….....54
Şekil 4.11. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), % 3,5 NaCl ve 2000 ppm glikoz ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki akım-potansiyel eğrileri……55
Şekil 4.12. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), % 3,5 NaCl ve 500 ppm glikoz ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki Nyquist diyagramları……56
Şekil 4.13. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), % 3,5 NaCl ve 1000 ppm glikoz ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki Nyquist diyagramları…….……...57
Şekil 4.14. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), % 3,5 NaCl ve 2000 ppm glikoz ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki Nyquist diyagramları……58

Şekil 4.15. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), 500 ppm maltoz ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki akım-potansiyel eğrileri…….60
Şekil 4.16. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), 1000 ppm maltoz ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki akım-potansiyel eğrileri…….61
Şekil 4.17. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), 2000 ppm maltoz ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki akım-potansiyel eğrileri…….62
Şekil 4.18. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0) 500 ppm maltoz ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki Nyquist diyagramları…….63
Şekil 4.19. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0) 1000 ppm maltoz ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki Nyquist diyagramları…….64
Şekil 4.20. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0) 2000 ppm maltoz ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki Nyquist diyagramları…….65
Şekil 4.21. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), % 3,5 NaCl ve 500 ppm maltoz ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki akım-potansiyel eğrileri……68
Şekil 4.22. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), % 3,5 NaCl ve 2000 ppm maltoz ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki akım-potansiyel eğrileri……69
Şekil 4.23. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), % 3,5 NaCl ve 2000 ppm maltoz ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki akım-potansiyel eğrileri……70

Şekil 4.24. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0 ; 8,0), % 3,5 NaCl ve 500 ppm maltoz ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki Nyquist diyagramları……71
Şekil 4.25. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), % 3,5 NaCl ve 1000 ppm maltoz ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki Nyquist diyagramları……72
Şekil 4.26. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), % 3,5 NaCl ve 2000 ppm maltoz ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki Nyquist diyagramları……73
Şekil 4.27. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), 1000 ppm nişasta ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki akım-potansiyel eğrileri…….75
Şekil 4.28. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), 2000 ppm nişasta ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki akım-potansiyel eğrileri…….76
Şekil 4.29. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), 1000 ppm nişasta ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki Nyquist diyagramları…….77
Şekil 4.30. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), 2000 ppm nişasta ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki Nyquist diyagramları…….....78
Şekil 4.31. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), % 3,5 NaCl ve 1000 ppm nişasta ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki akım-potansiyel eğrileri……81
Şekil 4.32. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), % 3,5 NaCl ve 2000 ppm nişasta ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki akım-potansiyel eğrileri……..……..82

Şekil 4.33. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), % 3,5 NaCl ve 1000 ppm nişasta ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki Nyquist diyagramları……83
Şekil 4.34. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), % 3,5 NaCl ve 2000 ppm nişasta ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki Nyquist diyagramları……84
Şekil 4.35. Bakır'ın; farklı pH (pH=4,0; 8,0), 1000 ppm sodyum bütirat ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki akım-potansiyel eğrileri……86
Şekil 4.36. Bakır'ın; farklı pH (pH=4,0; 8,0), 2000 ppm sodyum bütirat ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki akım-potansiyel eğrileri……87
Şekil 4.37. Bakır'ın; farklı pH (pH=4,0; 8,0), 1000 ppm sodyum bütirat ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki Nyquist diyagramları……88
Şekil 4.38. Bakır'ın; farklı pH (pH=4,0; 8,0), 1000 ppm sodyum bütirat ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki Nyquist diyagramları……89
Şekil 4.39. Bakır'ın; farklı pH (pH=4,0; 8,0), 1000 ppm sodyum bütirat ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki akım-potansiyel eğrileri……91
Şekil 4.40. Bakır'ın; farklı pH (pH=4,0; 8,0), 2000 ppm sodyum bütirat ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki akım-potansiyel eğrileri……92
Şekil 4.41. Bakır'ın; farklı pH (pH=4,0; 8,0), 1000 ppm sodyum bütirat ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki Nyquist diyagramları……93
Şekil 4.42. Bakır'ın; farklı pH (pH=4,0; 8,0), 2000 ppm sodyum bütirat ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki Nyquist diyagramları……94

SİMGELER VE KISALTMALAR

θ : Kaplanma kesri

a : İnhibitör aktifliği

C_R : Korozyon hızı

% I : İnhibisyon etkinliği

E_{cor} : Korozyon potansiyeli

EIS : Elektrokimyasal impedans spektroskopisi

R_s : Çözelti direnci

R_p : Polarizasyon direnci

R_p^{ac} : Alternatif akım impedans yöntemiyle verilen polarizasyon direnci

C_{dl} : Çift tabakanın kapasite eşdeğeri

W : Alternatif akım frekansı

Z' : Gerçek impedans

Z'' : Kompleks impedans

$R_{P,inh.}$: İnhibitörlü koşullardaki polarizasyon direnci

$R_{P,0}$: İnhibitörsüz koşullardaki polarizasyon direnci

1. GİRİŞ

1.1. Korozyon

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(Erbil, 1980).

Teknikte oldukça fazla miktarlarda kullanılan metal ve alaşımlarının korozyonu tamamıyla önlenememesine rağmen dikkate değer ölçüde azaltılabilir. Bu amaçla kullanılan belli başlı birçok yöntem geliştirilmiştir. Tabi, bu yöntemlerden hangisinin kullanılacağına dair karar verme aşamasındayken, metalin türü ve ortamla olan etkileşimi gibi parametreleri göz önünde bulundurmalıyız. Ayrıca, korozyonun mekanizmasına uygun bir koruma yönteminin uygulanıyor olması, korumanın başarılı olmasındaki en önemli unsurlardan birisidir. Anodik koruma, katodik koruma, organik maddelerle kaplama, boyama, korozif gidericilerle muamele etme ve inhibitör uygulamaları, metalin korozyondan korunmasında uygulanan başlıca koruma yöntemleridir.

1.2. Korozyonun Elektrokimyasal Doğası ve İnhibitörler

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, Reddy, 1977).

Elektrot/elektrolit ara yüzeylerinde yürüyen tepkimeler başlıca beş kademede gerçekleşir (Moore, 1972**)**:

a) Difüzlenme: Elektrolit içerisinde bulunan iyon ve moleküller elektrod yüzeyine doğru difüzlenir,

b) Adsorplanma: Elektrolit içerisinden gelen ve yüzeye kadar difüzlenmiş olan moleküller, yüzeye adsorbe olur,

c) Reaksiyon Kademesi: Yüzeye adsorbe olan moleküller, elektrokimyasal bir 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.

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 (Linsen, 1970). 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).

Metal yüzeyine adsorplanan iyon ya da moleküllerin genel etkileri korozyonda büyük önem taşır. Ortama az miktarda eklendiğinde korozyonu yavaşlatan ya da durduran iyon veya moleküllere inhibitör denir (Erbil, 1980). 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, El. Miligy, 1974; Erbil, 1980).

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.

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. Bu tür 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, 1972). Bu enerji de elektrot/elektrolit ara yüzeyi ile metal yüzeyine adsorplanan iyonun oluşturduğu tabakadan meydana gelmektedir (Lorenz ve El. Miligy, 1974).

Korozif ortama az miktarda eklendiklerinde metalin bulunduğu ortamla tepkimesini etkin olarak denetleyen, korozyon hızını azaltan veya durduran maddeler inhibitör olarak adlandırıldığı daha önce belirtilmişti. 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.

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. Toplam korozyon reaksiyonunun anodik dalını yavaşlatan inhibitörler " anodik inhibitör ", katodik dalının yavaşlatanlar "katodik inhibitör", her iki dalını da birlikte yavaşlatabilenler ise "karma inhibitörler" olarak adlandırılmışlardır.

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 nötür elektrolitler içinde kullanılırlar ve anodik reaksiyon üzerine etki ederek metalin pasifleşmesini sağlarlar. Nötür 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. Organik inhibitörler 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, 1986). Birinci tip inhibitörler metalin tüm yüzeyine adsorplanabildikleri için genel olarak çift etkiye sahiptirler, yani hem anodik hem de katodik olayları engellerler (Rozenfeld, 1981; Granese, 1992). Özellikle de geçmiş dönemdeki araştırmaları kullanılan organik inhibitörlerin etkinliklerinin, ortamdaki derişimleriyle orantılı bir şekilde değişim gösterdiğini ortaya koymuştur (Fontana, 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.

Organik moleküllerin etki mekanizmalarında yer alan özelliklerin başında metal yüzeyini kaplayabilmeleri geldiğine göre, bu konuda moleküler yapıda yer alan fonksiyonel gruplar ön plana çıkmaktadır. Bu gruplar sayesinde organik madde metalik yüzeydeki iyonik çift tabakaya etki ederek metalin sıfır yük potansiyelini değiştirebilir. Organik maddelerin yapısında yer alan fonksiyonel grupların korozyona olan etkileri tam olarak belirlenememiş olmasına rağmen genel olarak inhibisyon etkinliğinin artmasına neden oldukları bilinmektedir.

İhibitörlerin etkinlikleri; çeşitli bilim adamlarınca, adsorpsiyon izotermleri olarak matematik 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.

Metal yüzeyinde adsorplandıkları zaman inhibitör etkisi gösterebilen maddelerin etki mekanizmaları ve etkin olma koşulları, adsorplanan maddenin ve söz konusu maddenin türüne, pH'a, sıcaklığa ve ortamlarda bulunan değişik iyonlara bağlıdır. Bir başka deyişle çözeltilerdeki iyon-metal etkileşmeleri; ortamın bileşimi, metalin türü, sıcaklık ve pH'la değişmektedir. İyon-metal etkileşmelerinin kolay anlaşılabilmesi için denel sonuçları baz alarak ilk açıklayan Freundlich (1880–1941)'dir. Freundlich ve Erbil'e (1991) göre iyon-metal etkileşmeleri aşağıdaki amprik bağıntılarla açıklanmaktadır. Şöyle ki**:**

1.2.1. Korozyon Hızının Ortam Bileşiminden Etkilenmemesi Hali

Korozyon hızı ortam ve malzemeye bağlı sabitlerle (A ve T) şu şekilde ifade edilmektedir:

$$\log C_R = K + A/T \qquad (1.4)$$

Burada C_R; korozyon hızı, A ve K; ortam ve malzemeye özgü sabitler, T; sıcaklıktır. Bu bağıntıya göre ortamın bileşimi değişse de korozyon hızı sabit kalmaktadır. Ancak sıcaklığa bağlılık söz konusu olabilir. Sulu ortamlarda H^+ ve OH^- iyonları doğal olarak bulunacağından metal yüzeyinde adsorplanarak metalle etkileşecek ve asitli ortamlarda asit korozyonu, kuvvetli bazik koşullarda alkali korozyonu olacak ve zayıf bazik koşullarda ise büyük olasılıkla yüzeyin bir hidroksit tabakası ile kapatılmasını sağlayacaklardır. Bu durumlarda H^+ ve OH^- iyonları dışında bir iyon metal yüzeyine ulaşamıyordur. Yani adsorpsiyon enerjisi H^+ ya da OH^- iyonlarının etkisinden çok farklı olmadığı için her hangi bir etki saptanamamaktadır. Ortam bileşimine bağlı bir korozyon hızı değişiminin gözlenmediği bir başka durum da metalin pasif olduğu koşullardır. OH^- iyonları ve O_2 etkisi ile ya da başka kimyasalları yardımıyla oluşan pasif tabaka, söz konusu kimyasallar ya da iyonlar tarafından bozulmamakta ve pasiflik koşulları etkili olup, ortamdaki maddeler etkisiz görülmektedir.

Ortamın kimyasal bileşiminden başka, sıcaklık, basınç, ortamın hareket hızı v.b. koşullar da dikkate alındığında yukarıda yapılan genelleme geçerli olmayabilir. Ancak, kapsamlı bir genelleme yapılamayacağı için, yukarıda değinilen parametrelerden ortam bileşimine ek olarak sıcaklığı da dikkate alarak genellemeler biraz daha genişletilebilir.

1.2.2. Korozyon Hızının Elektrolit Derişimi ve Sıcaklıkla Artması Hali

Korozyon hızı, ortamdaki kimyasal maddenin derişimi ile artıyorsa aşağıdaki genel bağıntı ile ifade etmek olanaklıdır.

$$\log C_R = K + n \log C - A/T \qquad (1.5)$$

Burada, C; kimyasal maddenin derişimi, A, K ve n malzeme ve kimyasal maddelere özgü sabitlerdir. Yukarıdaki eşitlik irdelenirse elektrolit derişimi arttıkça korozyon hızının da arttığı sonucuna varılabilir.

1.2.3. Korozyon Hızının Elektrolit Derişimiyle Azalması ve Sıcaklıkla Artması Hali

Korozyon hızı, artan kimyasal madde derişimine bağlı olarak azalıyor ise aşağıdaki genel bağıntı ile ifade edilebilir.

$$\log C_R = K - n \log C - A/T \quad (1.6)$$

Burada gene, C; kimyasal maddenin derişimi, A, K ve n metale ve ortama özgü sabitlerdir. Genel verilerle büyüklükleri tahmin edilebilir. Eğer eşitlik irdelenirse elektrolit derişimi arttıkça korozyon hızının da azaldığı sonucu çıkarılabilir.

1.2.4. Korozyon Hızının Elektrolit Derişimiyle Artması ve Sıcaklıkla Azalması Hali

$$\log C_R = K + n \log C + A/T \quad (1.7)$$

Burada, C; kimyasal maddenin derişimi, A, K ve n metale ve ortama özgü sabitlerdir. Genel verilerle büyüklükleri tahmin edilebilir. Eğer eşitlik irdelenirse elektrolit derişimi arttıkça korozyon hızının da arttığı sonucu çıkarılabilir.

1.2.5. Korozyon Hızının Hem Elektrolit Derişimi Arttıkça Hem de Sıcaklık Arttıkça Azalması Hali

$$\log C_R = K - n \log C + A/T \quad (1.8)$$

Burada gene, C; kimyasal maddenin derişimi, A, K ve n metale ve ortama özgü sabitlerdir. Genel verilerle büyüklükleri tahmin edilebilir. Eğer eşitlik irdelenirse elektrolit derişimi ve sıcaklık arttıkça korozyon hızının da arttığı sonucu çıkarılabilir.

Değişik durumlar için verilen yukarıdaki 1.4, 1.5, 1.6, 1.7 ve 1.8 numaralı ampirik bağıntılar genel korozyon koşullarını yaklaşık olarak ifade etmekle birlikte yerel korozyon koşulları hakkında önemli bir anlamı yoktur. Ancak, yerel korozyon

koşulları içinde sistemlere özgü genellemeler yapılabilir. Örneğin, pasifleşen bir metalin Cl^- iyonları derişimine bağlı olarak gösterdiği çukur korozyonu eğilimi buna bir örnektir. Bilindiği gibi Cl^- iyonu derişimi arttıkça çukur korozyonu eğilimi artar ve çukur sayısı artarken çukur derinliği azalır. Limit bir derişimden sonra da çukur oluşumu gerçekleşmez ve olay genel korozyona döner.

Kısaca, çeşitli malzemelerin korozyon hızının ortamdaki kimyasal madde derişimi (C) ve sıcaklığa (T) bağlılığını genel olarak aşağıdaki bağıntı ile ifade etmek olanaklıdır:

$$\log C_R = K \pm \sum (n_i \log C_i) \pm \frac{A}{T} \qquad (1.9)$$

Burada, K, A ve n ortam ve metale özgü sabitler olup, A, aktivasyon enerjisini içerir. n ise kimyasal maddenin etkinlik derecesidir. İyon türüne bağlı farklı etkiler cebirsel toplam olarak ifade edilmiştir.

Ancak, her malzemenin kullanılacağı ortamdaki davranışlarını iyi takip edebilmek için, ortam ve malzemeye özgü parametrelerin deneysel olarak belirlenmesi gerekir.

Örnek olarak, nötür 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.

Nötür 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.

Yüksek korozyon eğilimine karşın, bazı metaller korozyona karşı direçli 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, Reddy, 1977).

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 (Uhling, 1967).

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.

1.3. Korozyon Hızının Belirlenmesi

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.

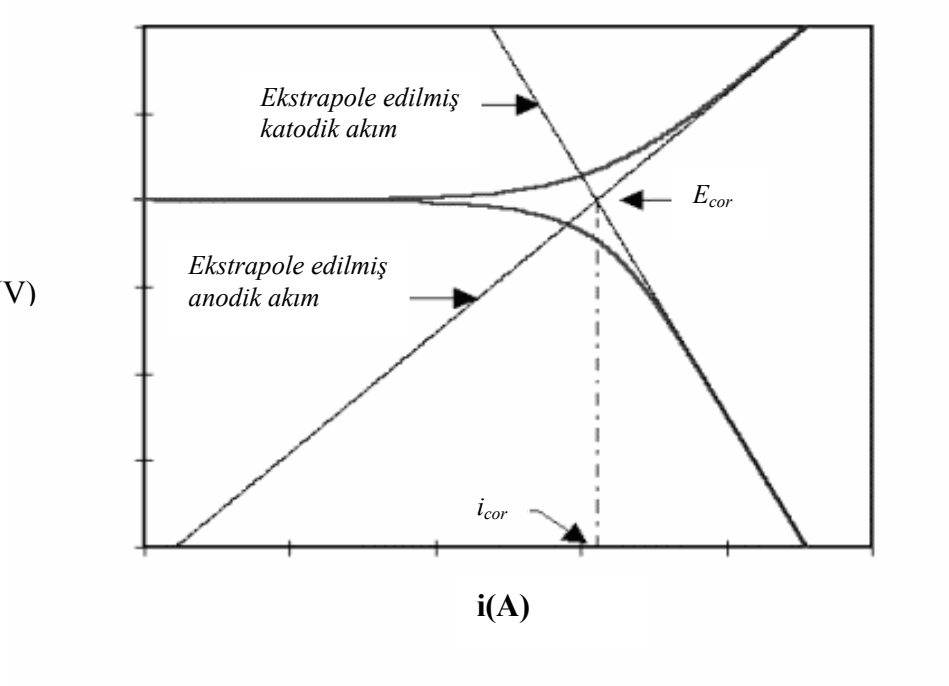
Dolaylı yoldan korozyon hızı ölçülmesinin de özü akım-potansiyel ölçülmesidir. Akım ya da potansiyelden biri denetimli olarak uygulanarak diğerinin değişimi kaydedilir. Korozyon hızını belirleme yöntemlerinden "Tafel Eğrilerinin Ekstrapolasyonu" yönteminde de, korozyon potansiyelinden başlayarak anodik 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 1.1.'de verilmiştir. Elektrokimyasal yöntemlerle korozyon hızının belirlenmesi için Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemi laboratuar koşullarında kolayca uygulanabildiği halde pratikte bazı zorlukları vardır.

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.

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).

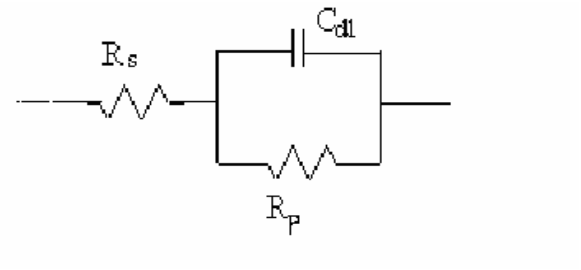
Uygulan gerilimin en küçük olduğu ve bu nedenle yüzey olaylarının en az etkilendiği polarizasyon direnci yöntemi uygulanabilir niteliktedir. Alternatif Akım İmpedans (AC) yöntemi ile korozyon hızının belirlenmesi çalışmaları yakın geçmişte önem kazanmıştır. AC yöntemi ile metal yüzeyine uygulanan küçük 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



Şekil 1.1. Tafel ekstrapolasyonu yöntemiyle korozyon hızının belirlenmesi.

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 1.2.'deki elektronik eşdeğer devre şeklinde tanımlanabilir (Erbil 1987).



Şekil 1.2. Metal/çözelti ara yüzeyinin elektronik eşdeğeri olan devre şeması.

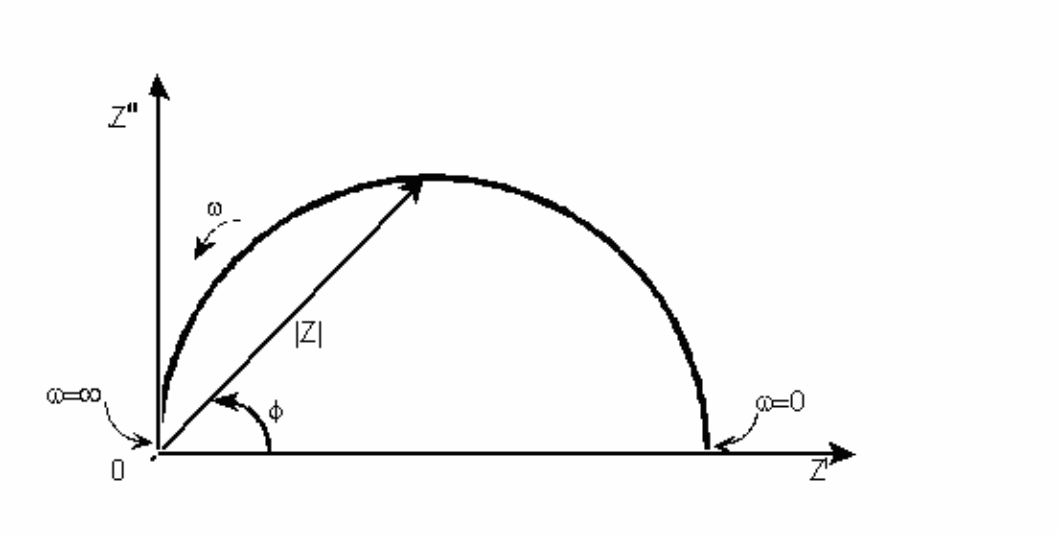
Şekil 1.2.'de verilen şemada, R_s çözelti direncini, C_{dl}, çift tabakanın kapasite eşdeğeri, R_p polarizasyon direnci olarak tanımlanabilir. Böyle bir elenktronik devre için toplam impedans aşağıdaki bağınyı ile hesaplanabilir.

$$Z = R_s + \frac{Rp}{1 + jWCRp} \tag{1.10}$$

Bu bağıntıda ise, W alternatif akım frekansını ($W=2\pi f$) göstermektedir ve $j=(-1)^{1/2}$'dir. 1.10. bağıntısının düzenlenmesi ile,

$$Z = R_s + \frac{Rp}{1 + (WCRp)^2} - j\,\frac{WCRp^2}{1 + (WCRp)^2} \tag{1.11}$$

bağıntısı elde edilir. Son bağıntının sağ tarafındaki ilk iki terim gerçek impedans (Z'), son terim ise kompleks impedans (Z'') olarak tanımlanır. Bu şekilde elde edilen deneysel veriler aracılığıyla Z' 'e karşı Z'' grafiğe geçirildiğinde Şekil 1.3.'de gösterilen kompleks bir diyagram elde edilir.



Şekil 1.3. AC yöntemiyle elde edilen kompleks diyagramın şematik gösterimi.

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

$$R_p^{ac} = \left(\frac{dE}{di}\right).E = E_{cor} + R_d \qquad (1.12)$$

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 impedansın sapan kısmı için bazı düzeltme faktörleri sayesinde elektrokimyasal yolla, çözünmekte olan metalin korozyon hızı için güvenilir bilgiler edinilebilir.

1.4. Bakır'ın Elektrokimyasal Davranışları

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 (Lee, Nobe, 1986).

$$Cu + Cl^- \leftrightarrow CuCl + e^- \quad (1.13)$$

$$CuCl + Cl^- \leftrightarrow CuCl_2^- \quad (1.14)$$

$$Cu + 2Cl^- \rightarrow CuCl_2^- + e^- (yavaş) \quad (1.15)$$

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.

Ayrıca 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 $Cu(OH)_{ads}$ 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 (Fonseka, 1992**)**.

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, bakırın 25°C de sulu ortamlardaki termodinamik eğilimleri sırası ile aşağıda verilmiştir (Pourbaix, 1966):

Çizelge 1.1 25°C de sulu ortamlardaki bakırın termodinamik eğilimleri

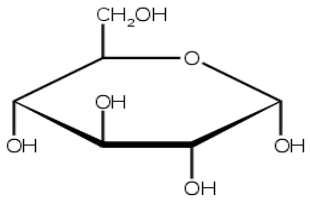
Metal	E(Volt)	pH	Termodinamik Eğilim
Cu	+0,1 - +2,2	0 - 7	Korozyona uğrar
Cu	0 - +2,2	12,5 - 14	Korozyona uğrar
Cu	-0,1 - +2,2	7 - 12,5	Pasif
Cu	-1,8 - +0,6	0 - 14	Korozyona uğrar

Metallerin korozyonunu önleyebilmenin çeşitli yolları vardır. Bu yöntemlerden birisi de, daha öncede üzerinde durulan, inhibitör kullanımıdır. 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 toksit özellik gösterebilirler. Sahip oldukları toksit özelliklerinin canlılara olan etkilerinin yok edilmesi için, doğaya atılmalarından hemen önce, bunların ek arıtma süreçlerinden geçirilmesi gerekmektedir. Diğer yandan aynı metali koruyabilmek için, belirli ortamda kullanılabilecek inhibitör seçenekleri varsa, bunlardan canlı yapısına zararlı etkileri olmayanın seçilmesi daha akıllıca olacağından, son yıllarda toksit özelliği olmayan organik maddelerin bu amaç doğrultusunda belirlenmesi ve araştırılması çabaları hız kazanmıştır.

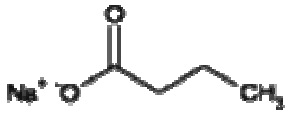
Daha önceden de belirtildiği gibi, toksit özelliği olmayan organik maddelerin korozyon inhibitörü olarak kullanılması, bu maddelerin çevreye olan zararlı etkilerinin en aza indirilmesi açısından önem arz etmektedir. Bu kapsamda, bu çalışmada glikoz, maltoz, nişasta ve sodyum bütiratın bakırın korozyonundaki

inhibisyon etkinliklerinin olup olmadıkları araştırılmıştır. Glikoz, maltoz ve sodyum bütiratın molekül şekilleri Şekil 1.3'de verilmektedir. Bilindiği üzere, nişasta amiloz ve amilopektin olmak üzere glikoz monomerlerinden meydana gelen iki ana gruptan oluşan kompleks bir maddedir.

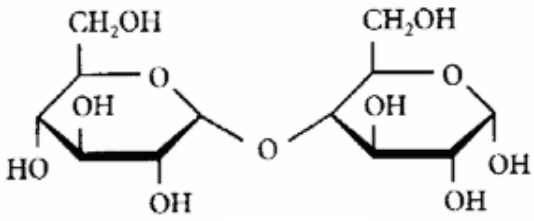
Korozyonla metal, metalik özelliklerini kaybederek doğadaki bileşenlerine dönüşme eğilimdedir. Özellikle sanayi bölgelerinde kullanılan metallerde meydana gelen korozyon, korozyon giderlerinin önde gelen kayıplarından birisidir. Bakır ve alaşımlarının kullanıldığı birçok sistemlerde (Kimya ve petro-kimya 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.



Glikoz



Sodyum Bütirat



Maltoz

Şekil 1.4. Glikoz, Maltoz ve Sodyum Bütirat'ın açık molekül şekilleri.

Bakır ile ilgili, literatürde verilen korozyon çalışmaları, daha çok bu metallerin anodik davranışları üzerinde yoğunlaşmış olup, malzeme seçimi ve parça tasarımı için yeterli değildir. Bu çalışmalar özet olarak şöyledir:

Bakır yüzeyinde, nötür ortamlarda ($6<pH<8$) çözünmeyen bakırfosfat [$Cu_3(PO_4)_2$] bileşiği oluşmaktadır. Bu koşullarda oluşan bakırfosfat, metal yüzeyini kapatarak korozyon hızının azalmasına neden olmaktadır.

Organik inhibitörler (asetat, ftalazin ve türevleri, lineer alkil benzen sülfonat vb.) daha çok korozyon olayını her iki yönde etkileyen karma inhibitörler olduğu bilinmesine rağmen özellikle bu çalışmada yer alan organik maddelerin nötür ve asidik ortamlardaki inhibitör etkinlikleri bilinmemektedir. Bu nedenle bu çalışmada, bakır'ın klorür iyonu varlığında, glikoz, maltoz, nişasta ve sodyum bütiratlı ortamlardaki bakırlı malzemelere klorürlü ortamdaki korozyon etkileri sabit oda sıcalığında (298 K) ve farklı pH değerlerinde (4,0 ve 8,0) araştırılmıştır. Aynı sıcaklıkta, ortam farklılığının ve çözünmüş organik madde derişiminin bakır'ın korozyon hızına etkisi belirlenmiştir. Bununla birlikte, glikoz, maltoz ve nişastanın klorürlü ortamda bakırın korozyonuna inhibisyon etkinlikleri de araştırılmıştır. Bu şekilde molekül büyüklüğünün korozyon inhibisyonundaki etkisi incelenmiştir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Rozenfeld (1981), tarafından yapılan çalışmalarda, sülfat (SO_4^{-2}) iyonlarının çeşitli metallerin korozyonuna etkileri üzerine farklı görüşlerin olduğunu belirtmektedir. Birçok araştırmada sodyum sülfatın (Na_2SO_4) destek elektrolit olarak kullanılması, sülfat iyonlarının metaller üzerine önemli bir etkisinin olmadığı görüşünden kaynaklanır. Diğer taraftan SO_4^{-2} iyonlarının özellikle demirli malzemelerin korozyonunu artırdığını ileri süren yayınlar vardır. Bu görüşler genelde nötür veya nötüre yakın ortamlarda elde edilmiş sonuçlara dayanmaktadır. Oysa pH'a bağımlılık verilmemekle birlikte SO_4^{-2} iyonlarının inhibitör etkisinden söz eden yayınlar da mevcuttur. Nötür ortamlarda SO_4^{-2} iyonlarının korozifliğinin derişimlerine de bağlı olduğu ileri sürülmektedir. Rozenfeld SO_4^{-2} iyonunun derişimi arttıkça demirli malzemenin korozyonunu önce hızlandırdığını, bir derişim düzeyinden sonra ise korozyonu yavaşlattığından bahsetmektedir. Sodyum sülfat'ın 0,001 N-0,1 N arasında çeliğin korozyonunu hızlandırdığını ve 0,1 N'den sonra korozyonu yavaşlatmaya başlayacağını ileri süren Rozenfeld, nötür ve 0,1 N NaCl çözeltisi içinde yaklaşık 1 M SO_4^{-2} derişiminin inhibisyon etkisi yapacağını belirtmektedir.

Desai ve Punjani (1981), tarafından yapılan çalışmada, %2 lik glikoz içeren NaOH (0,2-1N) çözeltilerinde pirincin (%60Cu / %40Zn) %90 inhibisyona uğradığını, metalin beş gün süreyle böyle ortamlarda hiçbir değişikliğe uğramadığını bulmuşlardır. Glikoz'un, çözelti içerisindeki çözünmüş oksijeni uzaklaştırarak, Cu^{+2}'nin Cu^{+}'e ve daha sonra da Cu'a indirgenmesini kolaylaştırdığını saptamışlardır. Ayrıca, glucose derişiminin artmasına bağlı olarak inhibisyon etkisinin arttığını, diğer taraftan NaOH derişimi arttıkça da metalin dezinfikasyona uğradığını belirlemişlerdir.

Benzer bir çalışmada ise Desai ve Shah, 30'a yakın farklı potansiyel inhibitörünün pirincin, inhibitör içeren NaOH çözeltilerindeki korozyon davranışlarını araştırmışlardır. Araştırmalar sonunda; glikoz, resorsinol, pirogalol, floroglikunol, galosiyanin ve hidrazin sülfat'ın %90, fenol, katekol, kinon, alfa-naftol, qinalizarin, m-amino fenol ve tiyoüre'nin %80 inhibisyona neden olduğunu

belirlemişlerdir. Sodium rodizonat ve tannin'nin 0,5-1N NaOH içeren alkali çözeltilerde, salisilaldehit'in yalnız 2N NaOH çözeltileri içerisinde etkili olduğunu saptamışlardır. Öte yandan akriflavin, asetilaseton ve kupron'nun yeterince alkali ortamlarda etkili olmadığını bulmuşlardır.

Nathan (1981), tarafından yapılan çalışmada, bakır ve alaşımlarının kullanıldığı petrol endüstrisindeki kapalı ortamlarda, amonyak ve amin içeren yüksek pH'lardaki çözeltilerde bakırın, çözünür kompleks (cuprammonium kompleksi) oluşturarak korozyona uğradığı, düşük pH'larda ise metalin korozyonunda tamamen uzaklaştırılamayan oksijenin önemli rol oynadığı belirlenmiştir.

De Chialvo, Salvarezza, Vasquez Moll, Arvia (1985), tarafından yapılan çalışmada, döner diskli bakır elektrodlar kullanılarak 25°C'de NaCl içeren borat tampon (pH=9) çözeltilerindeki korozyon davranışları potansiyostat ve elektron mikroskobu yardımıyla araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre; NaCl içeren zayıf alkali tampon çözeltilerde bakırın anodik polarizasyonla çizilen akım-potansiyel eğrilerinde en az üç potansiyel bölgesinin olduğu belirlenmiştir. Birinci potansiyel bölgesinde OH^- ve Cl^- iyonlarının elektrod yüzeyine adsorplanması sonucu bir pasif filmin oluştuğu, ikinci potansiyel bölgesinde yüzeye çöken $Cu(OH)_{ads}$ ve $CuCl_{ads}$'nin bozunarak elektrolit fazına geçmesi sonucu bakırın $CuCl_2^-$ halinde korozyona uğradığı ve üçüncü potansiyel bölgesinde ise artık korozyona uğrayan elektrod yüzeyinde çukurcukların oluştuğu kaydedilmiştir.

Vasquez Moll, De Chialvo, Salvarezza, Arvia (1985), tarafından yapılan çalışmada, bakırın 25°C de Na_2S içeren sodyum hidroksit çözeltilerindeki korozyon davranışları potansiyostat ve elektron mikroskobu yardımıyla araştırılmıştır. Sodyum sülfürlü çözeltilerde anodik polarizasyonla elde edilen akım-potansiyel eğrilerinde üç potansiyel bölgesinin olduğu saptanmıştır. Birinci bölgede metal yüzeyini kompleks bakır sülfür bileşiklerinin (Cu_2S ve CuS) örtmesi sonucu pasif bir tabakanın oluştuğu, ikinci bölgede yüzeyi örten bakır sülfür tabakasının bozunmaya başladığı ve metal yüzeyinde çukurların oluştuğu, üçüncü bölgede ise bakır sülfür tabakasının iyice bozunarak elektrolit fazına geçtiği ve bakır oksitlerinin

oluşabileceği ileri sürülmektedir.

Figueroa, De Mele, Salvarezza, Arvia (1987), tarafından yapılan çalışmada, döner diskli bakır elektrodun 25°C de potasyum tiyosiyanat içeren borat-borik asit tampon çözeltilerindeki elektrokimyasal davranışları potansiyostatik olarak araştırılmıştır. Çok belirgin olarak üç farklı potansiyel bölgesinin olduğu belirlenmiştir. Anodik polarizasyonla elde edilen akım-potasiyel eğrilerinin birinci bölgesinde Cu_2O ve CuO oksidi ile $Cu(SCN)_2$ bileşikleri yüzeyde bir film oluşturarak metal pasifleşmektedir. İkinci bölgede pasiflik kısmen bozulmaya başlıyor. Üçüncü bölgede ise pasif tabaka artık iyice bozuluyor ve yüzeydeki bakır tiyosiyanat bileşiği $Cu(SCN)_3^-$ halinde çözülerek çözelti fazına geçmektedir. Bu safhada bakır yüzeyinde çukurların oluştuğu belirlenmiştir.

Deslouis (1988), tarafından yapılan çalışmada, döner diskli bakır elektrodlar kullanılarak 25°C'de NaCl'lü (0,1-1,5M) çözeltilerdeki anodik ve katodik polarizasyon davranışları ve korozyon potansiyelleri potansiyostatik olarak araştırılmıştır. Klorürlü çözeltilerde bakırın korozyonunun $CuCl_2^-$ kompleksi halinde olduğu belirlenmiştir. Anodik çözünme hızının $CuCl_2^-$ nin çözeltiye difüzlenme hızına bağlı olduğu, katodik tepkimelerin oksijen indirgenmesinin ve çözünmeyen CuCl, Cu_2O korozyon ürünlerinin oluşumu tepkimeleri olduğu saptanmıştır.

Crousier (1988), tarafından yapılan çalışmada, teflon ile kaplı bakır çubuğun, 25°C'de NaCl (0,1-1,5M) çözeltilerinde anodik ve katodik polarizasyon eğrileri, potansiyelin adım adım değiştirildiği potansiyostatik metodla elde edilmiştir.

Nötral ve nötrale yakın pH larda bakır yüzeyinde bakır oksit ve hidroksitlerinin oluşabileceği bilinmektedir. Böyle oksit ve hidroksit filimlerinin oluşması klorürlü ortamda bakır korozyonundaki olayların daha da karmaşık olmasına yol açar. Klorürlü ortamda bakırın çözünme reaksiyonu:

$Cu + Cl^- \rightleftharpoons CuCl_2^- + e^-$ şeklinde tek basamakta veya

$Cu + Cl^- \rightleftharpoons CuCl + e^-$

$CuCl + Cl^- \rightleftharpoons CuCl_2^- + e^-$ şeklinde iki basamakta

olabilir. Bu arada bakır oksit ve hidroksidi oluşabilir. Havalı ortamdaki indirgenme reaksiyonu : $O_2 + 2H_2O + 4e \rightleftharpoons 4OH^-$ dır. Yüzeydeki çözünmeyen korozyon ürünleri anodik çözünme ve oksijen indirgenmesi reaksiyonlarının hızını azaltabilir. Bu çalışmada klorürlü çözeltide bakır korozyonunun $CuCl^-$ kompleksi ile olduğunu göstermiştir. Anodik çözünme hızı $CuCl_2^-$ nin çözeltiye difüzyon hızıyla orantılıdır. Düşük klorürlü ortamlarda başlangıçta CuCl oluşabilir. Daha sonra $CuCl_2^-$ halinde çözünme devam eder. Yüzeyde çözünmeyen korozyon ürünlerinin bulunması oksijen indirgenmesini önlemez.

Gomez Becerra, Salvarezza, Arvia (1988), tarafından yapılan çalışmada, döner diskli bakır elektrod kullanılarak 25°C de 0,1M NaOH çözeltisindeki polarizasyon davranışları potansiyostatik olarak araştırılmıştır. Anodik polarizasyonla elde edilen deneysel sonuçlara göre, bakır elektrod yüzeyinde pasif bir film tabakasının oluştuğu belirlenmiştir. Bu tabakanın ise olasılıkla Cu_2O,CuO ve $Cu(OH)_2$ den oluştuğu saptanmıştır.

Youda, Nishihara, Aramaki (1990), tarafından yapılan çalışmada, saf bakır (%99,999) elektrodun 30°C de sülfatlı elektrolitlerde (0,5M H_2SO_4 ve 0,5M Na_2SO_4 halinde) BTAH ve 4-OH-BTAH ($2x10^{-5}$ - $2x10^{-3}$M) ün farklı pH'lardaki (pH=1-7) inhibitör etkisi elektrokimyasal yöntemlerle araştırılmıştır. Deney sonuçlarına göre; yüksek pH'larda, pozitif potansiyellerde ve yüksek derişimlerde inhibitör içeren elektrolitlerde bakır elektrod yüzeyinde, kompleks polimerlerin oluşması sonucu yüzeyde bir koruyucu tabakanın oluştuğu belirlenmiştir. Düşük pH'larda, negatif potansiyellerde ve düşük derişimlerde inhibitör içeren elektrolitlerde bakır elektrod yüzeyinde kimyasal olarak adsorplanmış inhibitör moleküllerinin polimerik bir yapı oluşturmadan yüzeyi örttüğü kaydedilmiştir. Düşük pH'larda benzotriazole'ün, yüksek pH larda 4-hydroxybenzotriazole'ün inhibitör etkisinin daha fazla olduğu ileri sürülmektedir.

Perez Sanchez, Barrera, González, Souto, Salvarezza, Arvia (1990), tarafından yapılan çalışmada, bakırın 25°C de $NaClO_4$, $NaHCO_3$ ve Na_2CO_3 içeren alkali çözeltilerdeki (pH=8-12) polarizasyon davranışları üç elektrod tekniği kullanılarak araştırılmıştır. Araştırma bulgularına göre; sadece NaOH çözeltilerinde

pasivasyona rastlanmış olup düşük potansiyellerde Cu_2O, yüksek potansiyellerde ise $CuO\text{-}Cu(OH)_2$ filminin oluştuğu belirlenmiştir. Diğer bütün $NaClO_4$, $NaHCO_3$ ve Na_2CO_3 çözeltilerinde bakırın çukur korozyonuna uğradığı ve çukur oluşumu en fazla soyum perkloratlı çözeltilerde kaydedilmiştir.

Kabasakaloğlu (1991), tarafından yapılan çalışmada, teflon ile kaplı pirinç (%70Cu-%30Zn) çubuğun 25°C de hava ile doygun NaCl (0,1-1,5) çözeltilerinde anodik ve katodik polarizasyon eğrileri potansiyostatik metodla elde edilmiştir. Klorür konsantrasyonundaki artış anodik akımın artmasına katodik akımın azalmasına neden olmuştur. Anodik polarizasyon eğrilerinde aktif çözünme ve pasifleşmenin olduğu iki bölge vardır. Seyreltik klorür çözeltilerinde çözünmeyen korozyon ürünleri, derişik klorür çözeltilerinde çözünür korozyon ürünleri meydana gelir. Tafel ekstrapolasyonu ve polarizasyon direnci ile bulunan korozyon akımı klorür konsantrasyonu arttıkça önce artmış sonra azalmıştır. Pirincin korozyon davranışının incelenmesi "dezinfikasyon" olayını aydınlatmak amacı ile yapılır. Pirincin klorürlü ortamdaki korozyonu sırasında çinko tercihli olarak çözünüp, çözeltiye geçer.

Bu çalışmada bakır için elde edilen polarizasyon eğrileri pirinç (%70Cu-%30Zn) ile elde edilenlerle karşılaştırılarak iki metalin korozyonundaki ortak özellikler belirlenmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir :

a) Klorür konsantrasyonunun artışı, çinkonun seçimli korozyonunu artırır. Kinetik parametrelerden çözünmenin önce $ZnCl_2$ daha sonra $ZnCl_4^{-2}$ iyonu şeklinde olabileceği çıkarılmıştır. Yüzeyde $ZnCl_2$ çözünürlük çarpımının aşılması birinci pasifleşmeye neden olur.

b) Anodik polarizasyon ilerleyip yüzey bakırca zenginleştiğinde, bakırın $CuCl_2^-$ halinde çözeltiye geçme potansiyelinde yeniden aktif çözünme başlar. İkinci pasifleşme yüzeyde CuCl çökmesi ile olur. Geri dönüşte anodik akımın daha küçük olma nedeni yüzeyde CuCl ile birlikte çinko oksidinin de yüzeyi kapamasındandır.

c) Katodik polarizasyon eğrileri; seyreltik klorürlü ortamda çözünmeyen korozyon ürünlerinin, derişik klorürlü ortamda çözünür korozyon ürünlerinin meydana geldiğini göstermiştir.

Crundwell (1991), tarafından yapılan çalışmada, bakır-nikel alaşımından yapılmış döner diskli elektrodun 25°C de HCl (0,1-1M) çözeltilerindeki anodik çözünme kinetiği potansiyostatik olarak araştırılmıştır. Deneysel sonuçlara göre; alaşım için belirlenen kinetik parametrelerden, tafel bölgesinin ve limit akım bölgesinin saf bakır ve nikel için belirlenen kinetik paremetrelere benzer olduğu kaydedilmiştir. Klorür iyonu derişimi arttıkça alaşımın korozyon hızının arttığı saptanmıştır.

Fonseca, Carneiro, Seruca, Soares, Pina, Castedo (1992), tarafından yapılan çalışmada, bakır elektrodun farklı derişimlerde (0,05-1M) sülfat iyonu (Na_2SO_4 halinde) içeren nötral (pH=5,9-6,9) çözeltilerdeki anadik polarizasyon davranışlarına SO_4^{-2} iyonunun etkileri potansiyostatik olarak araştırılmıştır. Bu çalışmada bakır elektrodun sülfat iyonu içeren ortamlarda -1,5 V'dan +0,15 V'a kadar ileriye doğru anodik polarizasyonla elde edilen akım potansiyel eğrilerinde anodik ve katodik üçer tane pike (deneysel koşullara bağlı olarak bazen dört pik) rastlanmış olup birinci anodik pikte bakır yüzeyinde OH^- iyonları ve SO_4^{-2} iyonları elektrokimyasal veya kimyasal yolla adsorplanması sonucu pasifleşmenin görüldüğü belirlenmiştir. İkinci ve üçüncü anodik piklerde ise metalin yüzeyinde oluştuğu varsayılan $CuSO_4.3Cu(OH)_2$ filminin bozunmaya başlayarak SO_4^{-2} iyonları derişimine bağlı olarak çukur korozyonuna rastlandığı ifade edilmektedir. Geriye doğru anodik palarizasyonla belirlenen akım-potansiyel eğrilerinde çok negatif potansiyellerde (-0,9V) dördüncü pikinde görüldüğü bildirilmektedir. Ortamın pH'ına ve SO_4^{-2} iyonu derişimine bağlı olarak bakır yüzeyinde oluşan Cu_2O, $CuO/Cu(OH)_2$ ve $CuSO_4.3Cu(OH)_2$ bileşiklerinin çözünme-çökme mekanizmasına bağlı olarak yüzeyden ayrılmaktadır.

Ahmed, Sankarapapavinasam, Pushpanaden (1992), tarafından yapılan çalışmada, bakır elektrod kullanılarak 30°C de H_2SO_4 ve NaOH çözeltilerinde korozyon davranışlarına benzenethiols ve türevlerinin inhibitör etkisi elektrokimyasal ve elektrokimyasal olmayan yöntemlerle araştırılmıştır. İnhibitör etkisinin aşağıda verilen sıraya göre arttığı belirlenmiştir.

o-MBT > o-ABT ~ p-ABT > BT ~ m-MBT

Laz, Souto, González, Salvarezza, Arvia (1992), tarafından yapılan çalışmada, tavlanmış bakır elektrodların 25°C de fosfat içeren farklı tampon çözeltilerde (pH=6, pH=8 ve pH=11,5; Na_2HPO_4 + NaH_2PO_4 halinde) anodik polarizasyonla oluşan tabakanın yapısının aydınlatılması üç elektrod tekniğini kullanarak araştırılmıştır. Çalışma sonunda pH=6 ve 8 de pasifleşmenin, fosfat iyonlarının metal yüzeyine oksijenden önce adsorplalması sonunda metal yüzeyinde oluşan $Cu_3(PO_4)_2$ bileşiğinden kaynaklandığı, pH=11,5 de pasifleşme ise Cu_2O-CuO çiftinden ileri geldiği belirlenmiştir. Pasifleşme sonunda, bakır elektrodun çözünme hızının da azaldığı kaydedilmiştir.

Crundwell (1992), tarafından yapılan çalışmada, döner diskli bakır elektrod kullanılarak 25°C de 0,1 ve 1M HCl çözeltisi içindeki anodik polarizasyon davranışları araştırılmıştır. Bakırın korozyonunun $CuCl_2^-$ kompleksi ile olduğu ve anodik çözünme hızının $CuCl_2^-$ nin çözeltiye difüzyon hızıyla orantılı olduğu belirlenmiştir.

Souto, Pérez Sánchez, Barrera, González, Salvarezza, Arvia (1992), tarafından yapılan çalışmada, bakırın üç elektrot tekniğini kullanarak 25°C de oksijenden arındırılmış 0,1 M $NaClO_4$ çözeltilerinde (pH=8,0-11,2) korozyon davranışları potansiyostat ve elektron mikroskobu yardımıyla araştırılmıştır. Çalışmada ClO_4^- iyonu gibi saldırgan iyon içeren perkloratlı çözeltilerde bakırın çukur korozyonuna uğradığı belirlenmiştir.

Moreira, Benedetti, Cabot, Sumodjo (1993), tarafından yapılan çalışmada, bakır elektrot kullanılarak 30°C de 6M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde elektrokimyasal davranışları potansiyodinamik metodla araştırılmıştır. H_2SO_4 çözeltisi içerisinde bakırın çözündüğü ve yüksek potansiyellere gidildikçe pasif bir film tabakasının oluştuğu belirlenmiştir. Oluşan tabakanın bakır oksit ve bakır sülfattan ileri geldiği, tabakanın oluşma hızının potansiyel tarama hızına bağlı olarak değiştiği kaydedilmiştir.

Cordeiro, (1993), Danny (1993), tarafından yapılan çalışmada, bakır elektrodun 25°C de 1M sülfat içeren çözeltilerde anodik polarizasyon davranışları elektrokimyasal yöntemle belirlenmiştir. Sülfatlı ortamlarda (pH=0–5) bakırın

korozyona uğradığı belirlenmiştir. Metalin aşağıda verilen mekanizmaya göre korozyona uğradığı ileri sürülmektedir.

$$Cu \rightleftharpoons Cu^{+}(I)_{ads} + e^{-}$$

$$Cu^{+}(I)_{ads} \rightleftharpoons Cu^{+2} + e^{-}$$

Önerilen bu mekanizmaya göre, yüksek aşırı gerilimlerde birinci tepkimenin geçici olarak yürüdüğü, ikinci tepkimenin denge sabitinin (K_2) K_1 ve K_{-1} den büyük olduğu, tersinir olmadığı belirtilmektedir. Bütün tepkimelerde transfer katsayısının(α_i) her zaman 0,5 e eşit olmayacağı ($0 < \alpha_i < 1$) ileri sürülmüştür.

Sutter, Fiaud, Lincot (1993), tarafından yapılan çalışmada, döner diskli bakır elektrodun 20°C de 1,2,3-benzotriazole ihtiva eden ve etmeyen çözeltilerdeki (pH = 8,7) anodik ve katodik polarizasyon davranışları potansiyostatik olarak araştırılmıştır. Çok iyi korozyon inhibitörü olarak bilinen 1,2,3-benzotriazole bileşiğinin, asetatlı çözeltilerde katodik inhibitör olarak rol oynadığı belirlenmiştir. Elektrod yüzeyinde oluşan filmin polimerik Cu(I) BTA yapısında olduğu ve bu yapının daha sonra Cu(II)-süper oksid kompleksine dönüşerek daha kararlı bir film oluşturduğu saptanmıştır.

Marahusin, Kokot, Schweinsberg, (1993), tarafından yapılan çalışmada, bakır ve demir elektrodların 25°C de sırayla $1x10^{-3}$M NaOH, $7x10^{-3}$M Na_2SO_4, $7x10^{-2}$M - $2x10^{-1}$M Na_3PO_4 karıştırılarak ve pamuklu kumaş daldırılarak hazırlanmış oksijenden arındırılmış çözeltilerdeki anodik polarizasyon davranışları galvonastatik olarak araştırılmıştır. Deneysel bulgulara göre, bakır ve demir elektrodların anodik polarizasyonunda, alkali çözeltilerde her iki elektrod yüzeyinde pasif bir film tabakasının oluştuğu belirlenmiştir. Pasif filmin, oksijen indirgenmesiyle oluşan ($O_2 + 2H_2O + 4e \rightleftharpoons 4OH^-$) OH^- iyonlarının metal yüzeyinde adsorplanması sonucu oluşan metal oksitlerinden (Cu_2O, $Fe(OH)_2$, FeO, Fe_2O_3, Fe_3O_4, FeOOH) ileri geldiği belirtilmektedir.

Denis (1993), tarafından yapılan çalışmada, bakır elektrodun 25°C de NH_4HF_2-HF çözeltilerinde anodik polarizasyon davranışları elektrokimyasal

yöntemlerle araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre; bakırın pasifleştiği ve metal yüzeyinde Cu-O-F filminin oluştuğu belirlenmiştir.

Erbil, Yazıcı, Dehri, Kılınççeker (1993), tarafından yapılan çalışmada, pH'nın 6,0 ve 8,0 olduğu yapay deniz suyundaki demirin korozyonuna farklı derişimlerdeki glikozun inhibitör etkilerini de kapsayan geniş kapsamlı bir proje yapılmıştır. Yapay deniz suyu içindeki demirin korozyon hızını 10^{-1} – 1 M gibi yüksek derişimdeki glikozun azalttığı, daha düşük derişimdeki glikoz kullanımıyla birlikte demirin korozyon hızında bir artış gözlenmiştir. Özellikle pH=6,0 iken yeterli miktarda glikoz varlığında demir yüzeyinde poröz olmayan koruyucu bir tabakanın oluştuğu ve oluşan bu tabakanın demirin korozyon hızında büyük bir düşüşe neden olduğu belirlenmiştir.

Yazıcı, Erbil, Dehri, Tatlı, Galip (1995), tarafından yapılan çalışmada, klorür ve klorürsüz ortamda demirin korozyonu üzerine asetat iyonunun etkisi araştırılmıştır. Korozyon hızları, korozyon potansiyelleri ve polarizasyon direnci belirlendi. Çalışma elektrotu olarak % 99,9 saflıkta Armco demir, % 12,5 Cr ve % 0,15 C içeren demir, referans elektrot olarak doygun kalomel elektrot (SCE) ve yardımcı elektrotu olarak da platin elektrot kullanıldı. Tüm çalışmalar 20 ^{0} C sıcaklıkta yapıldı ve çözeltiler % 3,4 NaCl içermektedir. Anodik polarizasyon eğrileri katodik ön işlemden sonra alındı. Bazı çözeltilerde kullanılan farklı türdeki demir elektrotlardan ve farklı tekniklerden benzer sonuçlar alındı. Elde edilen kinetik veriler daha önce Takahashi tarafından önerilen çözünme mekanizmasını doğrular niteliktedir. Demir çözünmesinin asetat konsantrasyonundaki ve pH daki değişime bağlı olarak değişim gösterdiği bulundu.

Beccaria, Bertolotto (1996), tarafından yapılan çalışmada, pH'ı 6,5 ve sıcaklığı 25 ^{0} C olan % 3,5'luk NaCl çözeltisindeki (6,5 ppm düzeyinde oksijen içerdiği koşularda) bakırın korozyonu üzerine 3(trimetoksisili)propanetiol-1 (TMSPT)'nin inhibitör etkisi araştırılmıştır. Değişik miktarlardaki TMSPT'nin % 3,5'luk NaCl'lü çözeltileri hazırlandı. 120, 240, 330 saatlik bekleme sürelerindeki kütle kayıpları belirlendi. FT-IR spektrometresiyle ve X-Ray fotoelektron spektrometresiyle korozyon ürünleri karakterize edildi. 10 kHz ve 10 mHz frekans

aralığında 10 mV'luk genliklerde impedans ölçümleri alındı. Ayrıca 100 μV/s tarama hızıyla elde edilen polarizasyon eğrileriyle polarizasyon direnci ve korozyon akım yoğunluğu ölçüldü. Kütle kaybı ve elektrokimyasal yöntemler ile TMSPT miktarının artmasıyla TMSPT'nin inhibisyon etkinliğinin arttığı belirlendi. TMSPT nin iyi bir katodik inhibitör olmasının yanı sıra iyi bir anodik inhibitör olduğu da göründü.

Kim, Jang (1997), tarafından yapılan çalışmada, vinil imidazol kopolimeri (VI) ve vinil trimetoksisilan (VTS) 68 ^{0} C sıcaklıkta benzende bakırın korozyon inhibitörü olarak sentezlenmiştir. Belirli sıcaklıklarda bakırın korozyon hızının ölçülmesinde kopolimerin bileşiminin etkisi FTIR-RAS ve SEM teknikleri kullanılarak incelendi. Ek olarak, uygulanan yüksek sıcaklık işleminin ardından bakır ve polimer film arasındaki ara yüzeyi karakterize etmek amacıyla adhezyon testi uygulandı. Atmosferik koşullarda 360 ^{0} C sıcaklıkta kopolimerin korozyon koruma kabiliyeti, bakırla kopolimerin termal stabilitesi ve reaktifliğiyle gelişim gösterdiği için, ilave edilen VTS nin mol oranındaki artışla güçlü bir inhibisyon sağlanmış oldu. Kopolimerdeki VTS birimleri bakır yüzeyinde Si-O-Cu bağlarını oluşturabildiği gibi kopolimer film tabakasıyla da Si-O-Cu bağları oluşturulabilir. Bu yüzden, kopolimerdeki VTS birimleri, bakırın yüzeyden film tabakasına geçişini önleyebilecek iyi bir film tabakası oluşturmakta ve bakırın korozyonunda başarılı bir inhibisyon sağlayabilmektedir.

Fonsati, Zucchi, Trabanelli (1997), tarafından yapılan çalışmada, oda sıcaklığında 0,1 M NaCl çözeltisi içinde bakırın inhibisyonunun belirlenmesi için EQCM tekniği kullanılmıştır. Bazı organik bileşikler (2,4-dimerkapto-pirimidin (DTU), 5-merkapto-1-feniltetraazol (5MC1PhTa), benzotriazol (BTA) ve 1,2,3-triazol[4,5,6]piridin(PyTz)). Potansiyometrik ölçümler 1 saatlik bekleme süresi sonrasında 0,5 mV/s tarama hızıyla alınmıştır. Siklik voltamogramlar ise 1 dakika ile 5 saat arasında değişen bekleme sürelerinden sonra –600, +300 mV aralığında 10 mV/s tarama hızıyla alınmıştır. İnhibitör varlığında bakır elektrot yüzeyinde oluşan koruyucu film tabakasının yapısını öğrenmek için FT-IR refraksiyon spektroskopisi kullanıldı. Sonuçlar, korozyon ve korozyon inhibisyonunun açıklanmasında EQCM

yönteminin oldukça kullanışlı bir metot olduğunu gösterdi. Ayrıca 5 saatlik bekleme süresi sonrasında inhibitör varlığında yüzeyin tamamen kaplandığına dair daha net verilere ulaşıldı.

Villamil, Corrio, Rubim, Agostinho (1999), tarafından yapılan çalışmada, 0,5 M sülfürik asit çözeltisindeki bakırın korozyonu üzerine sodyum dodesil sülfatın (SDS) etkisi elektrokimyasal yöntemler ve Raman spektroskopisi kullanılarak araştırılmıştır. 0,5 M sülfürik asit içine 8.10^{-4} M SDS eklenerek elde edilen çözelti için, 26 ^{0} C sıcaklıkta benzotriazol (BTHA) varlığında ve yokluğunda yapılan çalışmalarla deneysel veriler elde edilmiştir. Sonuçlar sülfürik asitli ortamda SDS nin bakırın korozyon inhibitörü olarak kullanılabileceğini ve SDS ve BTAH ın birlikte iken gösterdikleri inhibitör etkinliğinin, çözeltide tek oldukları zaman gösterdikleri inhibitör etkiliğinden daha fazla olduğunu göstermektedir. SERS sonuçlarına bakıldığında, bakır yüzeyinde BTHA ve SDS'nin, $BTAH_2^+$ katyonu ve dodesil sülfat anyonu şeklinde bulunduğu görülmektedir.

Telegdi, Shaban, Kalman (1999), tarafından yapılan çalışmada, korozyon alanında quartz kristal mikrobalans (QLM) tekniğinin uygulanmasına dair bir çalışma yapılmıştır. Farklı elektrolitik ortamlarda asidik sodyum sülfat (pH=2,95) ve nötral sodyum klorür (pH=6,5) çözeltilerindeki bakırın değişik organik maddelerle (di-benzil-sülfoksit (DBSO), 5-merkapto-1-fenil-tetraazol(5-McPhTT) ve 5-(4-izopropilbenzilidin)-2,4dioksotetrahidro-1,3-tiazol (5-IPBDT)) korozyon inhibisyonu, bir potansiyostat ve bir elektrokimyasal QLM yardımıyla belirlenmeye çalışıldı. 20.000 saniyelik bekleme süresindeki bakır elektrottaki kütle azalması incelendi. Elde edilen sonuçlarla QCM in korozyon inhibisyonu ve mekanizması hakkında bilgi edinmede çok uygun ve önemli bir araç olduğu sonucuna varıldı.

Şahin, Bilgiç, (2000), tarafından yapılan çalışmada, bu çalışmada demirin 0,5 M HCl ve 0,5 M H_2SO_4 ortamındaki korozyonuna doğal bal ve pekmezin inhibitör etkisi potansiyostatik akım-potansiyel eğrileri yardımıyla incelenmiştir. Deneyler 20^0 C sıcaklıkta yapılmış olup anodik ve katodik Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemi kullanılarak, korozyon akım yoğunlukları, yüzde inhibisyon etkinlikleri ve yüzey kaplanma kesirleri

belirlenmiştir. Her iki asidik ortamda da doğal balın 50, 100, 200, 300 ve 500ppm lik, pekmezin ise 200, 500, 1000 ppm'lik derişimlerinde demirin korozyon hızının azaldığı bulunmuştur. Ayrıca çalışmada kullanılan bal türlerinin inhibisyon etkinliklerinin aynı derişimdeki pekmeze göre daha yüksek olduğu, demir yüzeyinde adsorplandığı ve adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğu bulunmuştur.

Mora, Cano, Mora, Bastidas (2001) tarafından yapılan çalışmada, farklı pH değerlerinde ve farklı oksijen atmosferindeki basınçlarda albümin varlığında bakırın korozyon hızındaki değişim belirlenmiştir. 30 günlük bekleme sürelerindeki bakırın çözelti fazına geçen miktarı absorbans ölçümleri yapılarak belirlenmeye çalışılmıştır. Çözeltilerin pH değerlerinin ve oksijen basıncının, bakırın korozyon hızını değiştirdiği belirlenmiştir. pH=8 ve oksijen basıncının 0,20 atm olduğu koşullarda ürenin aksine albüminin bakırın korozyon hızını artırdığı belirlenmiştir.

Kılınççeker, Yazıcı, Yılmaz, Erbil (2002) tarafından yapılan çalışmada, farklı pH ve sıcaklıklarda sülfat içeren ortamlarda bakırın korozyon davranışı üzerine fosfat iyonlarının etkisi araştırılmıştır. Üç elektrot tekniği kullanılarak yapılan elektrokimyasal çalışmalar sonucunda, yüksek pH'larda (7,2<pH<12,3) ve düşük sıcaklıklarda fosfat iyonu bakır'ın korozyon hızını etkin olarak düşürdüğü belirlenmiştir. Sıcaklık artışının, fosfat iyonunun inhibisyon etkinliğini düşürdüğü belirlenmiştir. Düşük pH'larda (pH=2,1) ise, fosfat iyonunun bakır'ın korozyon hızını azaltıcı yönde etki etmediği belirlenmiştir.

Szocs, Vastag, Shaban, Kalman (2002) tarafından yapılan çalışmada, bakır yüzeyindeki inhibitör filminin kinetik özellikleri ve adsorpsiyonun potansiyele bağlılığı yüzeye duyarlı teknikler (EQCM, EC-STM) kullanılarak belirlenmiştir. İnhibitör olarak sülfürik asit çözeltisinde, 5-merkapto-1-fenil-tetraazol (5-MPhTT) kullanılmıştır. Koruyucu film için elektrot potansiyelinin bir fonksiyonu olarak belirli kütle ve akım değişimleri not edilmiştir. Sonuçlar, 5-MPhTT varlığında anodik akım yoğunluklarının ve elektrot kütle kaybının yarıya düştüğünü göstermiştir.

Hostis, Dagbert, Feron (2002), tarafından yapılan çalışmada, farklı materyal (paslanmaz çelik, nikel temelli alaşım, titanyum, krom, nikel ve pirinç) biyokimyasal

ve kimyasal yapay deniz suyunda test edilmiştir. Biyokimyasal deniz suyu, glikozun oksidasyonunu katalizleyen enzimler içermektedir. Korozyon potansiyelinin zamana karşı değişimi, anodik ve katodik reaksiyonlar, doğal deniz suyunda ki sonuçlarla karşılaştırıldı. Metal yüzeylerinin elektrokimyasal davranışı pasif tabakanın yarı iletken özelliği ile açıklanabilir. pH'nın 8,2 olduğu kimyasal ve biyokimyasal sentetik deniz suyu hazırlandıktan sonra 3 elektrot hücresi ile elektrokimyasal yöntemler (siklik polarizasyon, kütle kaybı ölçümleri) kullanıldı. Glikoz oksidaz varlığında zamana karşı korozyon potansiyelinde ki değişim sadece n–tipi yarı iletken pasif film tabakasından ve anodik reaksiyon hızının artırılmasından ileri gelebileceği belirlendi. Bakteri, ortam ve materyaller arasındaki etkileşim pasif tabakaların yarı iletken özelliklerinin değişmesine neden olmaktadır.

Stupnisek-Lisac, Gazivoda, Madzarac (2002), tarafından yapılan çalışmada, asidik ortamlardaki korozyon olaylarındaki organik bileşiklerin inhibisyon özellikleri üzerine moleküler yapının etkisini öğrenmek amaç edinilmiştir. Bu amaçla, toksin özelliği olmayan imidozal türevlerinin sülfürik asitteki bakırın korozyonu üzerine inhibisyon etkisi incelenmiştir. Araştırmada potansiyodinamik polarizasyon ve gravimetrik yöntemler kullanıldı. Çalışma elektrotu olarak % 99,94 saflıkta bakır elektrot, referans elektrot olarak SCE ve yardımcı elektrot olarak da platin elektrot kullanıldı. 20, 30, 40 ve 50 ^{0} C gibi farklı sıcaklıklarda ± 150 mV potansiyel aralığında 0,166 mV/s tarama hızıyla potansiyodinamik polarizasyon uygulandı. Polarizasyon direnci ölçümlerinde ise potansiyel aralığı ± 20 mV şeklinde seçildi. 0,1 M ile 0,01 M aralığında değişen konsantrasyonlarda dört farklı imidozal türevi kullanıldı. Gravimetrik ölçümler 1, 7, 25 günlük bekleme sürelerinde yapıldı. Çalışmalar sülfürik asitli ortamlarda imidozal ve türevlerinin bakır korozyonu için etkin birer inhibitör olarak kullanılabileceğini ve imidozal türevlerinin bileşimi ve yapıları inhibisyon etkinliğini etkilediğini göstermiştir. Ayrıca 1-fenil-4-metil imidozalın bu dört maddeden en etkin inhibisyonu sağladığı belirlenmiştir.

Otmacic, Stupnisec-Lisac (2002), tarafından yapılan çalışmada, toksit özelliği olmayan imidazol türevlerinin nötral sodyum klorürlü ortamda bakırın

korozyonundaki inhibisyon etkinlikleri, elektrokimyasal polarizasyon yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir. Ayrıca kütle kaybı ölçümlerinden de 7–28 günlük bekleme süreleri kullanılarak bu amaç için yararlanılmıştır. İmidazol türeverinin bakır yüzeyine adsorpsiyonunu belirlemek için Freundlich izoterminden yararlanılmıştır. Çalışma sonucunda, inhibitörlerin yüzeye fiziksel adsorpsiyonla tutundukları belirlendi. Dört farklı sıcaklıkta (25, 35, 45 ve 55 ^{0} C) yapılan çalışmalar sonucunda fenil halkası içeren imidazol türevlerinin daha etkin birer inhibitör oldukları ve değişik sıcaklıklarda yine fenil halkası içeren imidazol türevlerinin etkinliklerinde diğerlerine oranla daha fazla değişim meydana geldiği gözlendi.

Ramesh, Rajeswari, Maruthamuthu (2003), tarafından yapılan çalışmada, korozyon inhibitörü olarak sentezlenen 3-vanilidin amino 1,2,3-triazolfosfonat (VATP) ve 3-anisalidin amino 1,2,4-triazolfosfonat (AATP) nin nötral ortamda bakırın korozyonu üzerine etkileri araştırılmıştır. Potansiyodinamik polarizasyon yöntemleri ile elektrokimyasal impedans spektroskopisinden (EIS) yararlanılmıştır. 30 ^{0} C sabit sıcaklıktaki doğal göl suyu içine pH'ı 7,99, toplam çözünmüş tuz konsantrasyonu 738 ppm, toplam alkalinite 201 ppm ve klorür iyonu derişimi 170 ppm olacak şekilde katkı maddeleri ilave edilmiştir. İmpedans ölçümleri alınırken frekans aralığı 20 kHz – 0,1 Hz ve genlik 10 mV olarak seçilmiştir. Bakır yüzeyindeki inhibitör etkinliğini bulabilmek için FT-IR ve NMR spektroskopilerinden yararlanılmıştır. Çalışma sonucunda, VATP'nin diğer inhibitörden daha etkin olduğu belirlenmiştir. Kullanılan elektrokimyasal yöntemler ve yüzey inceleme yöntemleri sayesinde de koruyucu film tabakasının yapısının bulunması ve korozyon inhibisyonunun mekanizmasının açıklanması sağlandı.

Zhang, Gao, Zhou (2003), tarafından yapılan çalışmada, 40^{0} C sıcaklıkta % 3 lük NaCl ve 0,5 M HCl çözeltisi içindeki bakırın korozyonu üzerine bis-(1-benzotriazolmetilen)-(2,5-tiadiazol)disülfitin (BBTD) inhibitör etkinliği araştırılmıştır. Çalışma elektrotu olarak % 99,99 saflıkta bakır elektrot, referans elektrot olarak SCE ve yardımcı elektrot olarak da platin elektrot kullanıldı. –800 - +700 mV aralığında 1 mV/s tarama hızıyla polarizasyon eğrileri elde edildi. Ayrıca

100 kHz, 0,05 Hz frekans aralığında 5 mV luk genliklerle EIS ölçümleri alındı. Ayrıca 4 günlük bekleme süresi sonundaki ağırlık kaybı ölçüldü. BBTD'nin bu ortamda çok iyi bir korozyon inhibitörü olduğu ve karma tip korozyon inhibitörü olarak davranış gösterdiği göründü. Verilerden bu inhibitörün anodik reaksiyon hızını, katodik reaksiyon hızından çok daha fazla etkilediği belirlendi. FT-IR spektroskopisi ile Cu(I) iyonu varlığında BBTD'nin bakır elektrot yüzeyinde koruyucu bir film tabakası oluşturduğu belirlendi.

Graff, Bukowska, Zawada (2003), tarafından yapılan çalışmada, bakır elektrot yüzeyindeki 1-hidroksibenzotriazolun adsopsiyonu pH değeri ve elektrot potansiyelinin bir fonksiyonu olarak SERS ile incelenmiştir. Asidik (pH=2), bazik (pH=9) ve nötral (pH=7) ortamda SCE ve platin elektrotlar kullanılarak elektrot potansiyelleri kontrol altında tutulmuştur. SERS sonuçları, 1-hidroksibenzotriazolun kuvvetli bir şekilde bakır yüzeyine geniş bir potansiyel aralığında adsorbe olduğunu gösteriyor. BTAOH moleküllerinin triazol halkalarındaki azot atomları aracılığıyla yüzeye adsorbe oldukları belirlendi. Pozitif yüklenmiş yüzeylerde, protonlanmış BTAOH molekülleri Cu(I) iyonları ile bir yüzey kompleksi oluşturmaktadır. Pozitif potansiyellerde ve oldukça alkali ortamlarda ise kompleks bozunup, $[Cu(I)BTA]_n$ şeklinde karmaşık yapıdaki polimerik bir yüzey filmi oluşturabilmektedir.

Martinez, Stagljer (2003), tarafından yapılan çalışmada, 2 M HCl çözeltisindeki düşük karbonlu çeliğin korozyonu için inhibitör olarak kullanılan kestane tanininin, korozyon hızı ölçümlerinde ve kuantum hesaplamalarında bulunan sonuçlara etkisini belirleyebilmek için sınır orbital teorisi ve inhibitör adsorpsiyon teorisi kullanılmıştır. 600 K –900 K arasında değişik sıcaklıklar seçildi, moleküler mekanikler, moleküler dinamikler belirlenerek, PM3 paramerizasyon yarı deneysel NDDO yöntemi kullanılarak, kestane tanininin 9 farklı bileşenden oluştuğu belirlendi. Geometrik yapılar belirlendi, en yüksek enerjili dolu orbital (HOMO), en düşük enerjili boş orbital (LUMO), HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkı, HOMO elektronlarının enerji dağılımı ve dipol moment büyüklüğü her bir molekül için hesaplandı. Moleküler reaktiflik onun adsorplanabilirliğine, elektronegatifliğine,

sertliğine ve elektron verme yeteneğine bağlıdır. Bu alanda yapılacak çalışmalar için, bu bilgiler ışığında kuantum kimyasal değerlerle metal korozyon inhibitörlerinin etkinliklerinin analizinde, uygun bir deneysel yaklaşım belirlenebilir.

Abd El-Maksoud (2003), tarafından yapılan çalışmada, 1M sülfürik asit çözeltisi içindeki bakırın korozyon inhibitörü olarak ftalazin türevleri elektrokimyasal polarizasyon ve ağırlık kaybı teknikleri kullanılarak test edilmiştir. Tüm çalışmalar 303 K sıcaklıkta yapıldı, uygulanan potansiyel aralığı ± 25 mV ve tarama hızı 0,1mV/s olarak seçildi. İncelenen inhibitörlerin varlığında bakırın korozyon hızında dikkate değer ölçüde azalmanın olduğu göründü. İnhibitör etkinliğinin inhibitör konsantrasyonuyla artığı ve inhibitörlerin karma tip olmalarına karşın katodik etkilerinin daha fazla olduğu belirlendi. İnhibitörlerin bakır yüzeyine adsorpsiyonlarının ise Langmuir izoterm modeline uygun olduğu bulundu.

Kılınççeker, Dehri, Erbil (2003), tarafından yapılan çalışmada, hava ile doygun pH değeri 8,5 olan sulu çözeltilerde bakırın (% 99,99 Cu) korozyon davranışlarına klorürlü, sülfat, asetat ve fosfat iyonlarının etkileri sabit sıcaklıkta (298 K) kararlı hal polarizasyon ölçme tekniği ile belirlenmiştir. Anodik ve katodik olaylarda, iyon türünün rolü ve oksit filmi oluşumunun etkisi tartışılmıştır. Asetat ve fosfat iyonlarının bakırın korozyon hızında bir düşüşe neden olduğu sonucuna varılmıştır.

Zhang,Gao, Zhou (2003) tarafından yapılan çalışmada, 0,5 M HCl içinde kütle kaybı ölçümleri potandiodinamik polarizasyon eğrileri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemleri kullanılarak bakırın korozyonun benzotriazol (BTA), 2-merkapto benzoksoazol (MBO) ve 2-merkapto benzimidazol (MBI) ile inhibisyonu incelenmiştir. Araştırma sonunda, bu üç kimyasal madde arasında MBI'nın en etkili korozyon inhibitörü olduğu belirlenmiştir. Potandiodinamik polarizasyon eğrileri, özellikle MBI olmak üzere, merkapto grubu içeren heterosiklik bileşiklerin, anodik akım yoğunluğunu azaltacak şekilde, anodik inhibitör olarak davranış sahip olduklarını göstermiştir. Quantum kimyasal hesaplamalar yapıldığında MBI'nın HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arasında daha geniş enerji farkının olduğu ve daha büyük π – elektron yoğunluğuna sahip olduğu belirlenmiştir.

Fuchs-Godec, Dolecek, (2003) tarafından yapılan çalışmada, 0,5 M sülfürik asit çözeltisinde farklı konsantrasyonlardaki sodyum dodesil sülfatın (SDS) bakır korozyonu üzerine etkisi elektrokimyasal polarizasyon yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda, aşırı anodik potansiyeller altında SDS'nin iyi bir anodik inhibitör olduğu anlaşılmıştır. İnhibitörün adsorpsiyonu Langmuir izotermine uyduğu belirlenmiştir. Langmuir eğrilerinden, 0,5 M sülfürik asit çözeltisi içinde SDS'nin inhibisyon etkinliğinin, pozitif yükle yüklenmiş bakır yüzeyine $C_{12}H_{25}SO_4^-$ iyonlarının elektrostatik adsorpsiyonundan ileri geldiği anlaşılmıştır.

Blayev, Hubin (2004), tarafından yapılan çalışmada, 2-amino-5-merkapto-1,3,4-tiadiazol ve 2-metil-5-merkapto1,3,4-tiadiazolun nötral klorürlü ortamdaki bakırın korozyonuna inhibisyon etkisi araştırılmıştır. Çalışma yoğunluk fonksiyonlu kuantum kimyasal yaklaşım ve impedans spektroskopisiyle tamamlanmıştır. Bu çalışma, benzer koşullarda AMTD ve MMTD'nin benzotriazoldan daha iyi korozyon inhibitörü olduğunu göstermektedir. MMTD'nin ise klorürlü çözeltide nötral ortamda bakırın korozyon inhibitörü olarak daha verimli bir şekilde kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Matos, Pereria, Agostinho, Barcia, Cordeiro, Elia (2004), oda sıcaklığında sülfürik asitli ortamda bakırın anodik çözünmesi üzerine sisteinin etkisi araştırılmıştır. Üç protonlu sistein amino asidi pH 1,91 den düşükse katyonik , pH 8,16 dan daha büyükse anyoniktir. Çalışma elektrotu olarak saf bakır elektrot, referans elektrot olarak SCE ve yardımcı elektrot olarak da platin elektrot kullanıldı. 1 M sülfürik asit çözeltisine oda sıcaklığında daldırılan bakır elektrotun 4 saat sonraki açık devre potansiyeli ölçülmüştür. 30 μV/s tarama hızıyla bakırın anodik polarizasyon eğrisi elde edilirken, sistein içeren çözeltinin polarizasyon eğrisi 50 μV/s tarama hızıyla oluşturuldu. Düşük anodik potansiyellerde sistein iyi bir inhibitör iken, anodik aşırı potansiyellerde ise oluşan Cu(II) iyonundan ötürü inhibisyon etkinliğinin oldukça düştüğü gözlenmiştir.

Scendo (2004), tarafından yapılan çalışmada, asidik sodyum klorür çözeltisinde voltametrik yöntem (RDE) ve quartz kristal mikrobalans (EQCM)

yöntemi kullanılarak, bakırın anodik çözünmesi üzerine etil ksantatın (EtX^-) etkisi araştırılmıştır. 5×10^{-3} M derişimindeki etil ksantat çözeltisinin bakırın çözünmesini güçlü bir şekilde engellediği sonucuna ulaşılmıştır. İnhibitör etkinliğinin artan çözelti pH'sı ile birlikte arttığı gözlenmiştir. Ayrıca etil ksantatın, bakır yüzeyine fiziksel olarak adsorbe olduğu ve çözeltiyle yüzey arasında bir film tanakası oluşturduğu belirlenmiştir.

Zor, Yazıcı, Erbil (2004), tarafından yapılan çalışmada demirin gravimetrik ve potantiodinamik yöntemler kullanılarak farklı sıcaklıklarda liner alkil benzen (LAB), liner alkil benzen sülfonat (LABS) ve klorür içeren ortamlardaki elektrokimyasal davranışları belirlenmeye çalışılmıştır. Deneysel verilerden LABS'ın demirin korozyonunu önlemede LAB'den daha etkili olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, sıcaklık artışı ile her iki maddenin inhibisyon etkinliklerinin azaldığı sonucuna varılmıştır. Yüzey analiz yöntemleri aracılığı ile LAB ve LABS'ın yüzeyde koruyucu bir film tabakası oluşturduğu belirlenmiştir.

Scendo 2005, tarafından yapılan çalışmada, klorür içeren ortamlarda, farklı derişimlerdeki etil ksantatın ve pH'nın bakırın korozyon hızına etkileri araştırılmıştır. Çalışmanın sonucunda, artan pH ve etil ksantat konsantrasyonlarıyla doğru orantılı olarak korozyon hızında bir azalmanın meydana geldiği anlaşılmıştır. Etil ksantat, bakır yüzeyinin büyük bir kısmına adsorbe olarak koruyucu bir film tabakasının oluşmasını sağladığından, etkin bir inhibisyona neden olmaktadır. Etil ksantatın, bakır yüzeyine Langmuir izotermine uygun bir şekilde adsorbe olduğu belirlenmiştir.

Lalitla, Ramesh, Rajeswary (2005), tarafından yapılan çalışmada, 1,2,4 triazol, 3-amino 1,2,4-triazol (ATA), 3-amino 5-merkapto 1,2,4 triazol (AMP), 3-amino 5-metiltiyo 1,2,4 triazol (AMTT) ve setil trimetil amonyum bromid (CTAB) ve sodyum dodesil sülfat (SDS) iyonik sülfaktantlarının asidik ortamdaki bakırın korozyonuna etkileri gravimetrik ve elektrokimyasal yöntemler kullanılarak araştırılmıştır. Korozyon potansiyelleri, korozyon akım yoğunlukları, korozyon hızları ve inhibisyon etkinlikleri belirlenmiştir. Sonuçlar, inhibitör olarak denenen bu maddelerden en iyi inhibisyon etkinliğine sahip olanının AMTT olduğu ve

sülfaktantlar arasında da SDS'nin CTAB'den daha etkin koruma sağladığı belirlenmiştir. Polarizasyon verileri, tüm inhibitörlerin karma tipten olduğunu ve Langmuir adsorpsiyon izotermine uygun olarak yüzeye adsorbe olduklarını göstermektedir.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Deney Ortamları

Aşağıda verilen her bir deney ortamı için, dört farklı sıcaklıkta oda koşullarında ayrı ayrı ölçümler alınmıştır. Bu ortamlar sırası ile;

a) pH'sı 4,0; 8,0 olan %3,5'luk NaCl çözeltisi,
b) pH'sı 4,0; 8,0 olan %3,5 NaCl + 500, 1000, 2000 ppm glikoz içeren çözeltiler.
c) pH'sı 4,0; 8,0 olan %3,5 NaCl + 500, 1000, 2000 ppm maltoz içeren çözeltiler.
d) pH'sı 4,0; 8,0 olan %3,5 NaCl + 1000, 2000 ppm nişasta içeren çözeltiler.
e) pH'sı 4,0; 8,0 olan %3,5 NaCl + 1000, 2000 ppm sodyum bütirat içeren çözeltiler.
f) pH'sı 4,0; 8,0 olan 500, 1000, 2000 ppm glikoz içeren çözeltiler.
g) pH'sı 4,0; 8,0 olan 500, 1000, 2000 ppm maltoz içeren çözeltiler.
h) pH'sı 4,0; 8,0 olan 1000, 2000 ppm nişasta içeren çözeltiler.
i) pH'sı 4,0; 8,0 olan 1000, 2000 ppm sodyum bütirat içeren çözeltiler.

3.2. Materyal

- Cu (%99,99) Çubuk: Analitik saflıktaki bu metalden çalışma elektrodları hazırlanmıştır.
- NaCl: Analitik saflıktaki bu maddeden deney ortamları hazırlanmıştır.
- Glikoz: Analitik saflıktaki bu maddeden deney ortamları hazırlanmıştır.
- Maltoz: Analitik saflıktaki bu maddeden deney ortamları hazırlanmıştır.
- Nişasta: Analitik saflıktaki bu maddeden deney ortamları hazırlanmıştır.
- Sodyum Bütirat (NaC_3H_7COO): Analitik saflıktaki bu maddeden deney ortamları hazırlanmıştır.
- NaOH: Analitik saflıktaki bu maddenin çözeltisi ile deney ortamlarının pH'ı ayarlanmıştır.
- Bütirik Asit (C_3H_7COOH): Analitik saflıktaki bu maddenin çözeltisi ile deney ortamlarının pH'ı ayarlanmıştır.
- HCl: Analitik saflıktaki bu maddenin çözeltisi ile deney ortamlarının pH'ı

ayarlanmıştır.

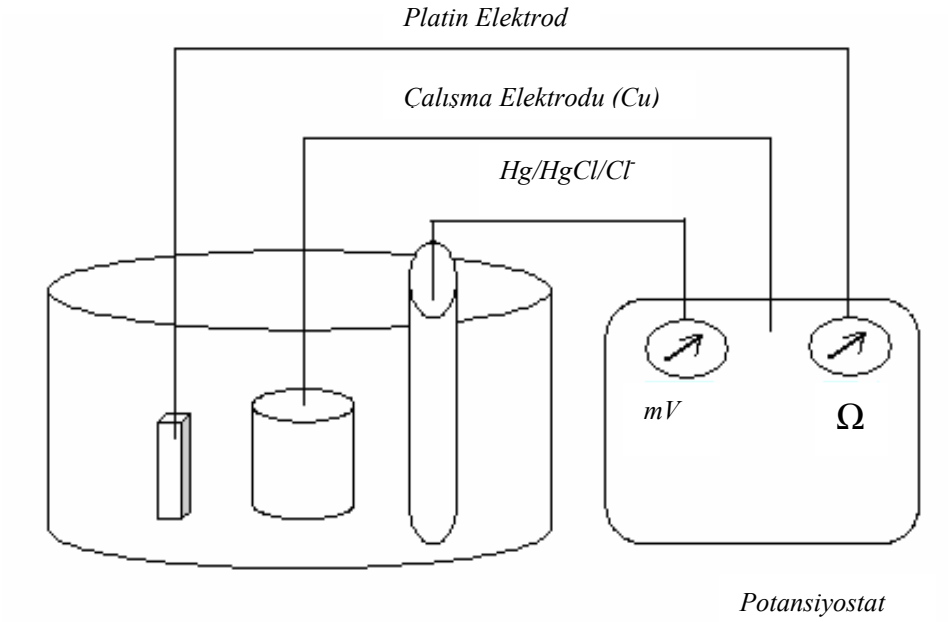
- 1:1 HCl: Bakır yüzeyindeki korozyon ürünlerinin çözeltiye alınması için kullanıldı.
- CHI 604 Elektrokimyasal Analiz Cihazı: Anodik ve katodik akım-potansiyel eğrilerinin elde edilmesinde kullanıldı.
- Metal Mikroskobu: Metal yüzeylerinin incelenmesinde kullanıldı.
- Metal Parlatıcı: Çalışma elektrodlarının yüzeyleri parlatıldı.
- Zımpara Kâğıdı (1200; 1000; 800 ve 600 gritlik): Çalışma elektrodlarının yüzeyleri parlatıldı.
- Termostat: Deney ortamlarının sıcaklığını sabit bir değerde tutmak için kullanıldı.
- Pt Elektrod: Yardımcı elektrod olarak kullanıldı.
- Standart Kalomel Elektrod (SCE): Referans elektrod olarak kullanıldı.
- Manyetik Karıştırıcı ve Mağnet: Çözeltileri karıştımak için kullanıldı.
- pH-Metre: Çözeltilerin pH'ını ayarlamada kullanıldı.

3.3. Metod

Bakırın elektrokimyasal davranışları, % 3,5 NaCl'lü 500, 1000, 2000 ppm glikoz, 500, 1000, 2000 ppm maltoz, 1000, 2000 ppm nişasta ve sodyum bütirat içeren elektrolitlerde ve ayrıca sadece 500, 1000, 2000 ppm glikoz ve maltoz ile 1000, 2000 ppm nişasta ve sodyum bütirat içeren çözeltilerde, farklı pH'larda (pH=4,0 ve 8,0) incelenmiştir. Çözeltilerin pH değerleri HCl, C_3H_7COOH ve NaOH çözeltileri kullanılarak ayarlanmıştır. Deneylerde sıcaklık denetimi termostata bağlı bir hücre ile gerçekleştirilmiştir. Atmosfere açık koşullarda çalışılmış ve manyetik karıştırıcı ile elektrolit sabit bir hızda sürekli karıştırılmıştır. Deney düzeneği Şekil 3.1 de görüldüğü gibidir.

Çalışma elektrodu olarak etkin alanı sırası ile 0,28 cm^2 (Cu) olan polyestere gömülü elektrodlar, karşı elektrod olarak alanı 1 cm^2 yüzeyli Pt elektrod ve karşılaştırma elektrodu olarak da standard kalomel elektrod (SCE) kullanılmıştır. Çalışmalarda, akım-potansiyel eğrileri potansiyostatik olarak üç elektrod tekniği ile elde edilmiştir. Polarizasyon direnci elektrokimyasal impedans spektroskopisiyle

100 kHz – 0,01 Hz aralığında 0,01 mV'luk genlikler uygulanarak belirlenmiştir. Çalışma elektrodunun kalomel elektroda karşı ölçülen korozyon potansiyelinden itibaren 4 $mV.s^{-1}$ hızla potansiyel değişimi sağlanarak önce katodik sonra da anodik yönde akım-potansiyel eğrileri (-1,4 V - + 0,8 V aralığında) çizilmiştir. Elde edilen akım değerleri, akım yoğunluğuna dönüştürülerek yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri elde edilmiştir.



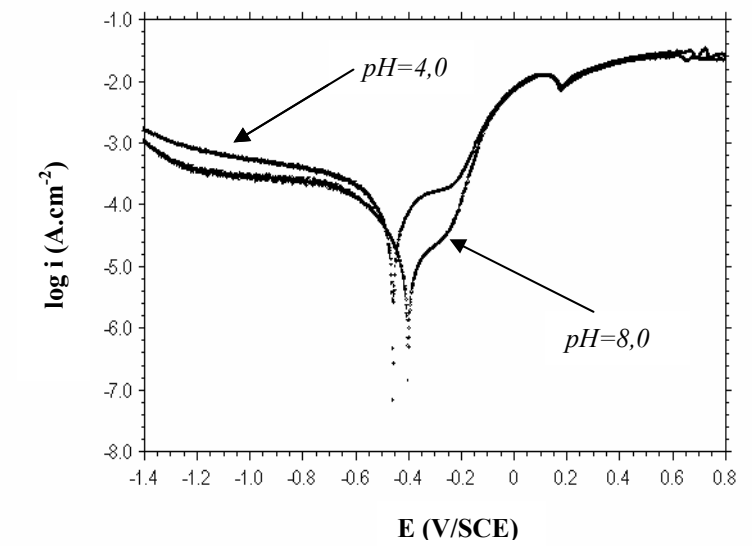
Şekil 3.1. Elektrokimyasal yöntemlerle korozyon hızı belirlenirken kullanılan deney düzeneğinin şekli.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

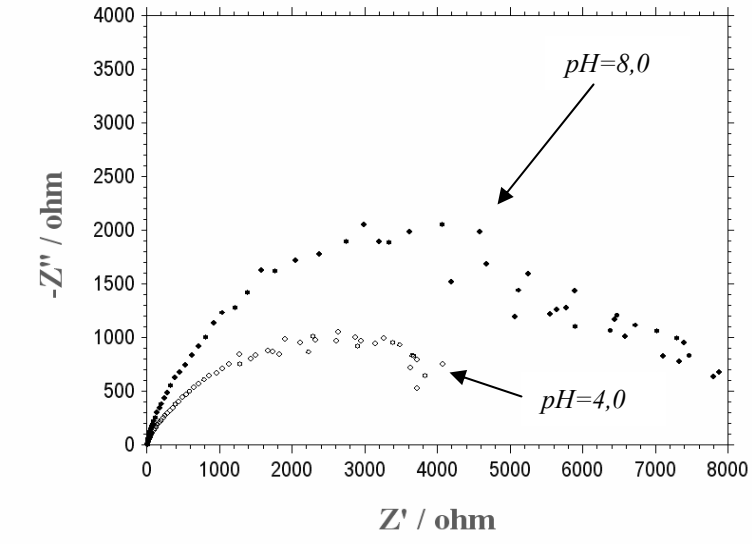
4.1. Bakır'ın Klorürlü Ortamlardaki Elektrokimyasal Davranışları

Bakır'ın; sabit sıcaklıkta (298 K), pH'ı 4,0 ve 8,0 olan oda koşullarındaki sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlarda elde edilen Tafel eğrileri ve Nyquist diyagramları sırasıyla Şekil 4.1. ve 4.2.'de verilmektedir.

Şekil 4.1.'da verilen akım-potansiyel eğrilerinden, pH=4,0 iken, klorür iyonu varlığında, katodik (-0,800 V) ve anodik (-0,250 V) sabit potansiyellerde belirlenen akım yoğunluklarının (sırasıyla $38{,}47.10^{-5}$ A/cm^2 ve$18{,}26.10^{-5}$ A/cm^2) pH'nın 8,0 olduğu koşullardaki katodik ve anodik akım yoğunluklarından (sırasıyla $25{,}51.10^{-5}$ A/cm^2 ve $3{,}41.10^{-5}$ A/cm^2) daha fazla olduğu belirlenmiştir. Bakır'ın; pH'ı 4,0 ve 8,0 olan ortamlarda elde edilen Tafel eğrilerinde, katodik tepkimeyi O_2 ve H^+ iyonlarının indirgenmesi oluşturmaktadır. Anodik tepkimeyi; düşük potansiyellerde Cu^+ iyonlarının, yüksek potansiyellerde ise Cu^{++} iyonlarının çözünme-çökmesinin oluşturduğu görülmektedir. Bakır elektrodun yüzeyi pH=4,0'de çıplak olduğu için korozyon akımının, pH'ı 8,0 olan ortamlardaki akım yoğunluklarından daha fazladır. Yaklaşık nötür ortamlarda bakır yüzeyinde bir miktar $Cu(OH)_{ads}$ ve $CuCl_{ads}$ çöker ve bu da korozyon hızının azalmasına neden olmaktadır (De Chialvo, 1985). Çözelti atmosferle temas ettiğinden ve hareketli olduğundan dolayı katodik reaksiyonu üstlenen oksijen gazı sayesinde, bir sonraki aşamada CuCl ve Cu_2O çözünmeyen korozyon ürünleri oluşmaktadır (Deslouis, 1988). Bakır elektrodun yüzeyine çöken bu bileşikler aracığıyla nötür ortamlarda, asidik ortam koşullarına göre daha yüksek direnç oluşmaktadır. Şekil 4.2.'de verilen Nyquist diyagramlarından pH'nın 4,0 olduğu koşullarda bakır yüzeyinde, klorürlü ortamda, 5200 Ω'luk direncin oluştuğu, pH'nın 8,0 olduğu koşullarda ise 9000 Ω'luk direncin oluştuğu görülmektedir. Nyquist diyagramlarında açık devre potansiyelleri pH'nın 4,0 olduğu koşullarda -0,297 V ve pH'nın 8,0 olduğu koşullarda ise -0,302 V'dur.



Şekil 4.1. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki akım-potansiyel eğrileri.



Şekil 4.2. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki Nyquist diyagramları.

4.2. Bakır'ın Elektrokimyasal Davranışlarına Glikoz'un Etkileri

4.2.1. Bakır'ın Klorürsüz Ortamlardaki Elektrokimyasal Davranışlarına Farklı Derişimlerdeki Glikozun Etkileri

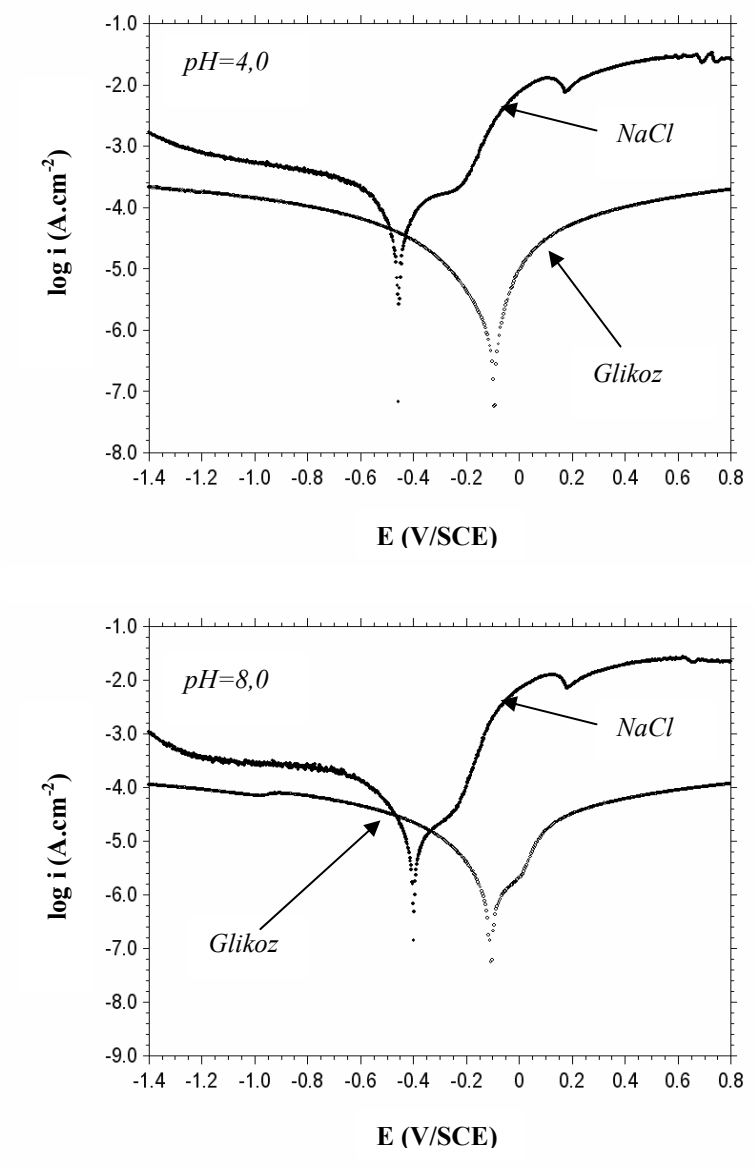
Sabit sıcaklıkta (298 K), farklı derişimlerde (500 ppm, 1000 ppm ve 2000 ppm) ve pH'larda (pH=4,0 ve 8,0) glikoz'un klorür içermeyen ortamlardaki

bakır'ın korozyon hızına olan etkileri incelenmiştir. Korozyon hızı belirleme yöntemleri sonucunda elde edilen Tafel eğrileri ve Nyquist diyagramları Şekil 4.3., 4.4., 4.5., 4.6., 4.7. ve 4.8.'de verilmektedir. Tafel eğrilerinden, klorür iyonları yokken, glikoz'un bakır yüzeyini çok iyi bir şekilde kapladığı ve metal-çözelti arayüzeyinde büyük bir direnç meydana getirerek bakır'ın hem anodik yarı tepkimesine hem de katodik davranışına etki ederek, oldukça küçük bir korozyon akımının oluşmasına neden olduğu anlaşılmaktadır. pH=4,0 olduğu koşullardaki farklı derişimlerde glikoz içeren ortamlardaki bakır'ın korozyon potansiyelleri 500 ppm, 1000 ppp ve 2000 ppm için sırasıyla -0,065, -0,061 ve -0,065 V olduğu belirlenmiştir. pH=8,0 olduğu koşullarda ise belirlenen korozyon potansiyelleri sırasıyla, -0,044, -0,052 ve -0,058 V'tur. Bu değerlere bakıldığında, genel olarak, bakır'ın korozyon potansiyeli değişen glikoz derişimiyle orantılı olarak dikkate değer oranda değişmemektedir. Aynı pH'larda Tafel eğrilerinin benzer karakteristik özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir.

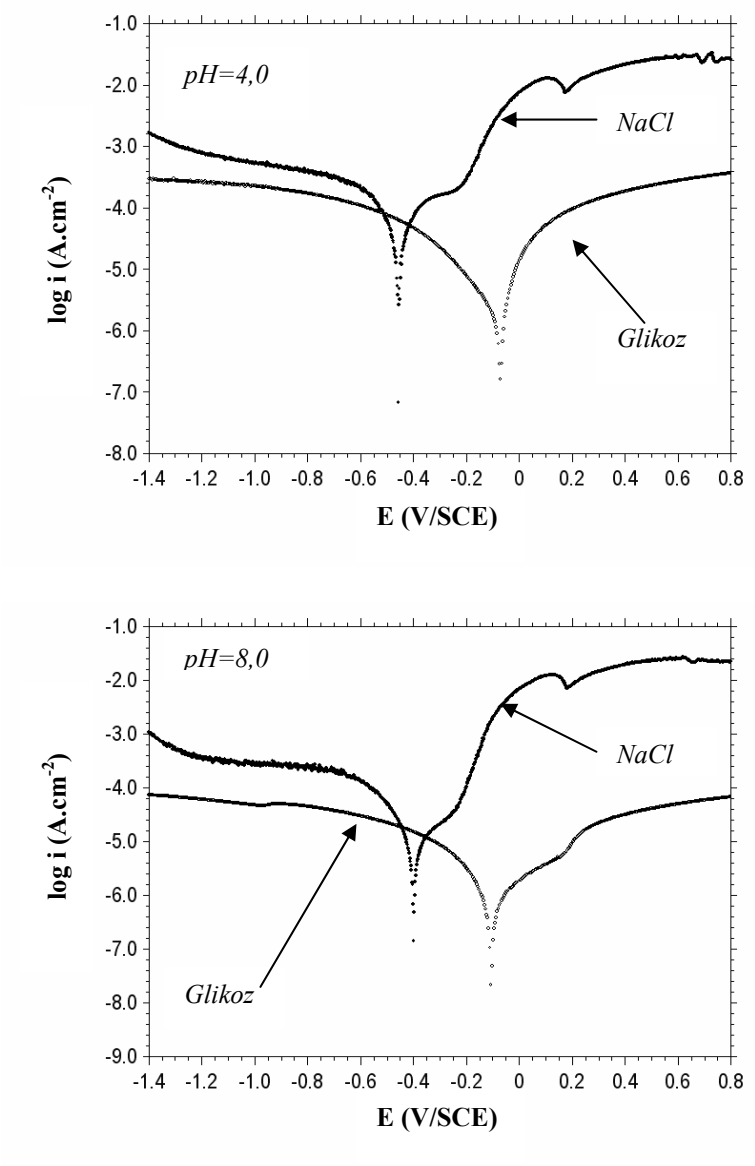
Klorür içermeyen, 298 K sıcaklıkta, pH'nın 4,0 ve 8,0 olduğu, 500, 1000 ve 2000 ppm glikoz içeren ortamlarda elde edilen Nyquist diyagramları Şekil 4.6., 4.7. ve 4.8.'de verilmektedir. Bu diyagramlardan, bakır elektrod yüzeyinde, her iki pH'da da oldukça büyük dirençlerinin oluştuğu anlaşılmaktadır. Nyquist diyagramlarından, pH'nın 4,0 ve 8,0 olduğu her iki koşulda da kullanılan glikoz miktarıyla doğru orantılı olarak yüzeyde oluşan direncin arttığı görülmektedir (pH=4 için, 14.000 Ω, 14.500 Ω, 33.000 Ω; pH=8 için, 115.000 Ω, 145.000 Ω, 150.000 Ω).

Genel olarak, pH'nın 4,0 olduğu ve kullanılan glikoz miktarının eşdeğer olduğu şartlarda elde ettiğimiz ohmik direncin, pH'nın 8,0 olduğu şartlarda elde edilenden daha küçük olduğu belirlenmiştir (1000 ppm glikoz çözeltisi için pH=4 iken 14.500 Ω; pH=8 iken 145.000 Ω). pH değerinin 4,0 ve 8,0 olduğu her iki durum için, kullanılan glikozun derişimiyle ilişkili olarak doğru orantılı bir şekilde yüzeyde oluşan direncin arttığı görülmektedir. Sadece organik maddelerin bulunduğu koşullarda elde edilen Nyquist diyagramlarında genel olarak iki lop oluşmaktadır. Ortamda çüzünmüş oksijen ve H^+ iyonunun bulunduğu pH=4'de, ve sadece çözünmüş oksijenin katodik tepkimeyi üstlendiği pH=8'de yük transfer

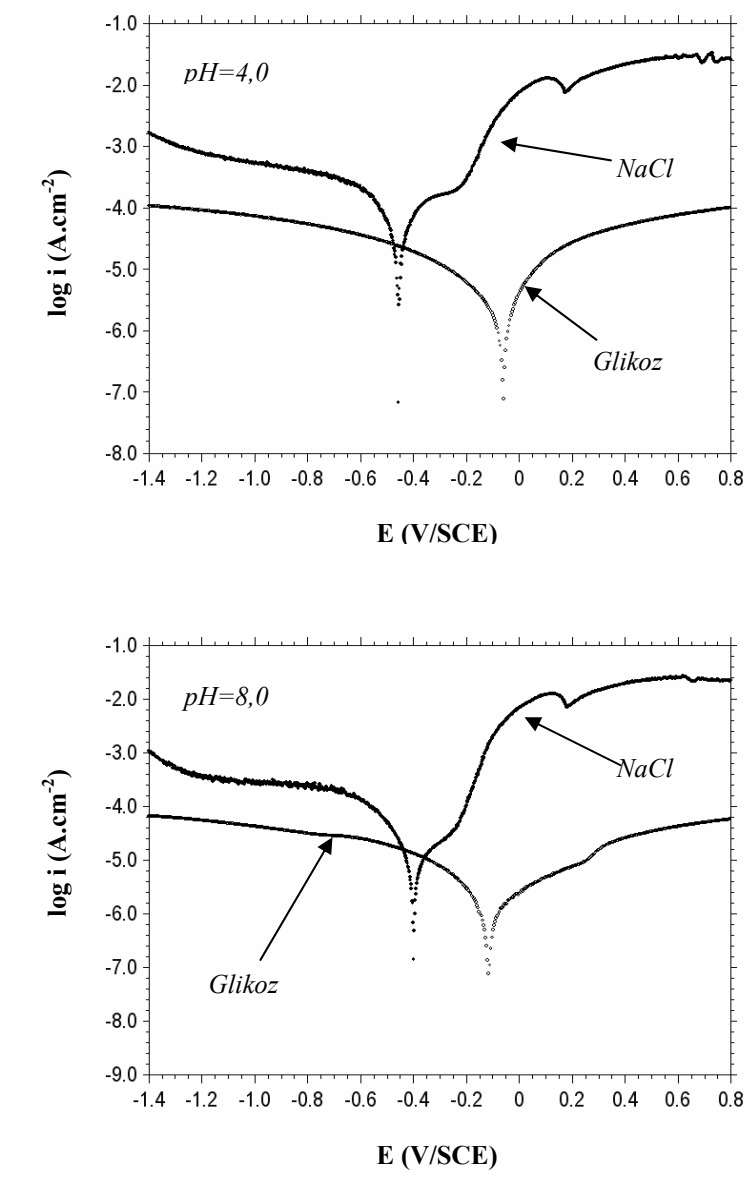
direnci ve difüz tabaka direncinin tamamı polarizasyon direnci olarak değerlendirilebilir (Erbil, 1983). Bu sayede, bakır yüzeyindeki ohmik dirençlerin ölçülmesiyle, her iki pH değerindeki ortam koşullarında da glikozun çok kuvvetli bir şekilde bakır yüzeyine adsorbe olduğu saptanmıştır.



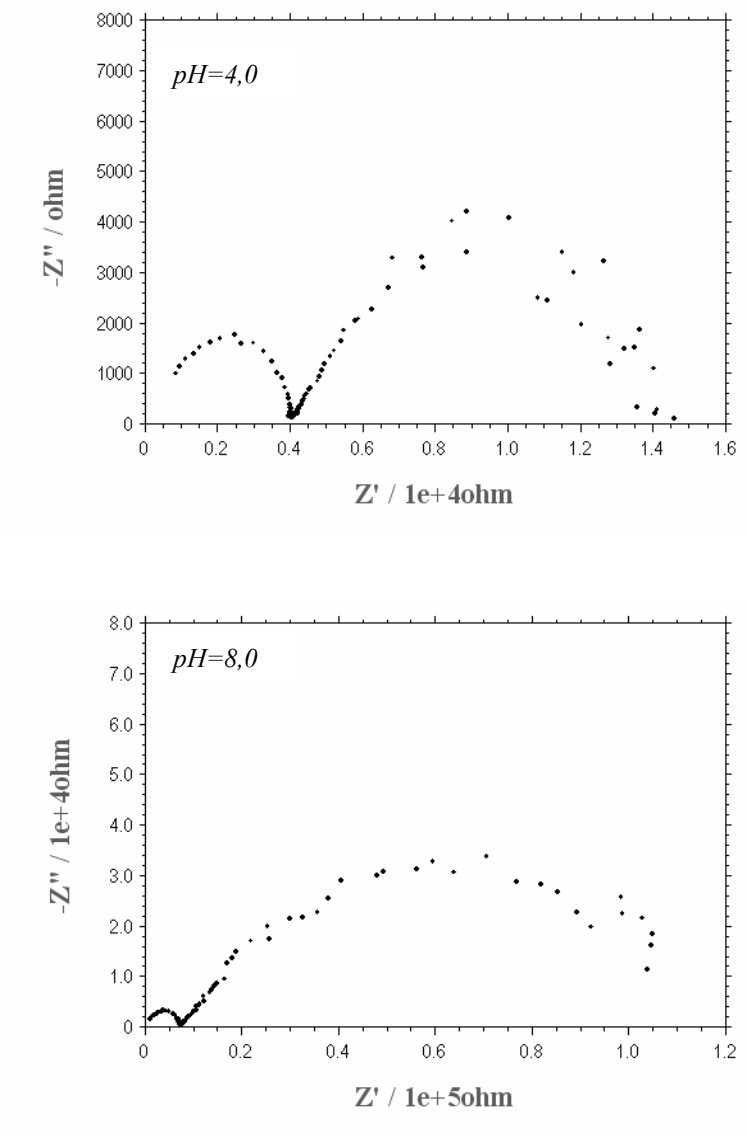
Şekil 4.3. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0 ve 8,0), 500 ppm glikoz ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki akım-potansiyel eğrileri.



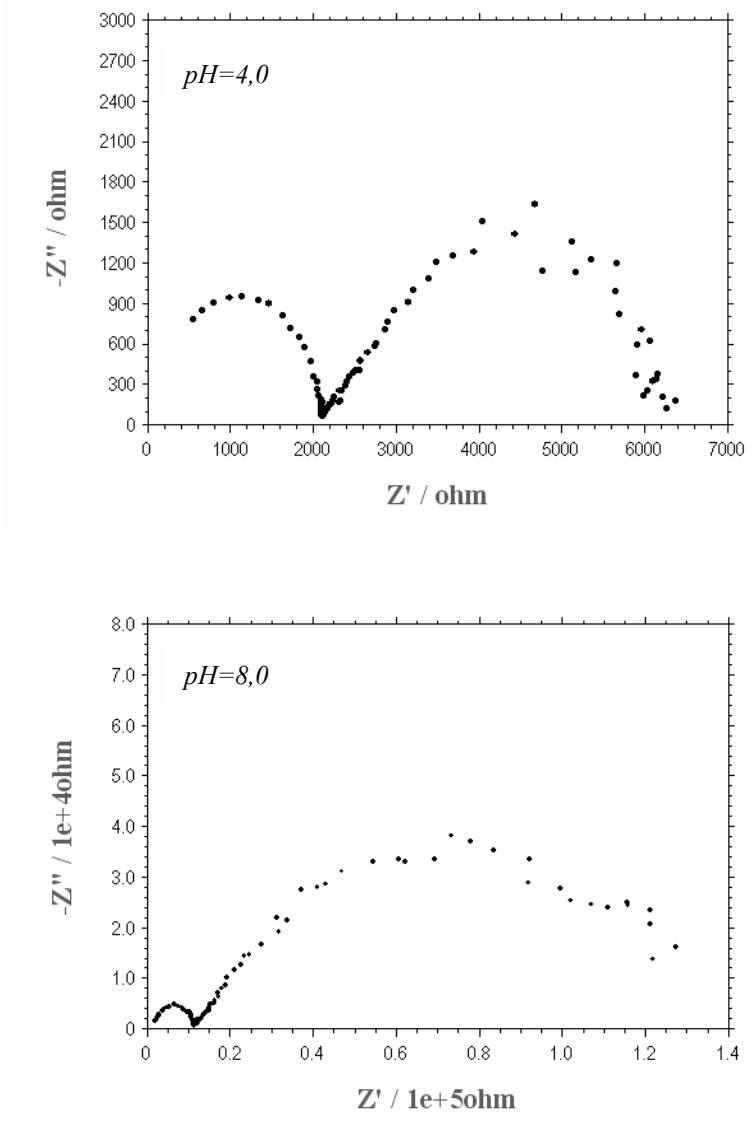
Şekil 4.4. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), 1000 ppm glikoz ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki akım-potansiyel eğrileri.



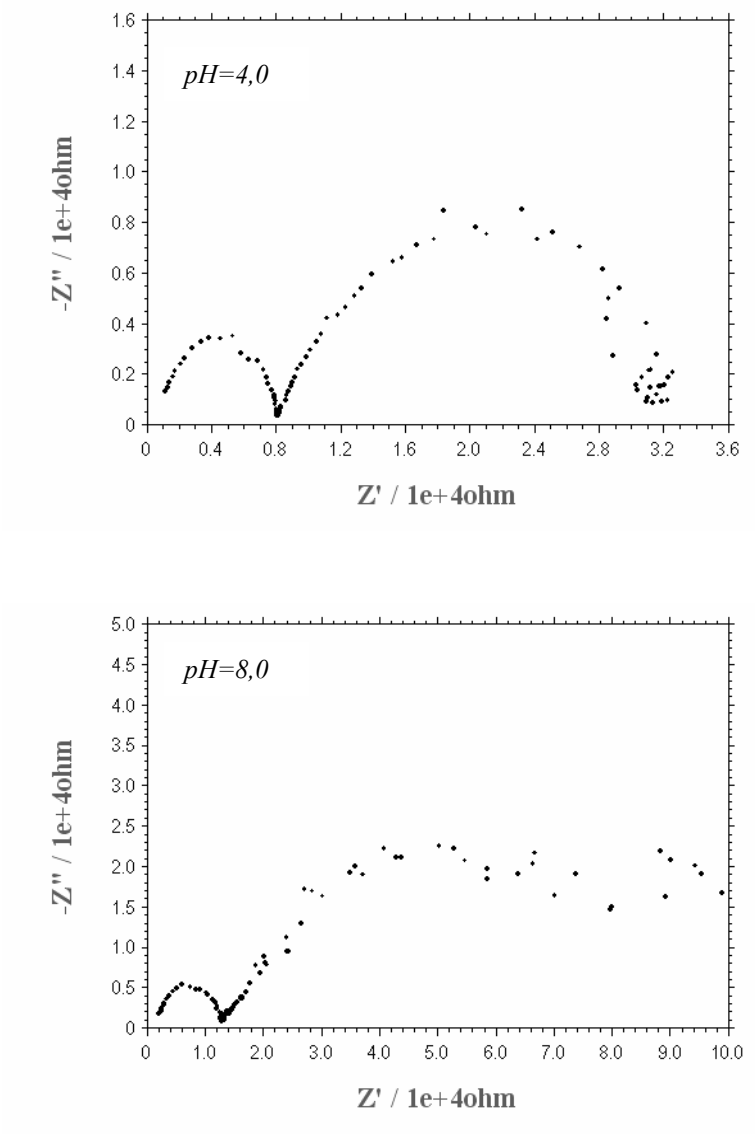
Şekil 4.5. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0 ve 8,0), 2000 ppm glikoz ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki akım-potansiyel eğrileri.



Şekil 4.6. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), 500 ppm glikoz ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki Nyquist diyagramları.



Şekil 4.7. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), 1000 ppm glikoz ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki Nyquist diyagramları.



Şekil 4.8. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), 2000 ppm glikoz ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki Nyquist diyagramları.

4.2.2. Bakır'ın Klorürlü Ortamlardaki Elektrokimyasal Davranışlarına Glikoz'un Etkileri

Sabit sıcaklıkta (298 K), farklı derişimlerde (500 ppm, 1000 ppm ve 2000 ppm) ve pH'larda (pH=4,0 ve 8,0) glikoz'un klorürlü ortamlardaki bakır'ın korozyon hızına olan etkileri incelenmiştir. Korozyon hızı belirleme yöntemleri sonucunda elde

edilen Tafel eğrileri ve Nyquist diyagramları Şekil 4.9., 4.10., 4.11., 4.12., 4.13. ve 4.14.'de verilmektedir.

% 3,5 NaCl ve sırasıyla 500 ppm, 1000 ppm ve 2000 ppm glikoz içeren çözeltilerde oda koşullarında uygulanan elektrokimyasal yöntemler sonucu elde edilen akım-potansiyel eğrilerinden (Şekil 4.9., Şekil 4.10. ve Şekil 4.11.), pH'nın 4,0 olduğu koşullarda, korozyon potansiyelleri dikkate alındığında, ortama glikoz ilave edilmesiyle korozyon potansiyellerinin daha pozitif değerlere kaydığı görülmektedir (500 ppm, 1000 ppm ve 2000 ppm glikoz içeren ortamlar için korozyon potansiyelleri sırasıyla, -0,288, -0,283 ve -0,282 V'dur). Buradan ortama ilave edile glikoz miktarınım artmasıyla korozyon potansiyelinin daha pozitif değerlere doğru kaydığı anlaşılmaktadır. glikozun bakır yüzeyine adsorbe olması sonucu korozyon tepkimesinin katodik yöndeki akım yoğunluklarında dikkate değer bir azalmanın meydana geldiği görülmektedir (1000 ppm glikoz içeren çözeltideki katodik akım yoğunluğu $2{,}611.10^{-4}$ A/cm^2'dir). Bununla birlikte, akım potansiyel eğrilerinin anodik davranışlarında, sade klorür içeren ortamlardaki anodik davranışın hemen hemen aynısıyla karşılaşılmaktadır. Ortamda bulunan glikozun, hem yüzeyi kapatma etkisi yaparak hem de korozif bileşenleri uzaklaştırarak (çözünmüş oksijeni azaltarak) akım yoğunluklarının azalmasına neden olduğu görülmektedir (Desai, 1981).

pH'nın 8,0 olduğu koşullarda ise, üç farklı derişimde glikoz içeren çözeltilerde de, sade klorürlü ortamda elde edilen Tafel eğrileriyle oldukça benzer nitelikte eğriler elde edilmiştir. pH=8,0'da ortama glikoz eklenmesiyle korozyon potansiyellerinin daha pozitif değerlere kaydığı belirlenmiştir (500 ppm, 1000 ppm ve 2000 ppm glikoz için korozyon potansiyelleri sırasıyla -0,276, -0,277 ve -0,275 V). Ortama eklenen glikozun artış gösteren miktarıyla korozyon potansiyelinin fazla değişmediği görülmektedir. pH'nın 8,0 olduğu koşullarda, korozyonun anodik kısmında bir inhibisyon etkinliğinden söz edilmezken, katodik kısımda çok zayıf bir inhibisyonun meydana geldiği belirlenmiştir (% 21,7). Klorür iyonu içeren nötür ortamlarda (pH=8,0), bakır yüzeyinde çözünmeyen korozyon ürünleri (Cu_2O, CuOH, $Cu(OH)_2$) oluşmaktadır (Fonseka, 1992).Korozyon reaksiyonu sonucu oluşan bu bileşikler bakır yüzeyinin pasifleşmesine neden olur. Ancak Tafel eğrilerinin incelenmesi sonucunda, oluşan pasif film tabakasının karalı olmadığı ve poröz yapıya sahip olduğu

anlaşılmaktadır. Arayüzeyde oluşan yüksek direnç nedeniyle, inhibitörsüz koşullardaki akım yoğunluğu, inhibitör eklendikten sonra, elde edilen anodik ve katodik akım yoğunluklarından daha düşük değerlere eşit olduğu belirlenmiştir. Ortama glikoz'un eklenmesi, arayüzeydeki direncin düşmesine neden olmasından ötürü, koruyucu film tabakasının kararlılığını azalttığı sonucuna varılmıştır.

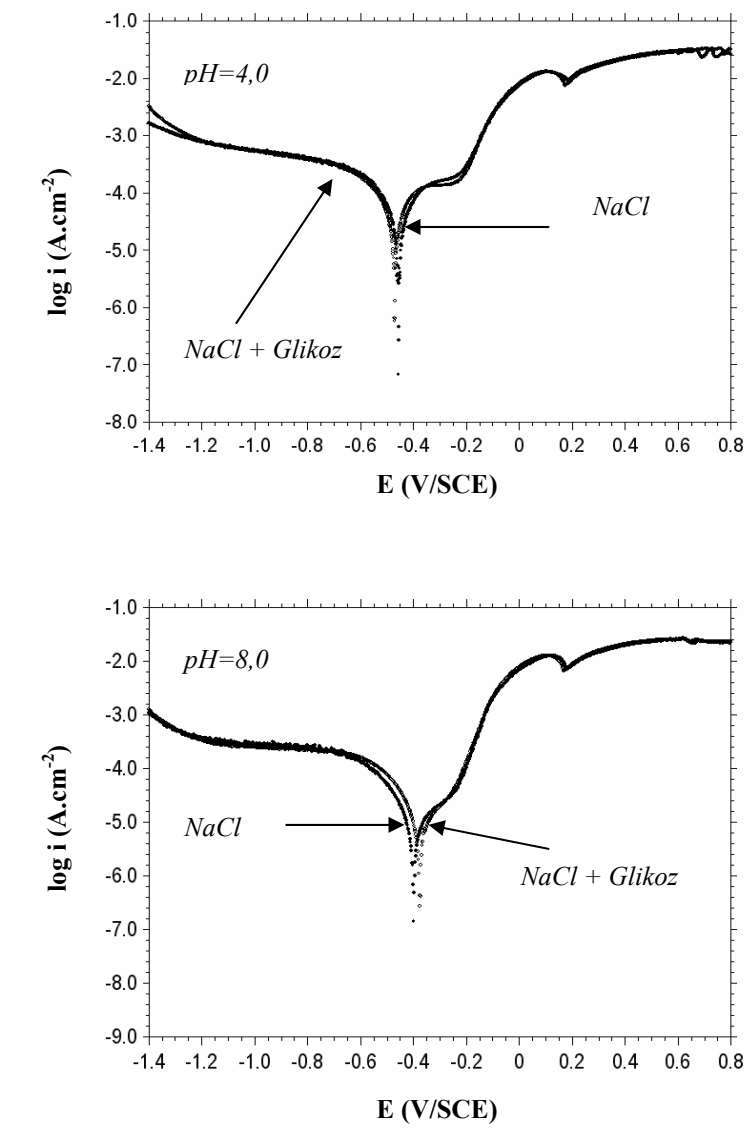
Akım-potansiyel eğrilerinden, pH'nın 4,0 olduğu koşullarda, oksijen indirgenmesinin gerçekleştiği potansiyel aralığının ortamda bulunan glikoz molekülleri derişimiyle orantılı olarak değişmediği görülmektedir. Bunun yanı sıra, glikoz için inhibisyonun en fazla olduğu konsantrasyonda (1000 ppm glikoz) oksijen indirgenme potansiyel aralığının diğer iki derişime oranla daha büyük olduğu saptanmıştır. Bu koşullarda bakır'ın, ilk olarak Cu^{+} iyonu şeklinde çözündüğü ve daha anodik potansiyellerde Cu^{++} iyonu şeklinde çözündüğü belirlenmiştir (Kılınççeker, 2002). pH'nın 8,0 olduğu koşullarda ise, oksijen indirgenmesi potansiyel aralığı, glikoz konsantrasyonundaki değişimden bağımsız bir şekilde değişim göstermektedir.

% 3,5 NaCl ve sırasıyla 500 ppm, 1000 ppm ve 2000 ppm glikoz içeren çözeltilerde oda koşullarında uygulanan Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi yöntemi sonucu elde edilen ve Şekil 4.12., 4.13. ve 4.14.'de verilen Nyquist diyagramlarına bakıldığında, pH'nın 4,0 olduğu koşullardaki direnç değerlerinin (sırasıyla 5400, 6000 ve 6200 ohm), sade klorürlü ortamda karşılaştığımız dirençten (5200 ohm) daha fazla olduğu görülmektedir.

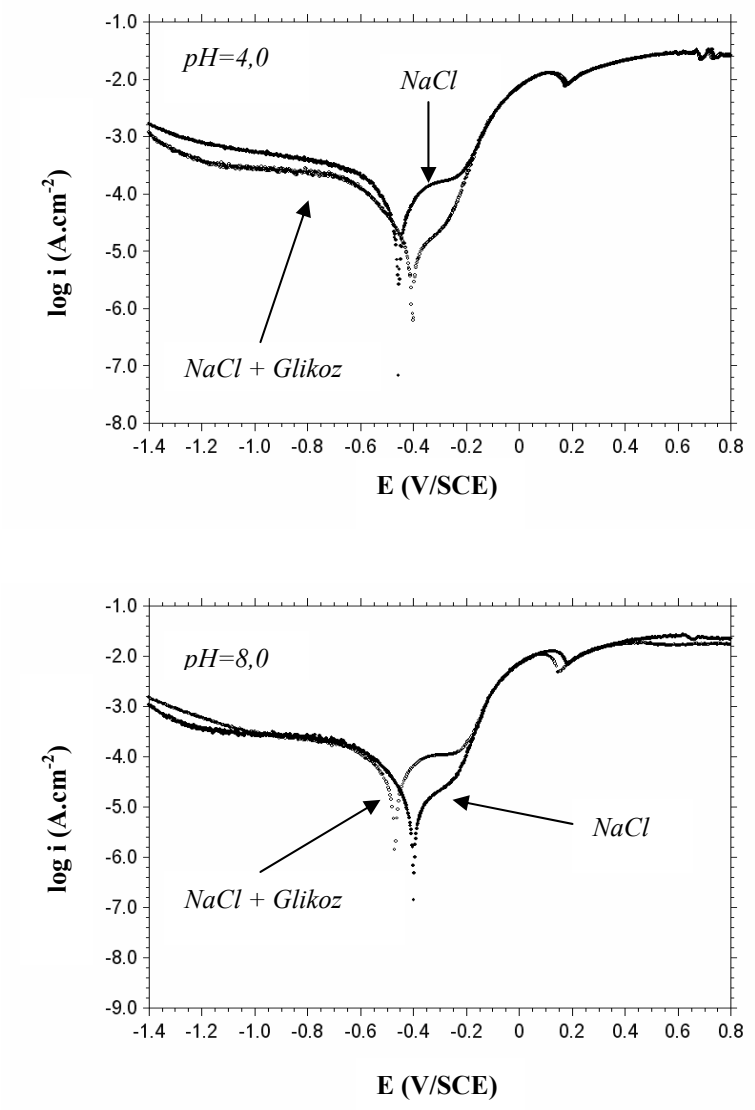
pH'nın 8,0 olduğu koşullarda, bu durumun aksine, glikoz içeriği yönünden üç farklı derişimdeki çözelti içinde, metal-çözetti arayüzeyinde oluşan ohmik dirençler (sırasıyla 3000, 3300 ve 3400 ohm) sade klorürlü ortamdaki dirençten (9000 ohm) çok daha düşük olduğu belirlenmiştir. Yalnız her iki pH'da da artan glikoz derişimiyle orantılı olarak yüzeyde meydana gelen direncin arttığı belirlenmiştir.

pH'ın 4,0 olduğu koşullarda, çıplak bakır elektrodunun yüzeyini belirli bir ölçüde glikoz molekülleriyle örtüldüğü görülmektedir. Bu sayede de, arayüzeyde meydana gelen ohmik direnç değerlerinin arttığı belirlenmiştir. pH'ın 8,0'a eşit olduğı koşullarda ise yüzeyin polarizasyon direncinin düşmesinin ana nedeninin, yüzeydeki

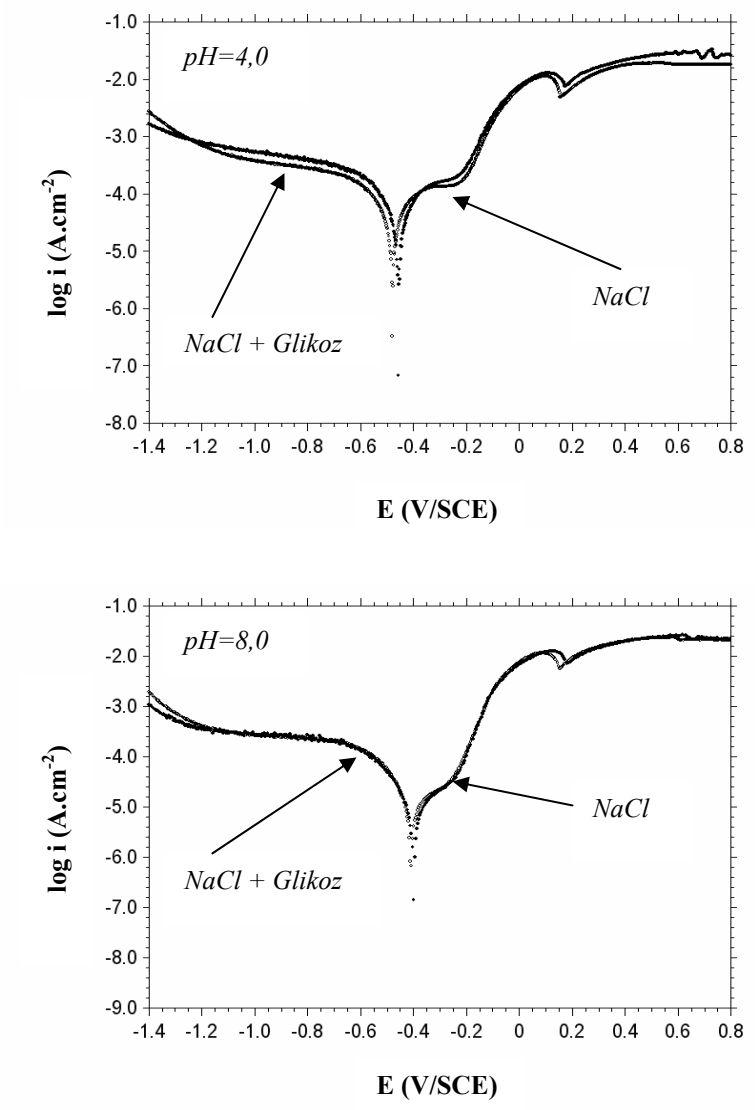
korozyon ürünleri sayesinde oluşan koruyucu pasif tabakasının yapısını bozduğu anlaşılmıştır.



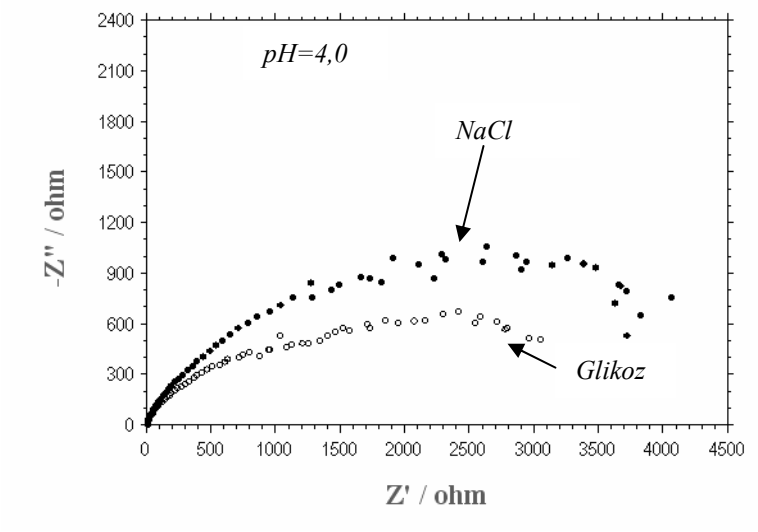
Şekil 4.9. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), % 3,5 NaCl ve 500 ppm glikoz ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki akım-potansiyel eğrileri.

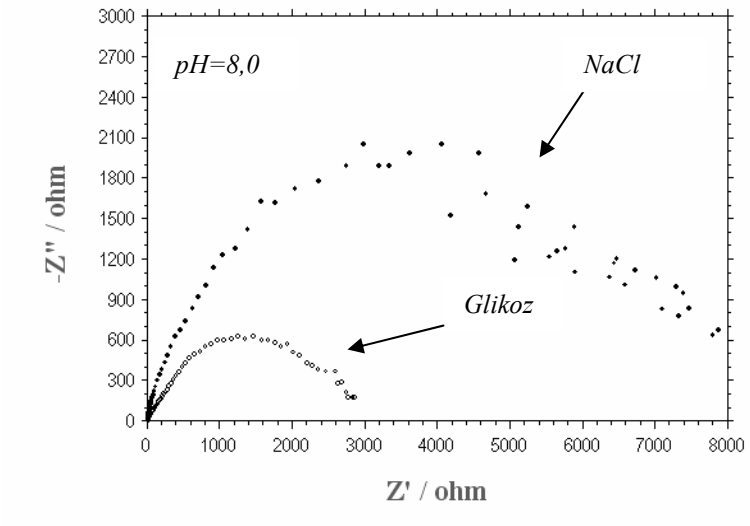


Şekil 4.10. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), % 3,5 NaCl ve 1000 ppm glikoz ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki akım-potansiyel eğrileri.

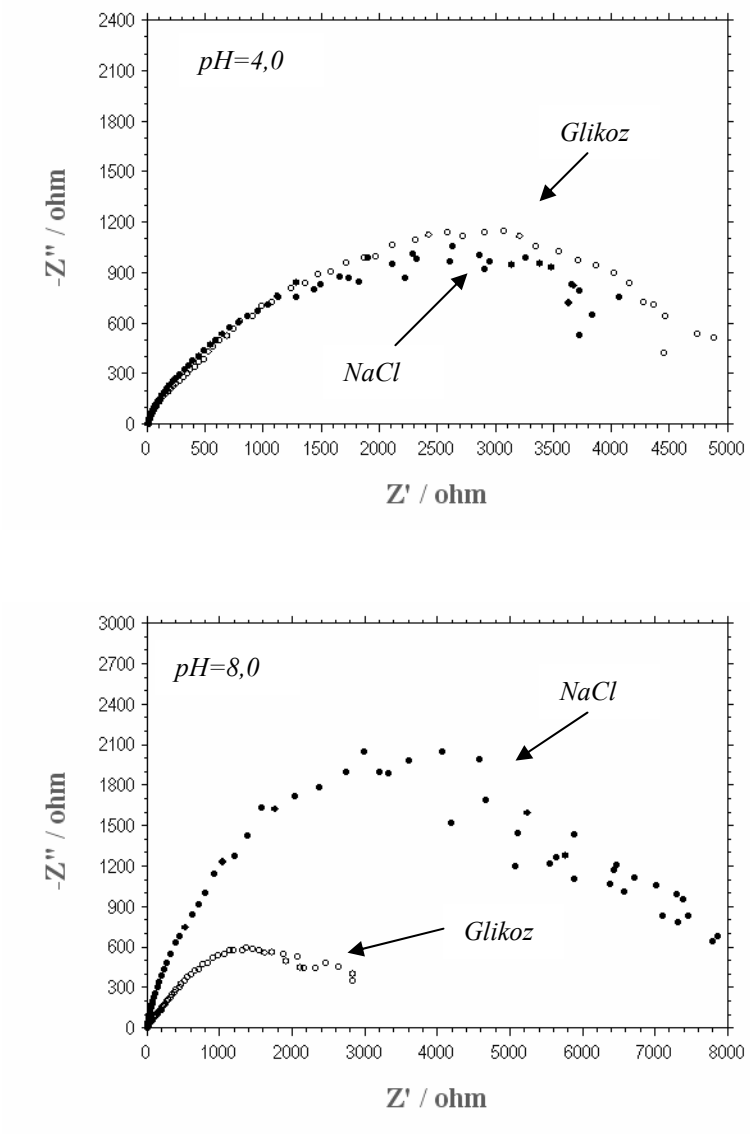


Şekil 4.11. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), % 3,5 NaCl ve 2000 ppm glikoz ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki akım-potansiyel eğrileri.

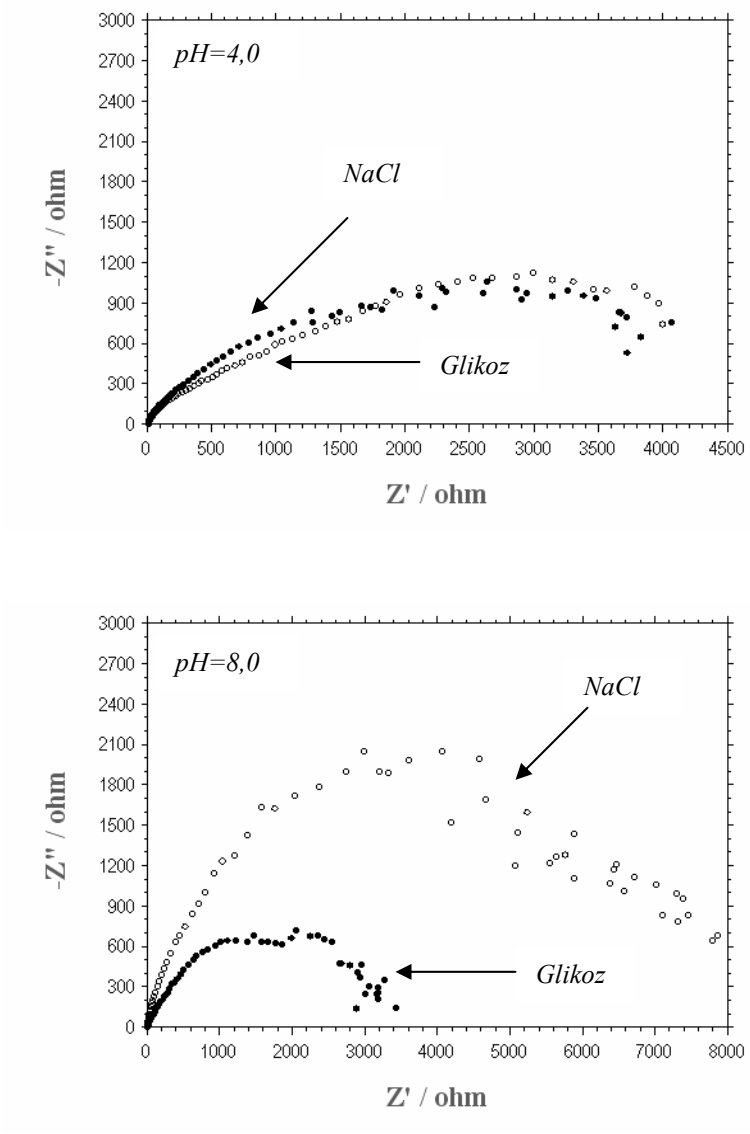




Şekil 4.12. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), % 3,5 NaCl ve 500 ppm glikoz ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki Nyquist diyagramları.



Şekil 4.13. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), % 3,5 NaCl ve 1000 ppm glikoz ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki Nyquist diyagramları.



Şekil 4.14. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), % 3,5 NaCl ve 2000 ppm glikoz ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki Nyquist diyagramları.

4.3. Bakır'ın Elektrokimyasal Davranışlarına Maltoz'un Etkileri

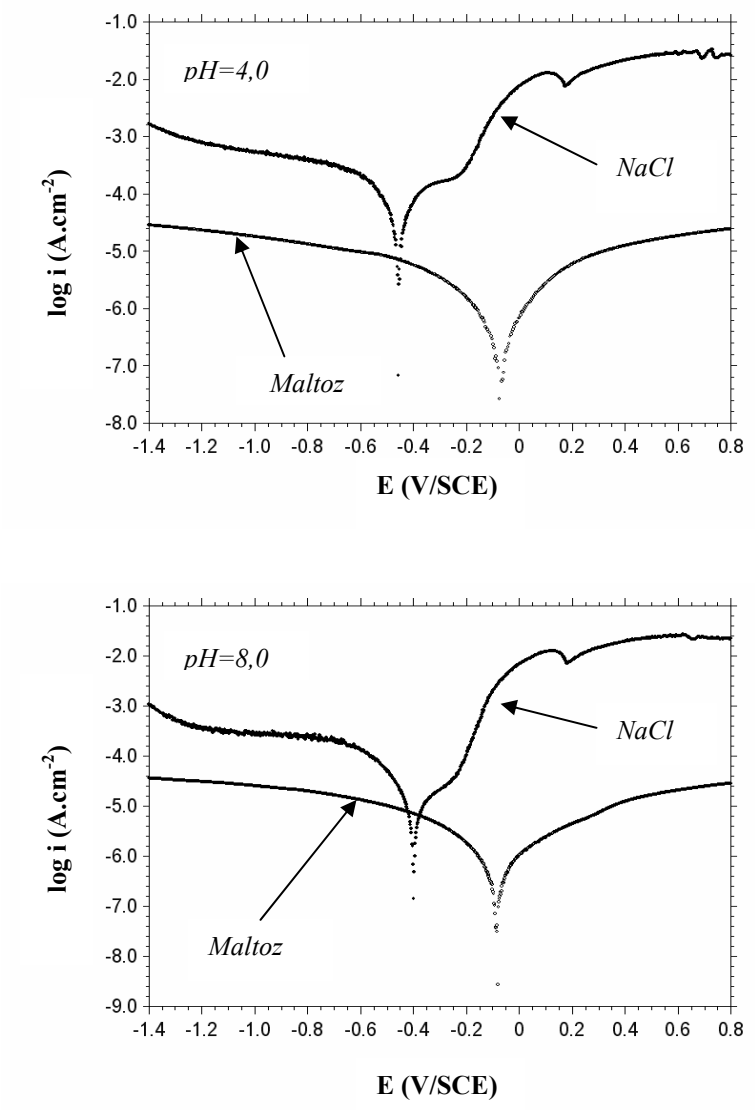
4.3.1. Klorürsüz Ortamlardaki Bakır'ın Elektrokimyasal Davranışlarına Farklı Derişimlerdeki Maltozun Etkileri

Farklı derişimlerde (500 ppm, 1000 ppm ve 2000 ppm) ve farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0) maltoz içeren ortamlardaki bakır'ın elektrokimyasal davranışları sabit sıcaklıkta (298 K) iki incelenmiştir. Korozyon hızı belirleme yöntemleri sonucunda

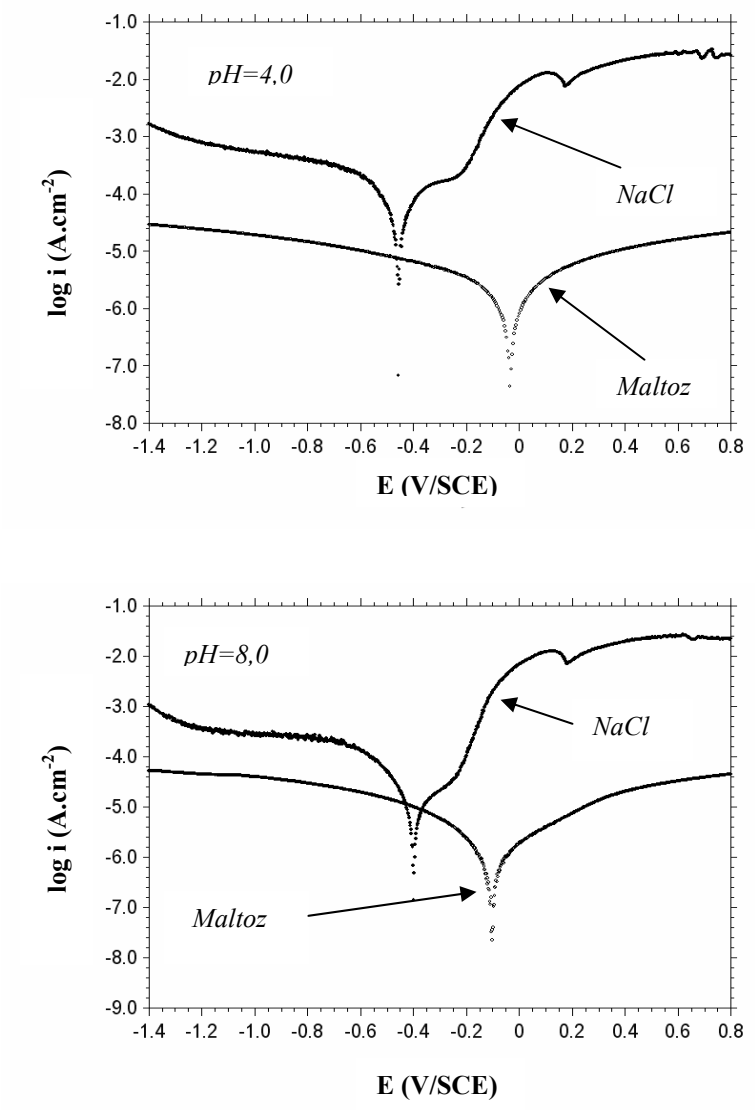
elde edilen Tafel eğrileri ve Nyquist diyagramları Şekil 4.15., 4.16., 4.17., 4.18., 4.19. ve 4.20.'de verilmektedir.

Klorür iyonunun olmadığı koşullarda, 500 ppm, 1000 ppm ve 2000 ppm maltoz içeren ortamlarda elde edilen akım-potansiyel eğrilerinden (Şekil 4.15., 4.16. ve 4.17.) elde edilen korozyon potansiyellerine bakıldığında, korozyon potansiyellerinin oldukça pozitif değerlere kaydığı görülmektedir (pH=4,0 iken üç farklı derişim için korozyon potansiyelleri -0,064, -0,074 ve -0,085 V; pH=8,0 iken -0,036, -0,048 ve -0,051 V'tur). Tafel eğrilerinden, klorür iyonları yokluğunda maltoz'un bakır yüzeyini çok iyi bir şekilde kapladığı ve metal-çözelti arayüzeyinde büyük bir direnç meydana getirerek hem anodik hem de katodik yarı tepkime hızlarını etkileyerek, oldukça küçük bir korozyon akımının oluşmasına neden olduğu anlaşılmaktadır (1000 ppm maltoz için pH'nın 4,0 olduğu koşullarda anodik ve katodik akım yoğunlukları sırasıyla $8{,}035.10^{-7}$ A/cm^2, $4{,}242.10^{-6}$ A/cm^2; pH'nın 8,0 olduğu koşullarda anodik ve katodik akım yoğunlukları $1{,}935.10^{-7}$ A/cm^2, $4{,}128.10^{-6}$ A/cm^2'dir).

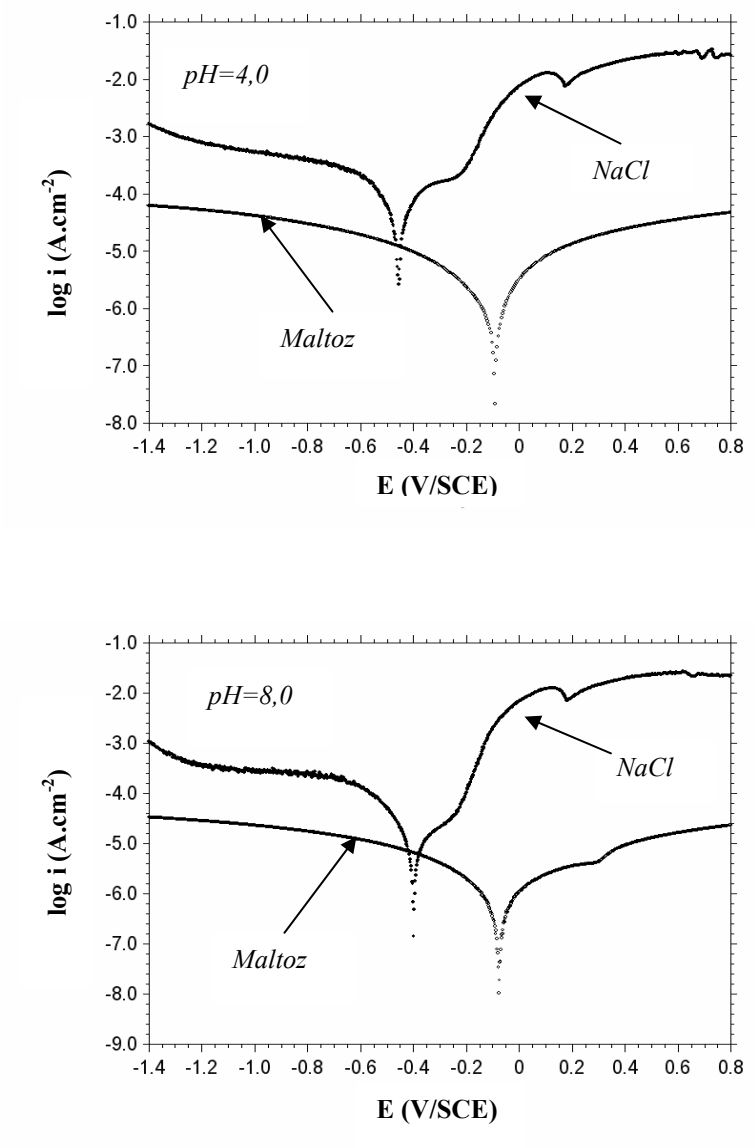
Klorür iyonunun olmadığı koşullarda, 298 K sıcaklıkta, pH'nın 4,0 ve 8,0 olduğu, 500, 1000 ve 2000 ppm maltoz içeren ortamlarda elde edilen Nyquist diyagramları Şekil 4.18., 4.19. ve 4.20.'de verilmektedir. Bu diyagramlardan, maltoz'un bakır elektrod yüzeylerinde, her iki pH'da da oldukça büyük dirençlerin meydana getirdiği anlaşılmaktadır. Benzer koşullarda glikozla yapılan elektrokimyasal çalışmalar sonucu elde edilen sonuçlardan farklı olarak, sadece farklı derişimlerde maltoz içeren ortamlarda elde edilen ohmik dirençlerinin her iki pH'da da birbirine yakın olduğu görülmektedir. Genel olarak, pH'nın 4,0 olduğu şartlarda karşılaştığımız ohmik direncin, pH'nın 8,0 olduğu koşullarda elde edilenden daha büyük olduğu belirlenmiştir. pH=8,0'de maltoz'un derişimiyle orantılı bir şekilde yüzeyde oluşan direncin arttığı görülmekle birlikte, pH=4,0'de ise bu durumun aksine direncin derişim arttıkça azaldığı görülmektedir.



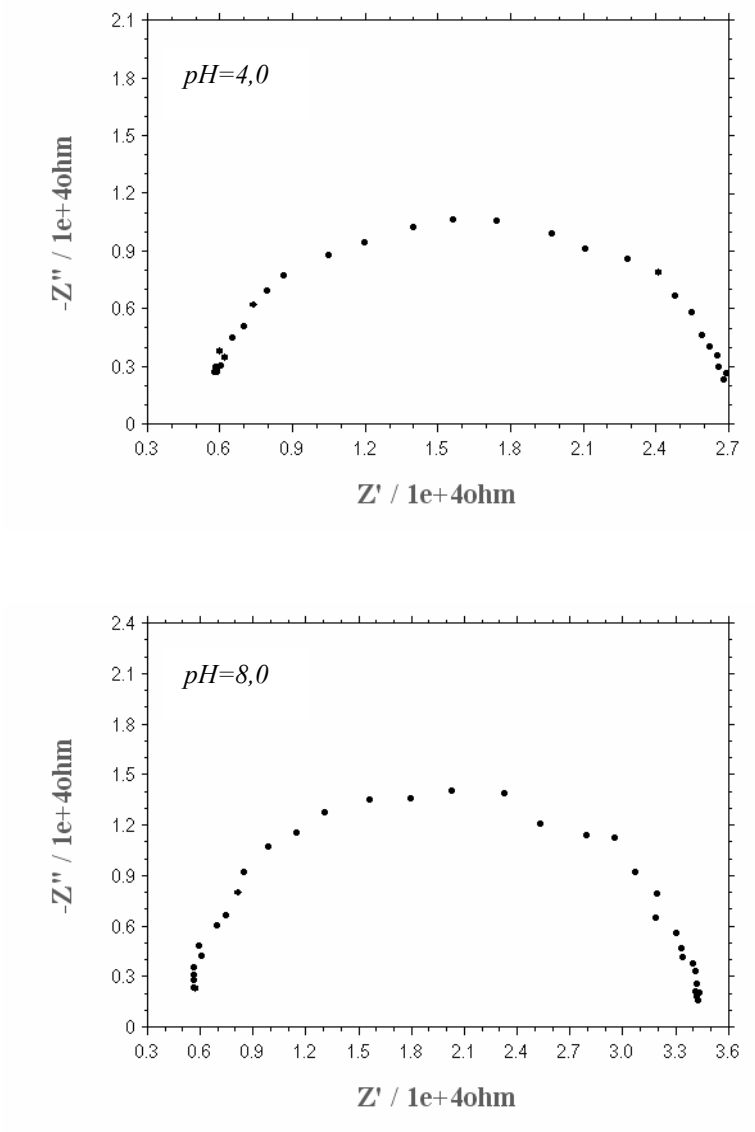
Şekil 4.15. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), 500 ppm maltoz ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki akım-potansiyel eğrileri



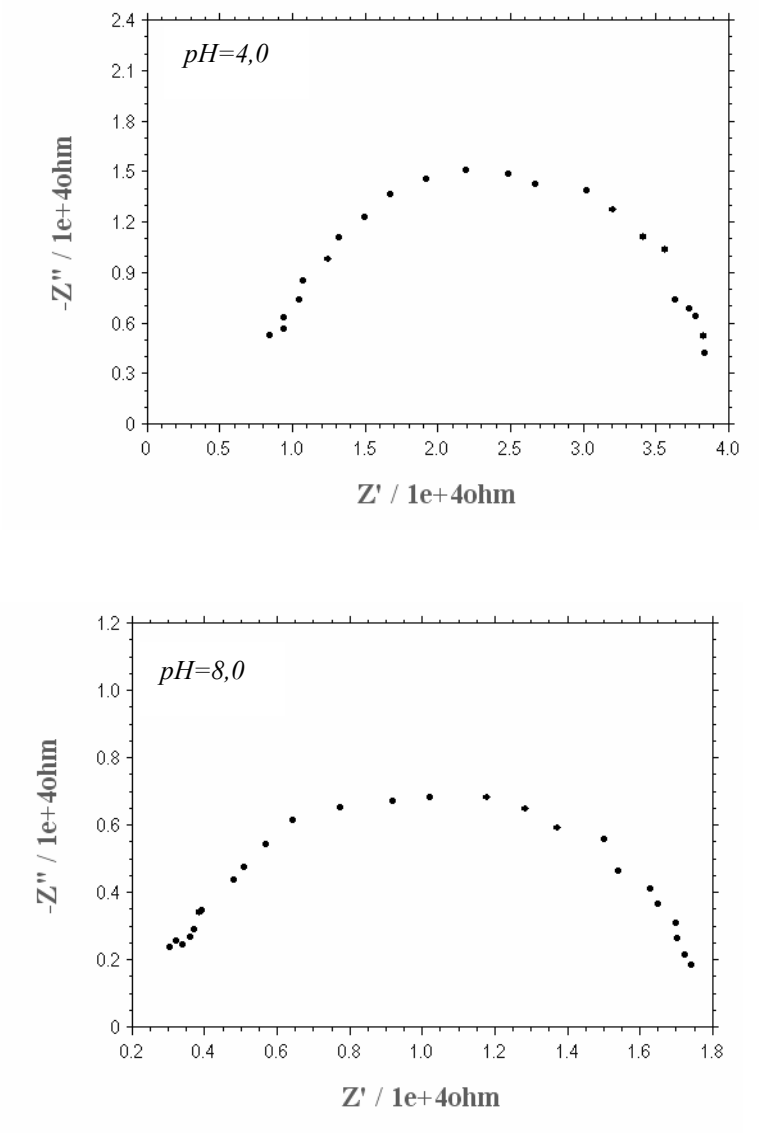
Şekil 4.16. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), 1000 ppm maltoz ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki akım-potansiyel eğrileri.



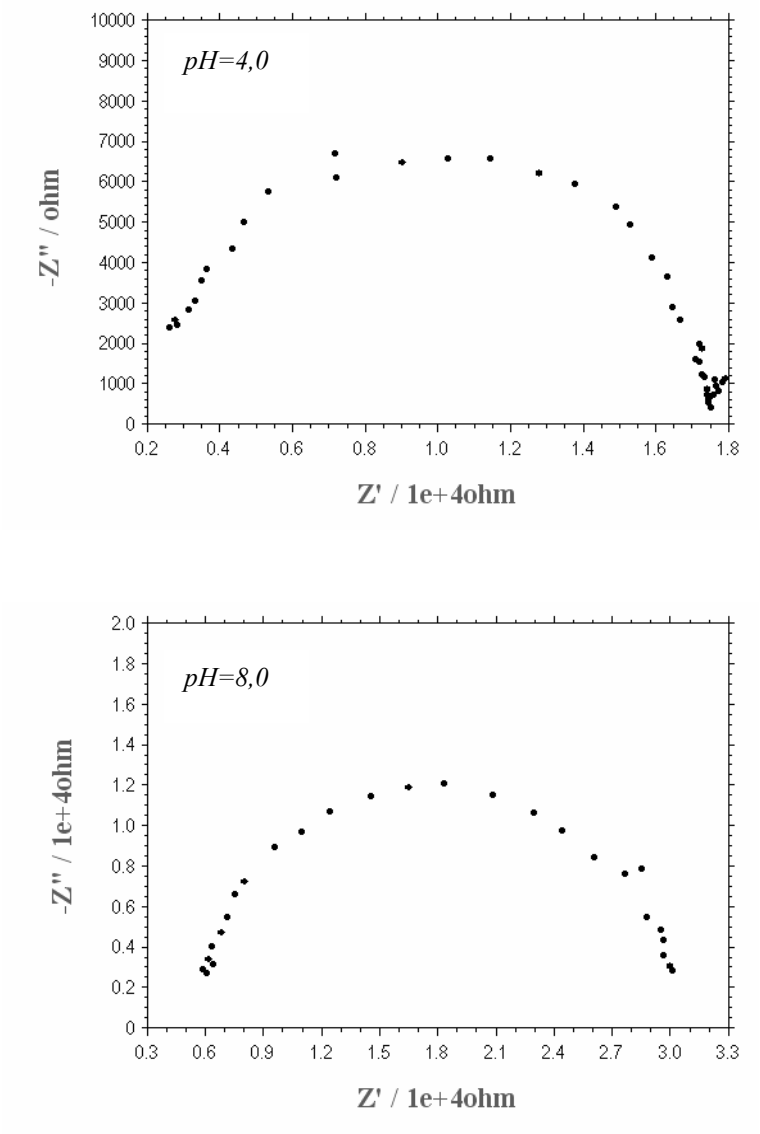
Şekil 4.17. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), 2000 ppm maltoz ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki akım-potansiyel eğrileri



Şekil 4.18. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), 500 ppm maltoz ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki Nyquist diyagramları.



Şekil 4.19. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), 1000 ppm maltoz ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki Nyquist diyagramları.



Şekil 4.20. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), 2000 ppm maltoz ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki Nyquist diyagramları.

4.3.2. Bakır'ın Klorürlü Ortamlardaki Elektrokimyasal Davranışlarına Maltoz'un Etkileri

Farklı derişimlerde (500 ppm, 1000 ppm ve 2000ppm) ve pH'larda (pH=4,0; 8,0) maltoz'un bakır'ın korozyon hızına olan etkileri sabit sıcaklıkta (298 K) incelenmiştir. Korozyon hızı belirleme yöntemleri sonucunda elde edilen akım-

potansiyel eğrileri ve Nyquist diyagramları Şekil 4.21., 4.22., 4.23., 4.24., 4.25. ve 4.26.'de verilmektedir.

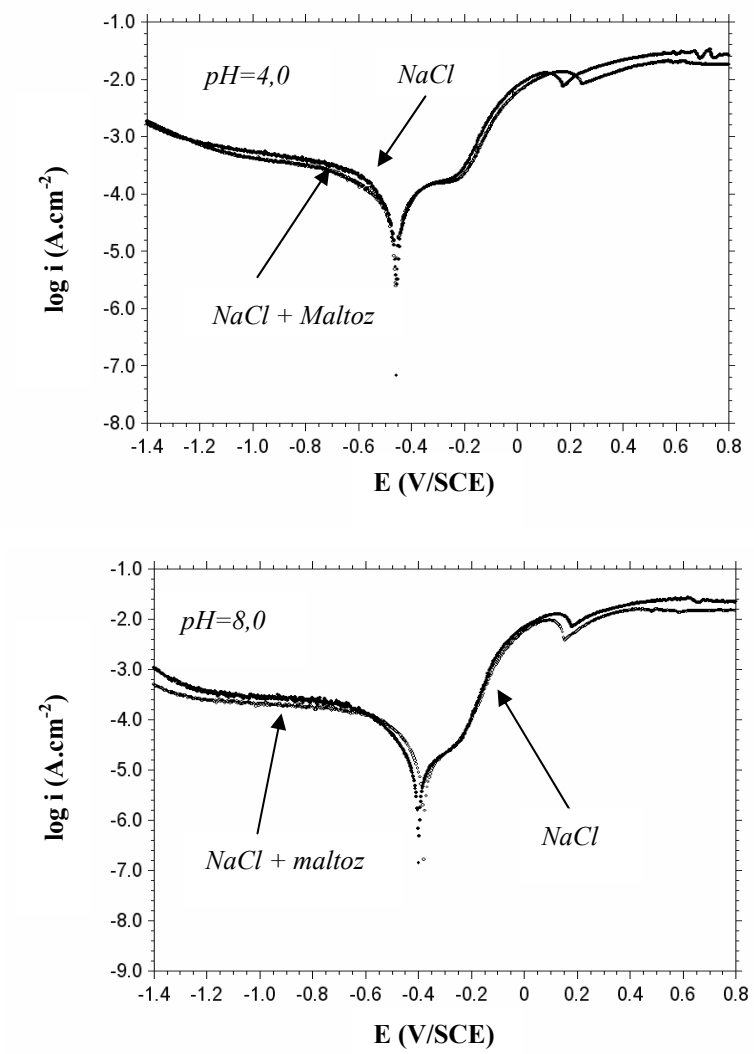
Oda koşullarında, % 3,5 NaCl ve sırasıyla 500 ppm, 1000 ppm ve 2000 ppm maltoz içeren çözeltilerde elde edilen akım-potansiyel eğrilerinden (Şekil 4.21., 4.22. ve 4.23.), bakır'ın korozyon potansiyellerinin pH'ın 4,0 olduğu koşullarda, daha pozitif değerlere kaydığı görülmektedir (üç farklı derişimdeki maltoz içeren ortamlardaki korozyon potansiyelleri sırasıyla, -0,290, -0,288 ve -0,284 V'tur). Korozyon potansiyellerine bakıldığında, eklenen artan glikoz miktarıyla orantılı olarak korozyon potansiyelinin pozitif yönde azda olsa değişim gösterdiği belirlenmiştir. pH'ın 4,0 olduğu ortamlarda, anodik ve katodik yöndeki korozyon akım yoğunluklarında dikkate değer bir azalmanın meydana geldiği görülmektedir (1000 ppm maltoz çözeltisi için anodik ve katodik akım yoğunlukları sırasıyla $0{,}561.10^{-4}$ ve $2{,}288.10^{-4}$ A/cm^2'dir). Maltoz'un, glikoz'a benzer şekilde çıplak bakır yüzeyindeki çözünmüş oksijen derişimini düşürerek katodik yarı tepkimesinin hızlarının azalmasına neden olduğu anlaşılmaktadır.

pH'nın 8,0 olduğu koşullarda, üç farklı derişimdeki maltoz çözeltilerindeki bakır'ın akım-potansiyel eğrilerinin sadece klorür içeren ortamda elde edilen akım-potansiyel eğrileriyle benzer karakterlere sahip olduğu belirlenmiştir. Üç farklı derişimdeki maltoz içeren ortamlardaki korozyon potansiyelleri sırasıyla, -0,299, -0,294 ve -0,288 V'tur. Sonuç olarak pH=8'de, bakır'ın korozyonu için, anodik yarı tepkimede inhibisyon etkinliğinden söz edilmezken, katodik tarafta çok az da olsa inhibisyonun meydana geldiği gözlemlenmiştir (2000 ppm maltoz içeren ortamlardaki inhibisyon etkinliği % 31,0). Aynı pH değerine sahip ortamlardaki glikoz'un bakır yüzeyine yaptığı etkiye benzer etkiyi maltoz molekülünde de görmekteyiz.

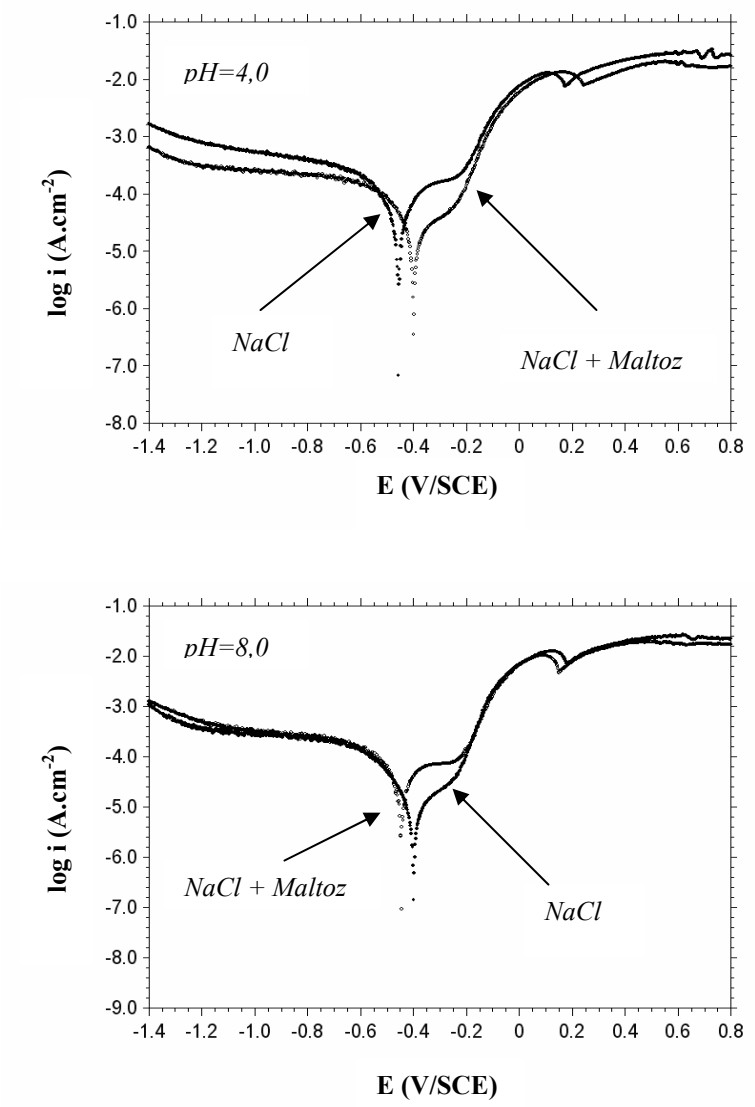
Akım-potansiyel eğrilerinden, pH=4,0'da çözünen maltoz derişimiyle orantılı olarak oksijen indirgenmesi potansiyel aralığının düzenli bir şekilde değişim gösterdiği anlaşılmaktadır. Ayrıca, her üç farklı derişimde maltoz içeren koşullardan elde edilen potansiyel aralığının sadece klorür içeren koşullarda elde edilene oranla daha küçük olduğu tespit edildi. pH=8,0'da ise, glikoz'da olduğu gibi oksijen indirgenmesi potansiyel aralığı düzensiz bir değişim göstermektedir. Her iki farklı pH'da bakır'ın ilk olarak Cu^+ şeklinde çözündüğü daha, daha anodik potansiyellerde

ise Cu^{++} iyonu olarak yükseltgendiği görülmektedir. Sadece klorür iyonu içeren koşullara göre, ortama maltoz ilave edilmesiyle, pH'ın 4,0 olduğu ortamlarda, korozyon potansiyeline yakın bölgelerde anodik yönde de akım yoğunluğunun azaldığı belirlenmiştir. Özellikle, bakır'ın Cu^{+} şeklinde yükseltgendiği bölgede akım yoğunluğundaki bu azalma elde edilen akım-potansiyel eğrilerinden net olarak görülebilmektedir(Desai, 1981; Kılınççeker, 2002).

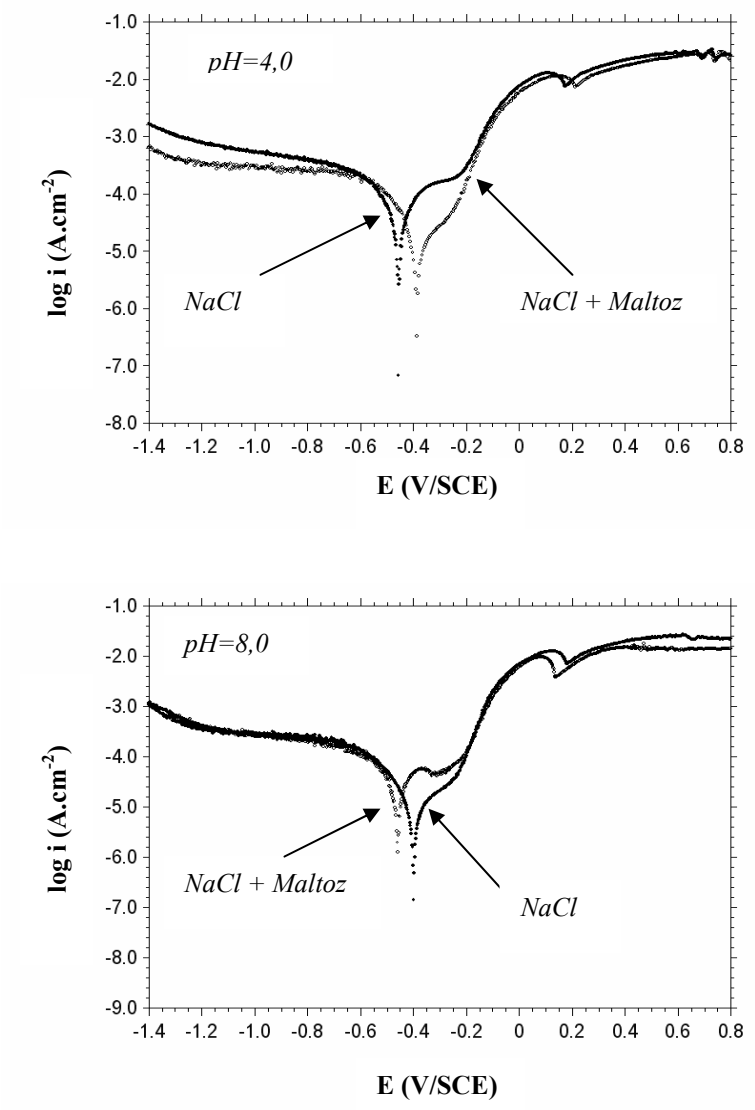
% 3,5 NaCl ve sırasıyla 500 ppm, 1000 ppm ve 2000 ppm maltoz içeren çözeltilerde oda koşullarında elde edilen Nyquist diyagramlarından, pH'nın 4,0 olduğu koşullarda, bakır yüzeyinde maltoz adsorpsiyonu sonucu meydana gelen direncin (500 ppm, 1000 ppm ve 2000 ppm için sırasıyla 5600 Ω, 5500 Ω ve 7200 Ω) sade klorürlü ortamda karşılaştığımız dirençten oldukça fazla olduğu görülmektedir. pH'nın 8,0 olduğu koşullarda ise, bu durumun aksine, her üç farklı derişimde de, sade klorürlü ortamdaki dirençten çok daha düşük bir direncin oluştuğu belirlenmiştir. Bunun yanı sıra, Nyquist diyagramlarından, burada oluşan direncin, glikozlu çözeltilerdeki dirençten oldukça büyük olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte, her iki pH'da da artan glikoz derişimiyle orantılı olarak yüzeyde oluşan direncin arttığı görülmektedir.



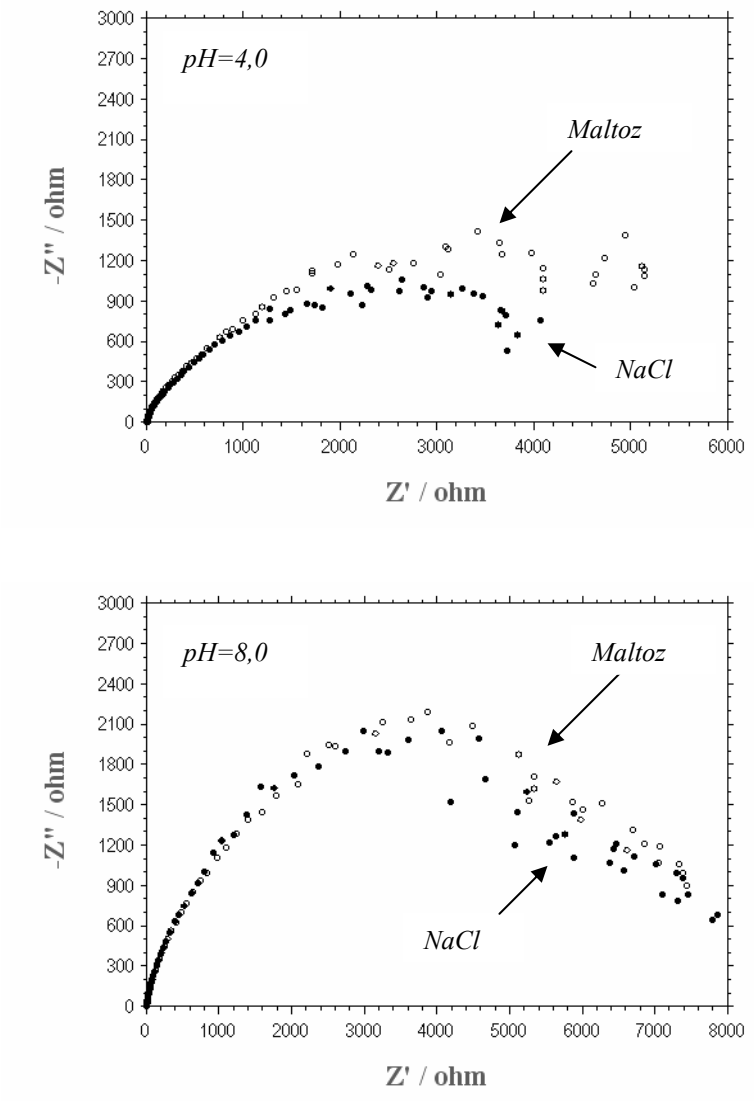
Şekil 4.21. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), % 3,5 NaCl ve 500 ppm maltoz ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki akım-potansiyel eğrileri.



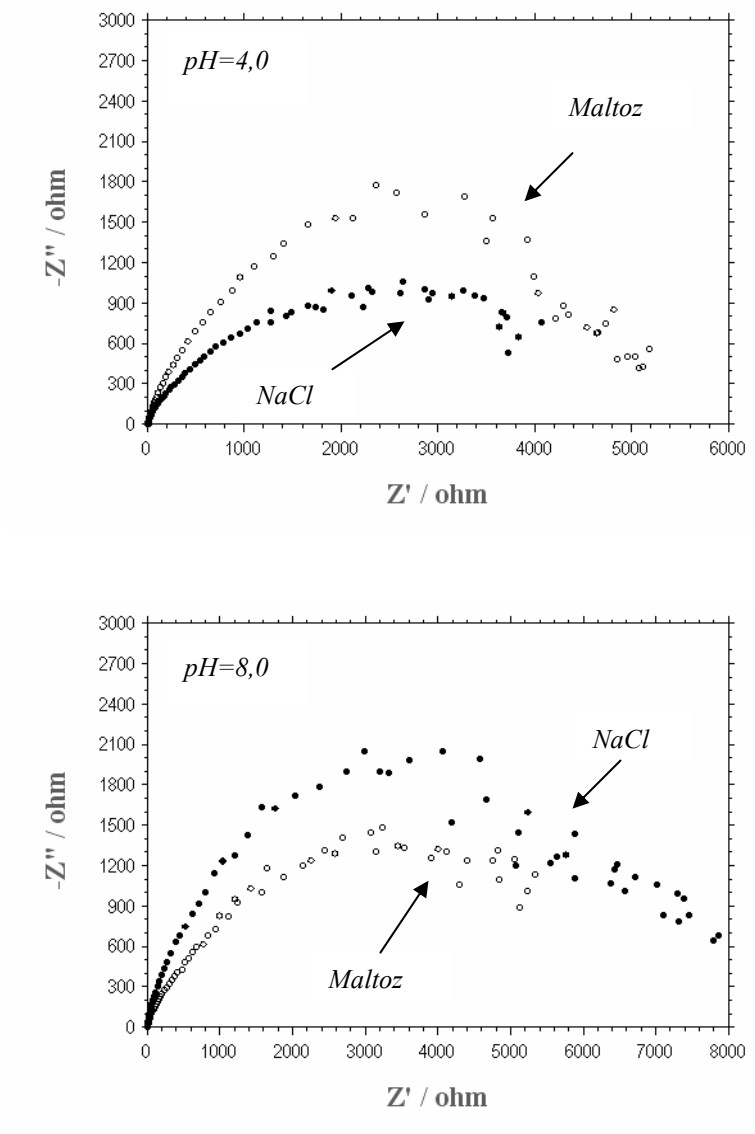
Şekil 4.22. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), % 3,5 NaCl ve 1000 ppm maltoz ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki akım-potansiyel eğrileri.



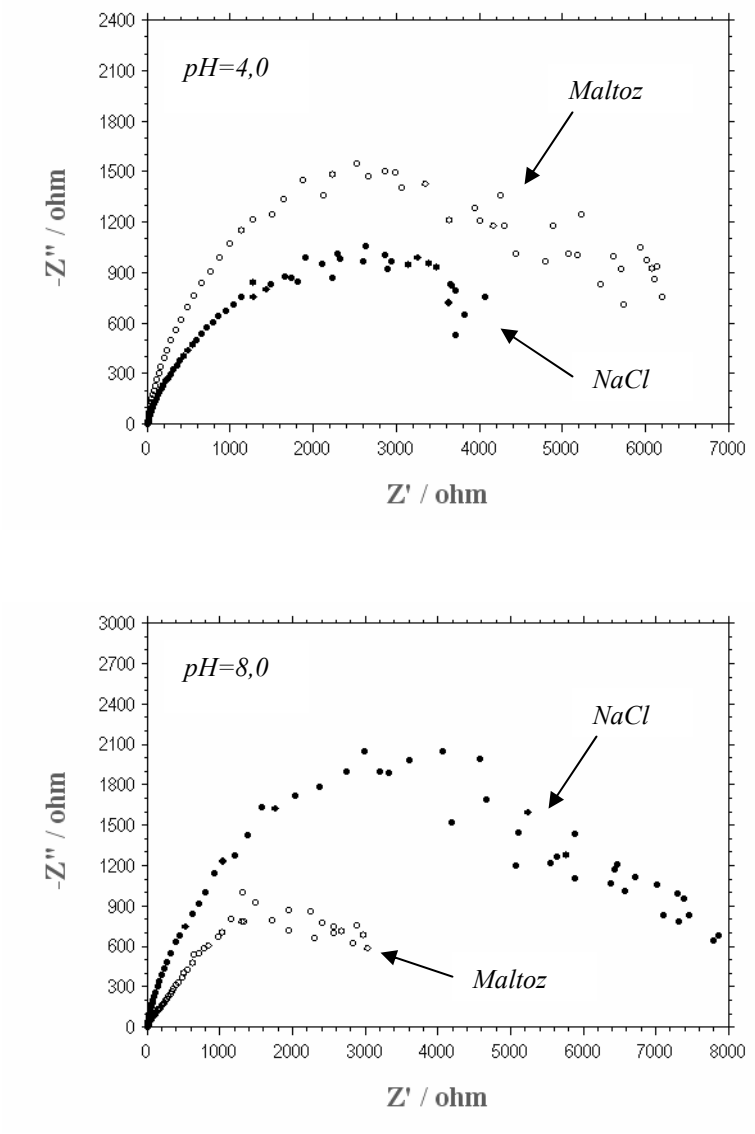
Şekil 4.23. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), % 3,5 NaCl ve 2000 ppm maltoz ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki akım-potansiyel eğrileri.



Şekil 4.24. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), % 3,5 NaCl ve 500 ppm maltoz ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki Nyquist diyagramları.



Şekil 4.25. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), % 3,5 NaCl ve 1000 ppm maltoz ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki Nyquist diyagramları.



Şekil 4.26. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), % 3,5 NaCl ve 2000 ppm maltoz ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki Nyquist diyagramları.

4.4. Bakır'ın Elektrokimyasal Davranışlarına Nişasta'nın Etkileri

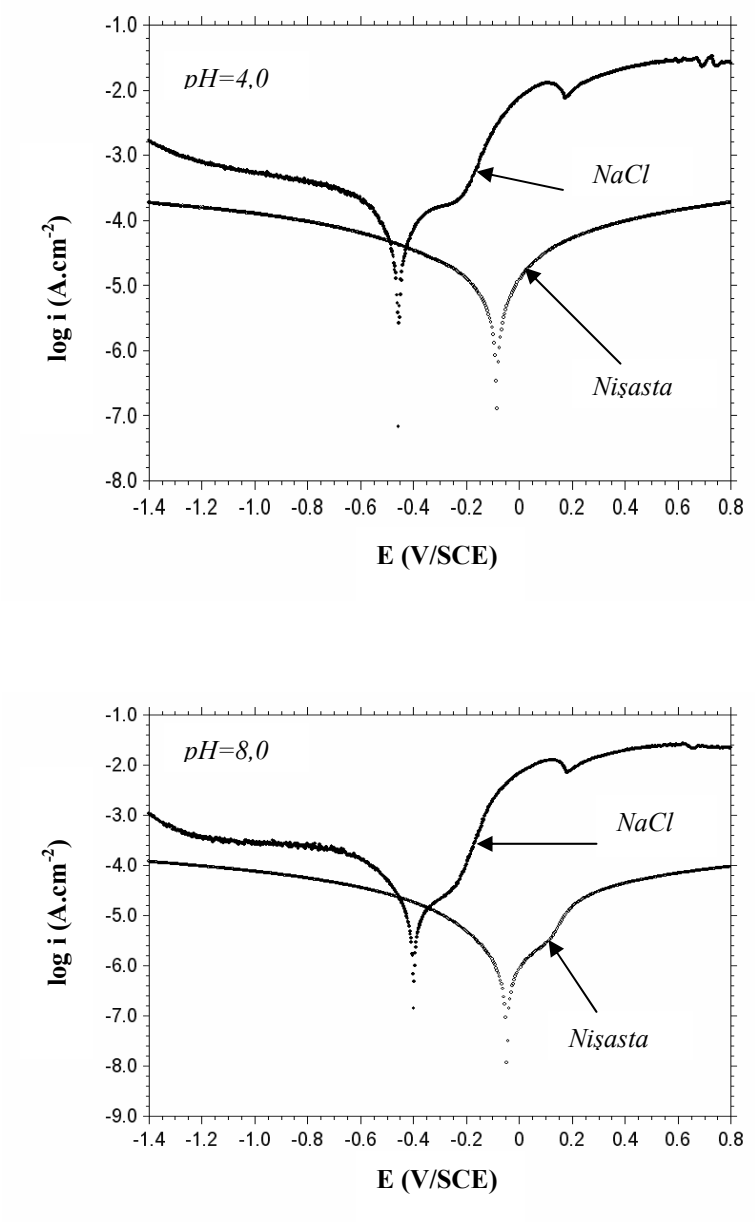
4.4.1. Bakır'ın Klorürsüz Ortamlardaki Elektrokimyasal Davranışlarına Nişasta'nın Etkileri

Farklı derişimlerde (1000 ppm ve 2000ppm) ve farlı pH'larda (pH=4,0; 8,0) nişasta içeren ortamlarda sabit sıcaklıkta (298 K) bakırın elektrokimyasal davranışlarına olan etkileri incelenmiştir. Korozyon hızı belirleme yöntemleri

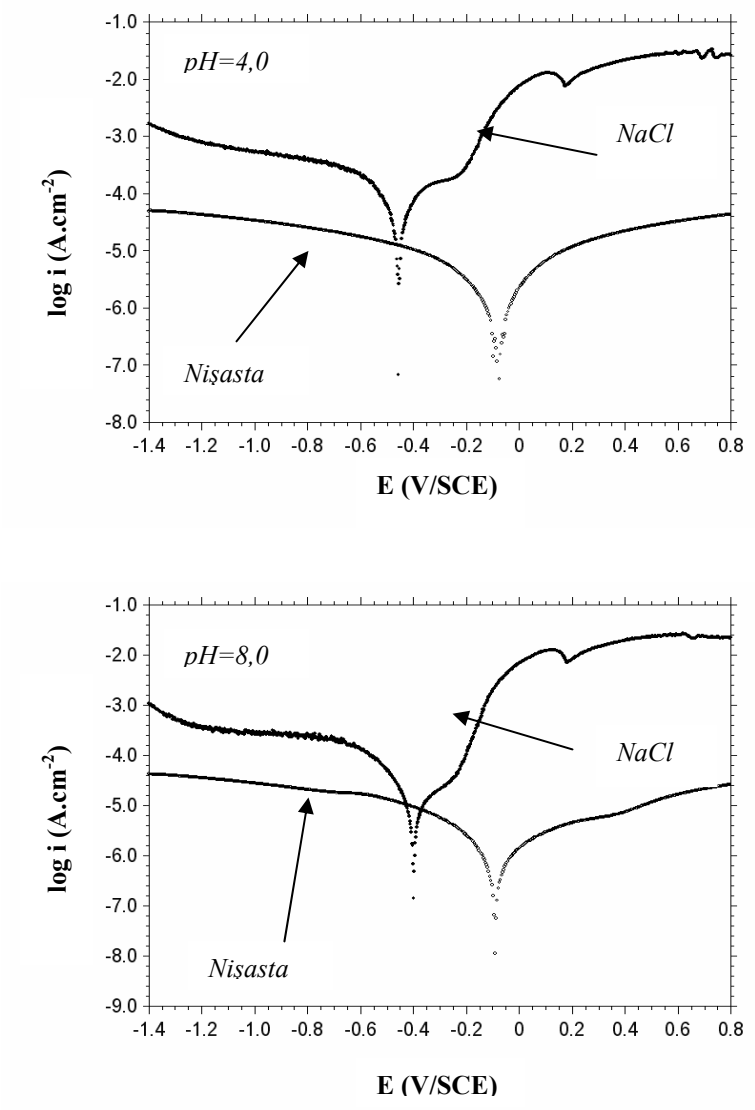
sonucunda elde edilen akım-potansiyel eğrileri ve Nyquist diyagramları Şekil 4.27., 4.28., 4.29. ve 4.30.'de verilmektedir.

Şekil 4.27. ve Şekil 4.28.'de verilen akım-potansiyel eğrilerinden, klorürsüz ortamlarda bakırın korozyonunu, ortamda bulunan nişasta, yüzeyi kapatıcı etkisinden dolayı, yavaşlattığı anlaşılmaktadır. pH'ın 4,0 olduğu koşullardaki korozyon potansiyelleri 1000 ve 2000 ppm nişasta içeren ortamlar için sırasıyla -0,067, -0,055 V; pH'ın 8,0 olduğu koşullarda ise -0,024 ve -0,035 V olduğu belirlenmiştir. Genel olarak, pH'nın 8,0 olduğu koşullarda, pH'nın 4,0 olduğu koşullara göre anodik ve katodik akım yoğunluklarının daha düşük olduğu görülmektedir. 1000 ppm nişasta çözeltisi için; anodik akım yoğunlukları, pH=4,0'de $12{,}16.10^{-6}$ A/cm^2 iken pH=8,0'de $0{,}86.10^{-6}$ A/cm^2; katodik akım yoğunlukları, pH=4,0'de $18{,}29.10^{-6}$ A/cm^2 iken katodik akım yoğunlukları $7{,}63.10^{-6}$ A/cm^2 Yaklaşık nötür ortamlarda, korozyon reaksiyonu sonucu oluşan çözünmeyen korozyon ürünleri ve nişasta bakır'ın korozyon hızını azaltmaktadır (Crousier, 1988).

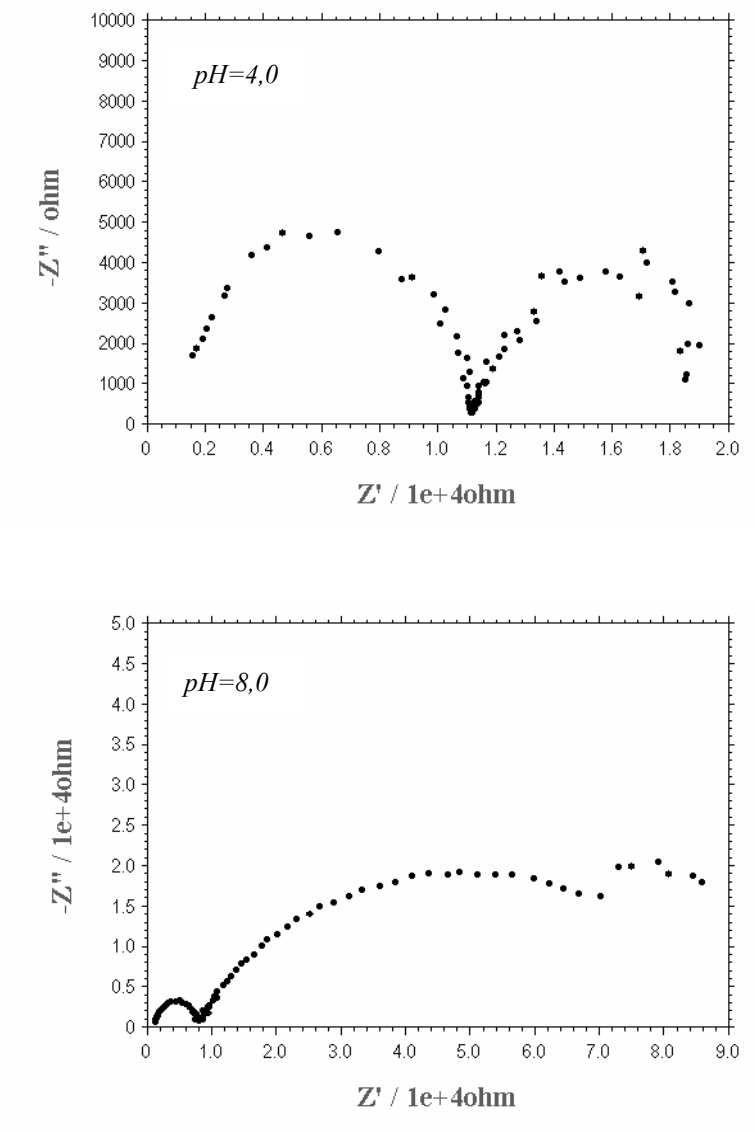
Şekil 4.29. ve Şekil 4.30'da verilen ve Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopi yöntemiyle elde edilen Nyquist diyagramlarından, pH'nın 4 olduğu koşullarda nişasta derişiminin artması, bakır yüzeyinde meydana gelen direncin artmasına neden olmaktadır. 1000 ppm nişasta çözeltisinde oluşan direnç 12.000 Ω, 2000 ppm nişasta çözeltisinde meydana gelen direnç 100.000 Ω'dur. pH'nın 8,0 olduğu koşullarda ise derişimdeki artış yüzeyde oluşan ohmik dirençte dikkate değer bir değişikliğin meydana gelmesine neden olmamaktadır.



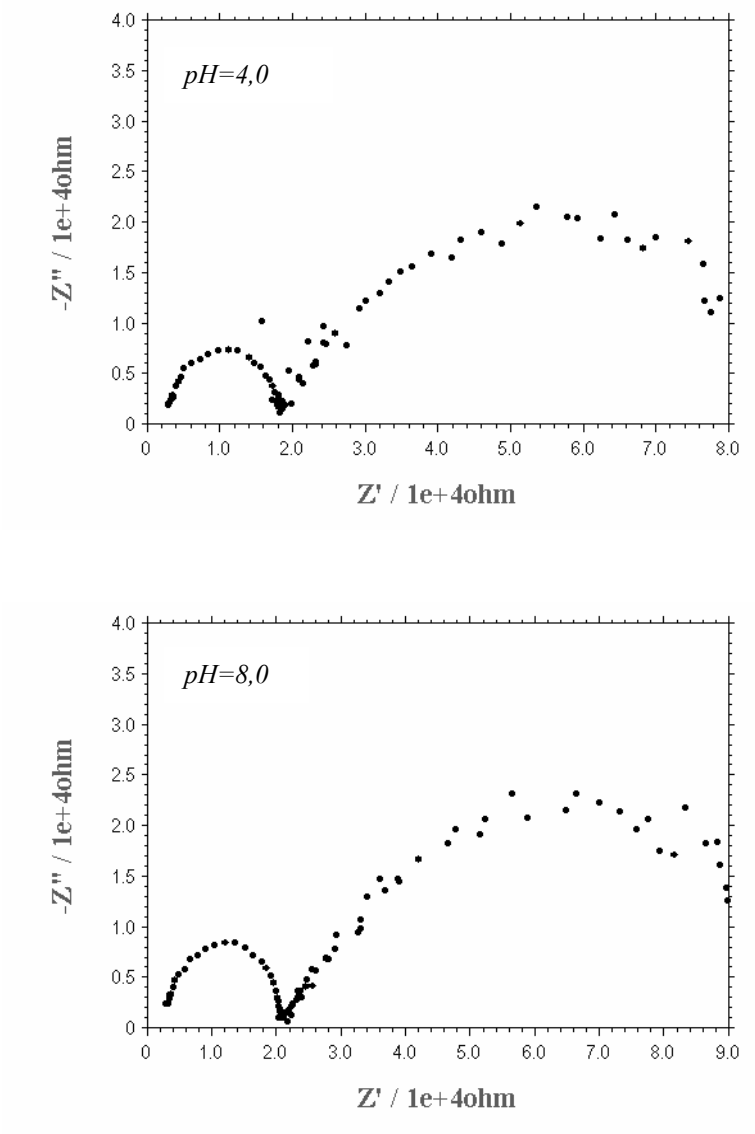
Şekil 4.27. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), 1000 ppm nişasta ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki akım-potansiyel eğrileri.



Şekil 4.28. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), 2000 ppm nişasta ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki akım-potansiyel eğrileri.



Şekil 4.29. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), 1000 ppm nişasta ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki Nyquist diyagramları.



Şekil 4.30. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), 2000 ppm nişasta ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki Nyquist diyagramları.

4.4.2. Bakır'ın Klorürlü Ortamlardaki Elektrokimyasal Davranışlarına Farklı Derişimlerdeki Nişasta'nın Etkileri

Farklı derişimlerde (1000 ppm ve 2000ppm) ve pH'larda (pH=4,0; 8,0) nişasta içeren klorürlü ortamlarda bakır'ın elektrokimyasal davranışlarına olan etkileri sabit sıcaklıkta (298 K), incelenmiştir. Korozyon hızı belirleme yöntemleri sonucunda elde

edilen Tafel eğrileri ve Nyquist diyagramları Şekil 4.31., 4.32., 4.33. ve 4.34.'de verilmektedir.

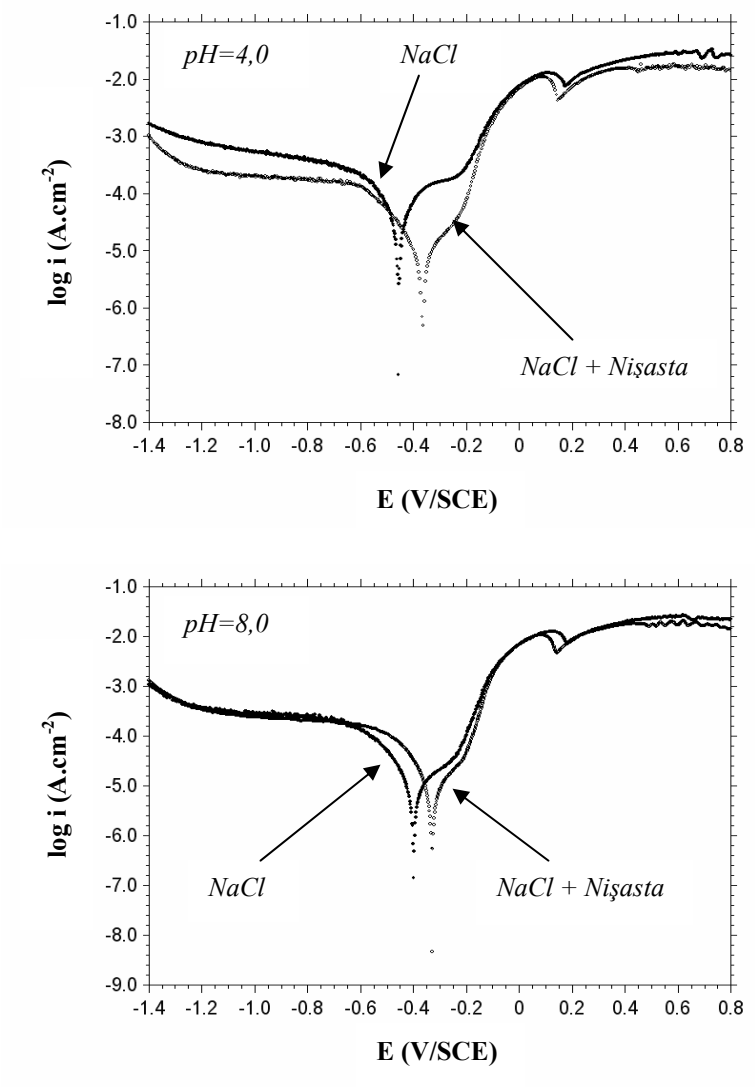
Şekil 4.31. ve Şekil 4.32.'de verilen Tafel eğrilerinden, nişasta'nın diğer organik bileşiklerin (glikoz, maltoz) aksine, her iki pH değerinde de bakır'ın korozyon tepkimesinde, hem anodik hem de katodik tepkime basamaklarına etki ettiği ve akım yoğunluklarının azalmasına neden olduğu belirlenmiştir (pH=4,0 ve 8,0 olduğu ve 1000 ppm nişasta içeren koşullardaki anodik ve katodik akım yoğunlukları sırasıyla $2{,}85.10^{-5}$, $17{,}16.10^{-5}$ A/cm^2; $2{,}03.10^{-5}$, $20{,}60.10^{-5}$ A/cm^2 şeklinde bulunmuştur). Özellikle pH'nın 8,0 olduğu şartlarda glikoz ve maltoz anodik yönde etkinlik göstermezken, nişasta'ın bu pH'da azda olsa etkin olduğu ve anodik akım yoğunluğunu azalttığı belirlenmiştir (1000 ppm nişasta içeren klorürlü ortamdaki anodik akım yoğunluğu $2{,}03.10^{-5}$'dir). pH'ın 4,0 olduğu koşullarda nişasta'nın, bakır'ın korozyonun potansiyelini daha pozitif değerlere kaydırmaktadır (1000 ppm ve 2000 ppm nişasta içeren klorürlü ortamlardaki bakır'ın korozyon potansiyelleri pH'nın 4,0 ve 8,0 olduğu koşullarda sırasıyla, -0,283, -0,287 V; -0,276, -0,273 V'tur.). Akım yoğunluğundaki bu büyük azalışın ve korozyon potansiyellerinin bu şekilde daha pozitif değerlere kaymasının başlıca nedeni, nişasta'nın bakır yüzeyine adsorbe olmasıyla yüzeyin ortamla temasını büyük oranda azaltıyor olmasıdır(Mora, 2001).

Şekil 4.31 ve 4.32'de verilen akım-potansiyel eğrileri incelendiğinde, pH'nın 4,0 olduğu koşullarda, 1000 ppm nişasta'nın katodik yönde ve korozyon potansiyeline yakın anodik potansiyellerde akım yoğunluğunun azaldığı görülmektedir. Oksijen indirgenmesinin gerçekleştiği potansiyel aralığının ise sadece klorür iyonu içeren ortamdaki potansiyel aralığına göre daha küçük olduğu ve nişasta derişiminin artması ile birlikte potansiyel aralığının azaldığı belirlenmiştir.

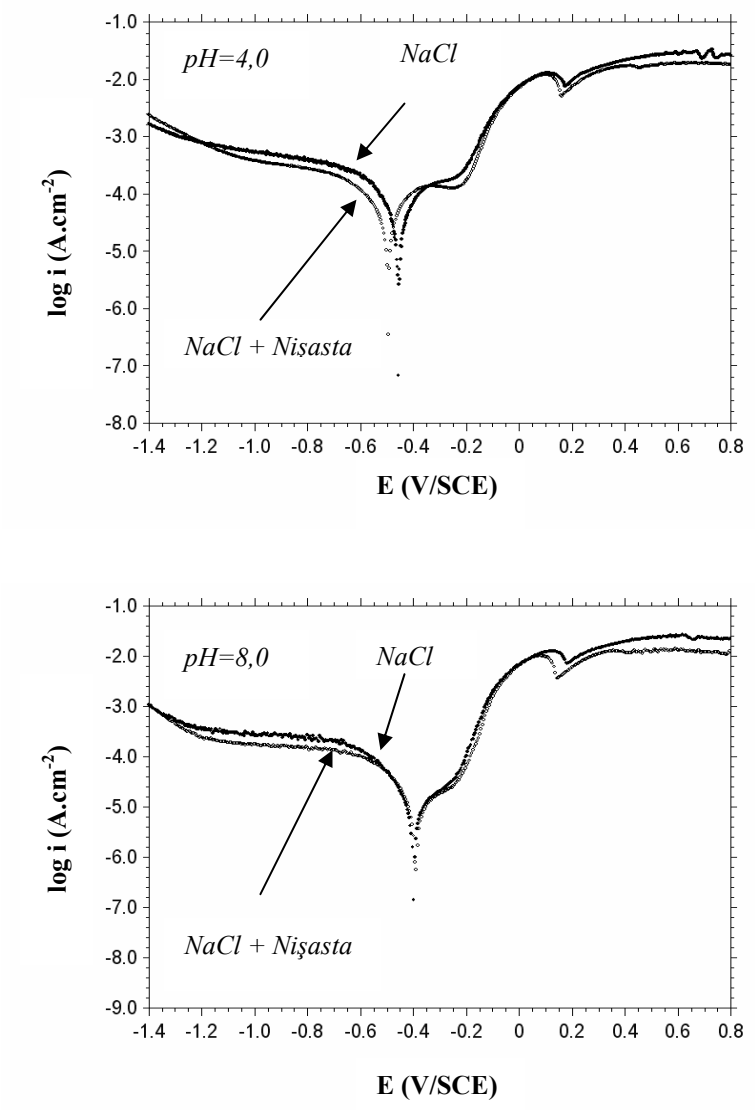
pH=8,0 olduğu koşullarda, ortama nişasta'nın ilave edilmesi, oksijen indirgenmesi bölgesini küçülmesine neden olmaktadır. Bu koşullarda, ortama nişasta ilave edilmesiyle korozyon potansiyeli dolaylarında katodik akım yoğunluğunda ve aşırı anodik potansiyellerdeki anodik akım yoğunluğunda bir miktar azalmayla karşılaşılmaktadır. Her iki farklı pH'da da bakır'ın öncelikle Cu^+ iyonu olarak, daha

pozitif potansiyellerde ise Cu^{++} iyonu şeklinde yükseltgendiği görülmektedir (Desai, 1981).

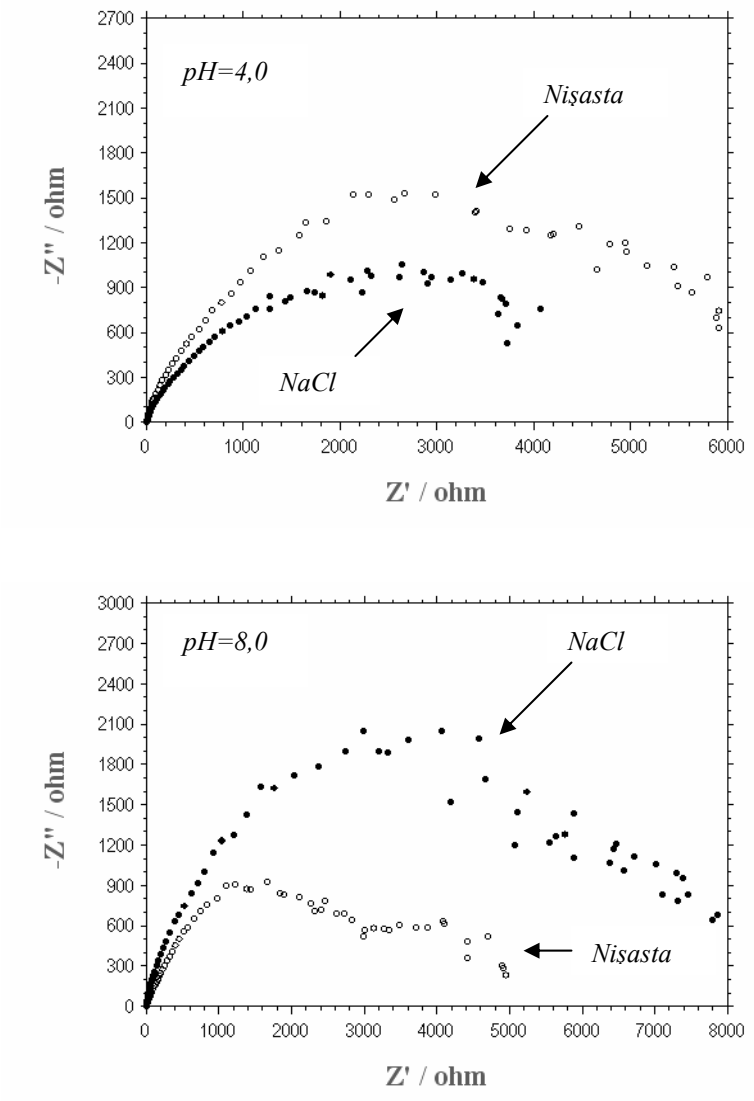
Şekil 4.33. ve 4.34'de verilen klorürlü ortamlardaki farklı derişimlerde nişasta içeren ortamlardaki bakırın korozyonuna karşı, arayüzeyde meydana gelen ve nişastadan kaynaklanan direnç sayesinde pH'nın 4,0 olduğu ortamlarda bir miktar inhibisyonun meydana geldiği anlaşılmaktadır. 1000 ppm nişastanın bulunduğu klorürlü çözeltide pH 4,0'da 7100 Ω iken, aynı pH'da 2000 ppm nişasta içeren ortamda ise direnç 7250 Ω'dur. Bu pH'da nişasta konsantrasyonundaki değişimden yüzeyde meydana gelen direnç arasında fazla bir değişimin olmadığı yine Nyquist diyagramlarından belirlenebilir. pH değerinin 8,0 olduğu koşullarda ise, glikoz ve maltozda gördüğümüz gibi aynı şekilde sadece klorürün olduğu ortamlardaki dirençten daha az olduğu görülmektedir. Yinede, glikoz ve maltoz'un bulunduğu ortamlarda karşılaştığımız impedans değerinden çok daha büyük olduğu görülmektedir (5000 Ω). Nişasta molekülleri, glikoz ve maltoz moleküllerine nazaran, oldukça büyük hacme sahiptir. Bu sayede, bakır yüzeyinin büyük bir kısmına adsorbe olarak, diğer iki organik inhibitöre göre daha başarılı bir inhibisyona neden olmaktadır. Polarizasyon dirençleri kullanılarak belirlenmiş olan inhibisyon etkinliklerine bakıldığında bu kanıya güçlü bir şekilde varamıyoruz (pH=4,0'da etkinlik % 8,7'dir). Molekül büyüklüğü, aynı zamanda adsorbe olduğu metalin yüzeyini kapatabilmenin bir ölçütü sayılabileceğinden korozyon akım yoğunluklarında dikkate değer bir düşüşe neden olmaktadır (Blayev, 2004).



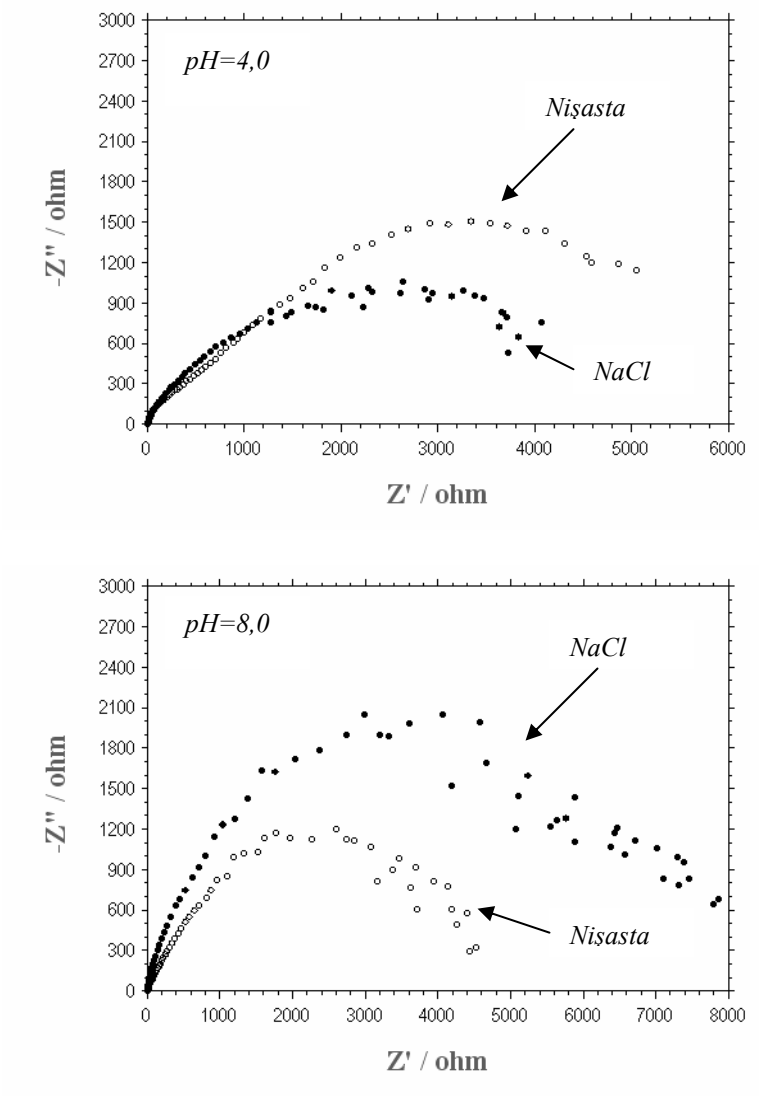
Şekil 4.31. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), % 3,5 NaCl ve 1000 ppm nişasta ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki akım-potansiyel eğrileri.



Şekil 4.32. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), % 3,5 NaCl ve 2000 ppm nişasta ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki akım-potansiyel eğrileri.



Şekil 4.33. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), % 3,5 NaCl ve 1000 ppm nişasta ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki Nyquist diyagramları.



Şekil 4.34. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), % 3,5 NaCl ve 2000 ppm nişasta ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki Nyquist diyagramları.

4.5. Bakır'ın Elektrokimyasal Davranışlarına Sodyum Bütirat'ın Etkileri

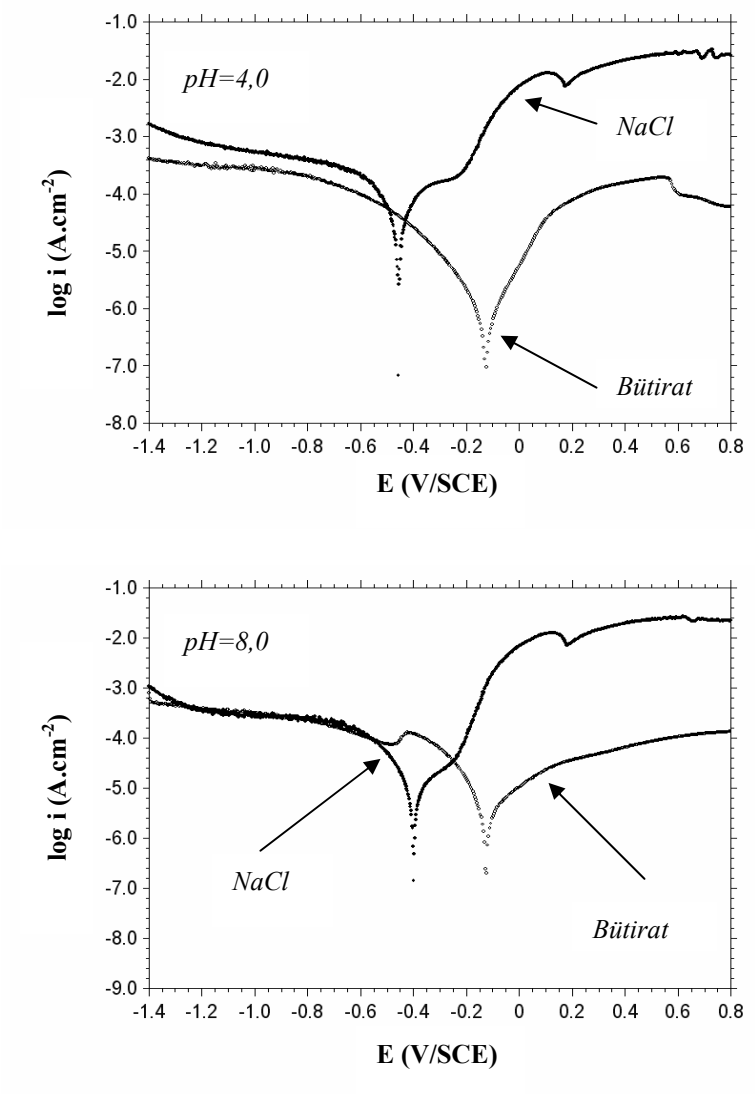
4.5.1. Bakır'ın Klorürsüz Ortamlardaki Elektrokimyasal Davranışlarına Sodyum Bütirat'ın Etkileri

Klorürsüz ortamlarda, farklı derişimlerdeki sodyum bütirat'ın (1000 ppm ve 2000ppm) bakırın korozyon hızına olan etkileri sabit sıcaklıkta iki farklı pH'da (pH=4,0; 8,0) incelenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucu elde edilen akım-

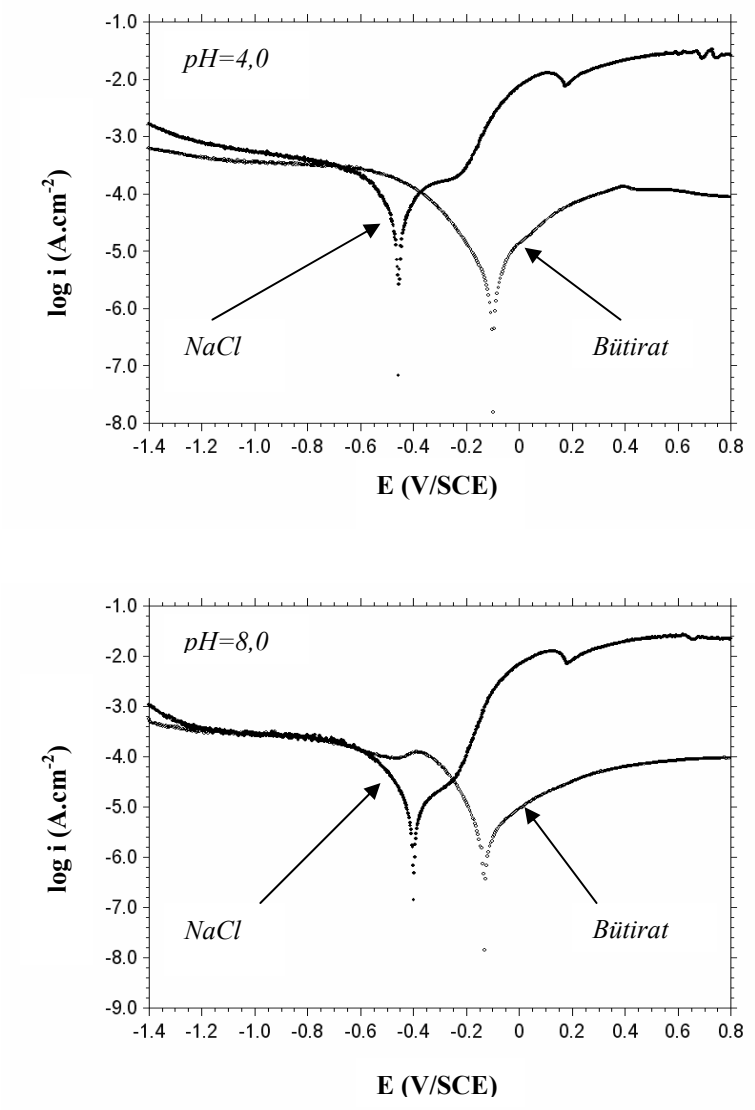
potansiyel eğrileri ve Nyquist diyagramları sırasıyla Şekil 4.35., 4.36., 4.37. ve 4.38.'de verilmektedir.

Şekil 4.35. ve Şekil 4.36.'da verilen akım-potansiyel eğrilerinden, klorür içermeyen ortamlarda bakırın korozyonu için hem katodik yarı tepkimede hem de özellikle anodik yarı tepkimede bir inhibisyonun meydana geldiği görülmektedir. Tafel eğrilerinden, pH'ın 4,0 olduğu ve 1000 ppm ve 2000 ppm sodyum bütirat içeren koşullardaki korozyon potansiyellerinin sırasıyla -0,049 V ve -0,024 V; pH=8,0'da ise sırasıyla -0,027 V ve -0,061 V olduğu belirlenmiştir. Elde edilen akım-potansiyel eğrilerine bakıldığında, pH=4,0'de, sodyum bütirat miktarındaki artışın, bakırın korozyon hızında bir miktar artışa neden olduğu anlaşılmaktadır. Tafel eğrilerinin belirli sabit potansiyellerindeki (0,000 V ve -0,250 V) akım yoğunluklarını kıyasladığımızda, anodik ve katodik akım yoğunluklarının oldukça düşük değerlere eşit olduğu görülmektedir. pH değerinin 8,0 olduğu koşullarda kullanılan diğer organik maddelere kıyasla, sodyum bütirat, bakır'ın korozyon mekanizmasının anodik davranışlarına etki etmektedir.

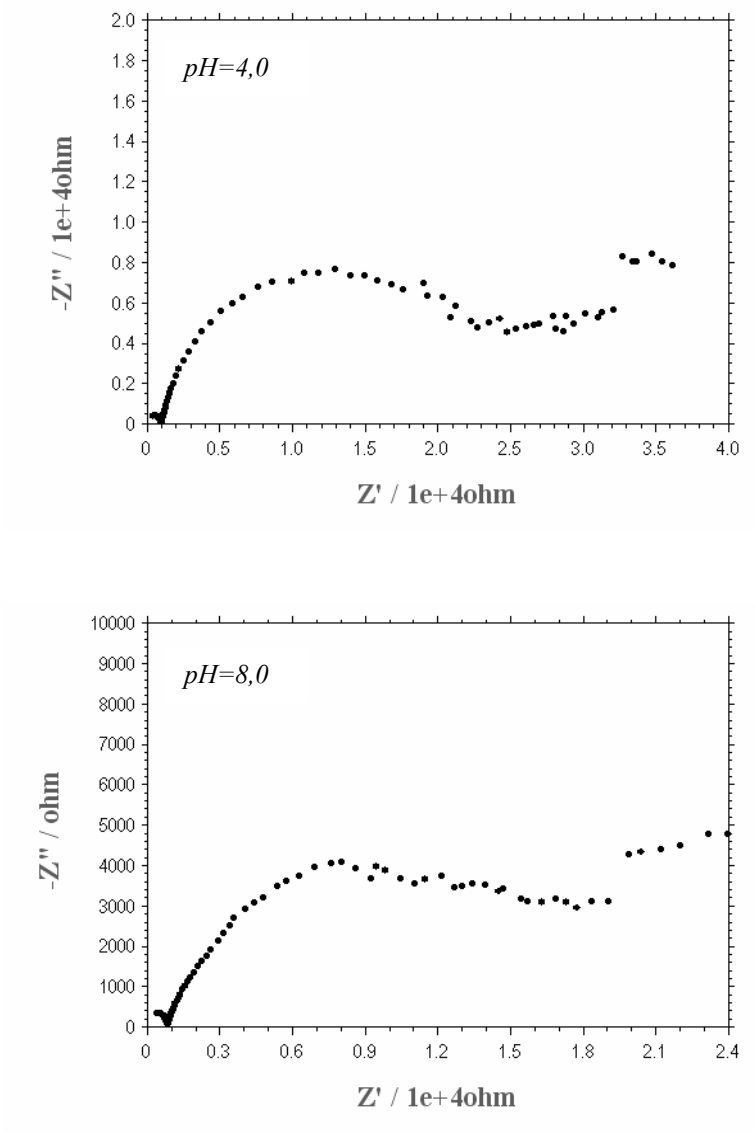
Şekil 4.37. ve 4.38'de verilen Nyquist diyagramlarından, klorürsüz ortamlarda sodyum bütiratın, bakırın korozyon hızı üzerine, korozyon hızının azalmasına yönelik bir etkinliğe sahip olduğu belirlenmiştir. Yalnız, bütirat iyonlarının etkinliği, aynı derişimdeki nişastanın benzer şekilde meydana getirdiği etkinlikten daha az olduğu görülmektedir. pH'nın 4,0 olduğu koşullarda 1000 ppm sodyum bütirat için polarizasyon direnci yaklaşık olarak 55.000 Ω iken, 2000 ppm sodyum bütirat çözeltisinin sahip olduğu direnç yaklaşık olarak 37.000 Ω'dur. pH'nın 8,0 olduğu koşullarda ise, derişimdeki artış inhibisyonu büyük oranda etkilememektedir.



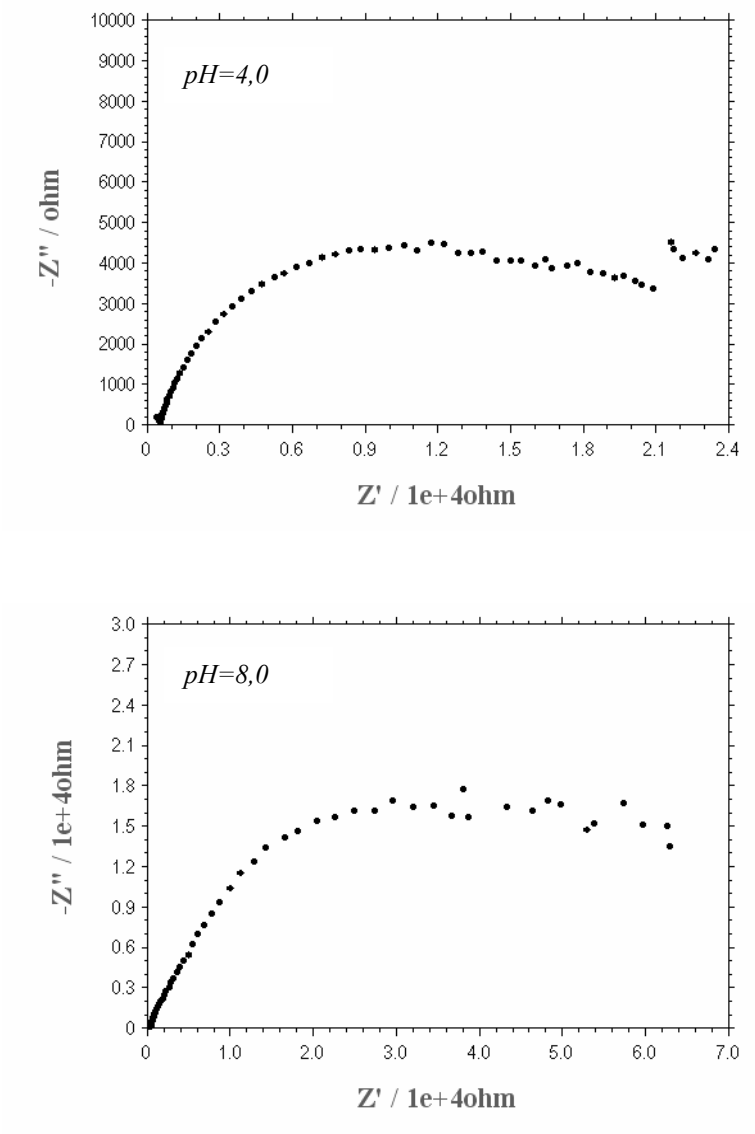
Şekil 4.35. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), 1000 ppm sodyum bütirat ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki akım-potansiyel eğrileri.



Şekil 4.36. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), 2000 ppm sodyum bütirat ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki akım-potansiyel eğrileri.



Şekil 4.37. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), 1000 ppm sodyum bütirat ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki Nyquist diyagramları.



Şekil 4.38. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), 1000 ppm sodyum bütirat ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki Nyquist diyagramları.

4.5.2. Bakır'ın Klorürlü Ortamlardaki Elektrokimyasal Davranışlarına Sodyum Bütirat'ın Etkisi

Klorürlü ortamlardaki farklı derişimlerdeki sodyum bütirat'ın (1000 ppm ve 2000 ppm) bakır'ın korozyon hızına olan etkileri sabit sıcaklıkta iki farklı pH'da (pH=4,0; 8,0) incelenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucu elde edilen Tafel

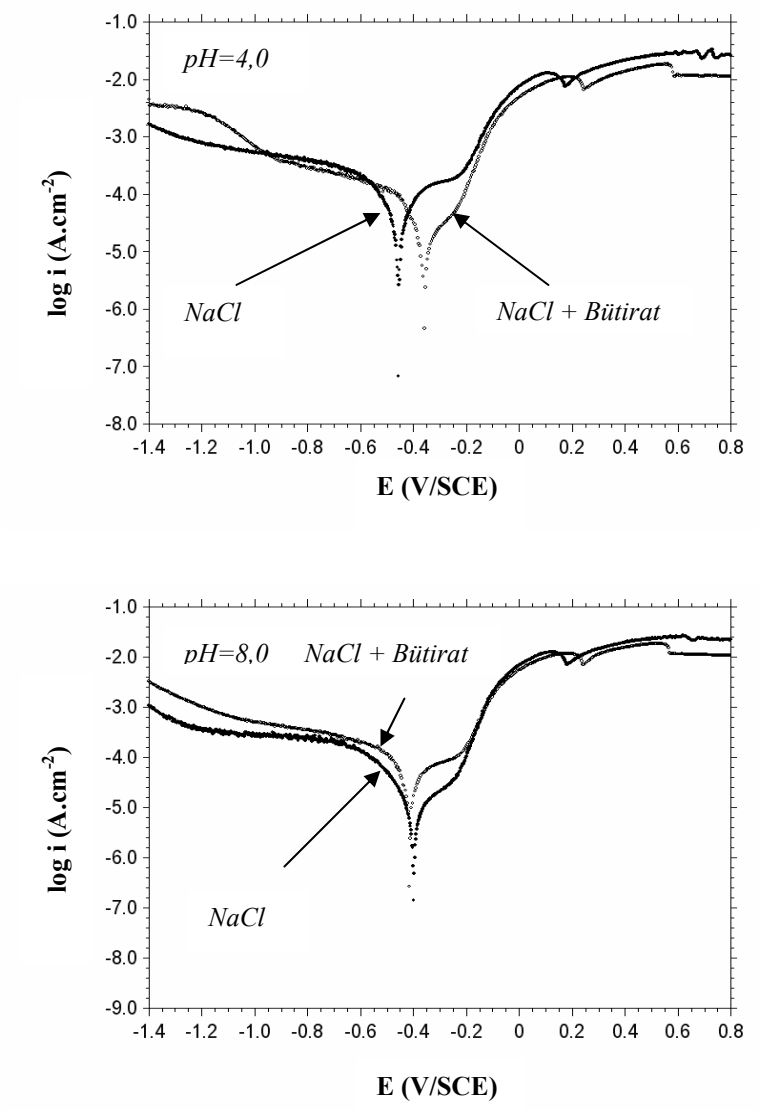
eğrileri ve Nyquist diyagramları sırasıyla Şekil 4.39., 4.40., 4.41. ve 4.42.'de verilmektedir.

Klorürlü ortamlarda her iki pH'da elde edilen akım-potansiyel eğrilerinden, korozyon potansiyellerinin daha pozitif değerlere kaydığı görülmektedir (pH=4,0'da 1000 ppm ve 2000 ppm sodyum bütirat içeren ortamlardaki korozyon potansiyelleri sırasıyla -0,272 V ve -0,276 V; pH=8,0'da ise korozyon potansiyelleri sırasıyla -0,273V ve-0,298 V'tur). Ayrıca, anodik ve katodik akım yoğunluklarında bir azalmanın meydana geldiği ve kullanılan sodyum bütirat miktarıyla akım yoğunluklarının doğru orantılı olarak değişim gösterdiği belirlenmiştir (2000 ppm sodyum bütirat içeren ortamlardaki anodik ve katodik akım yoğunlukları sırasıyla $4{,}62.10^{-5}$, $27{,}24.10^{-5}$ A/cm^2 (pH=4,0'da); $4{,}58.10^{-5}$, $21{,}25.10^{-5}$ A/cm^2'dir (pH=8,0'de). Polarizasyon direnci yöntemiyle belirlenen polarizasyon dirençleri kullanılarak hesaplanan inhibisyon etkinliklerine bakıldığında, sodyum bütirat'ın bakır'ın çözünmesini çok az önlediği görülmektedir. pH'ın 8,0 olduğu koşullar için inhibisyon etkinliğinden söz edilememektedir. Bütirat iyonu'nun glikoz, maltoz ve nişasta gibi pH=4,0 iken yüzeyde çok az bir kapatma etkisi vardır. Ancak bütirat'ın oluşturduğu tabaka, yüzeye zayıf adsorbe olmasından ötürü, çözünmeyen korozyon ürünlerinin varlığında etkinlik göstermemektedir (Deslouis, 1988).

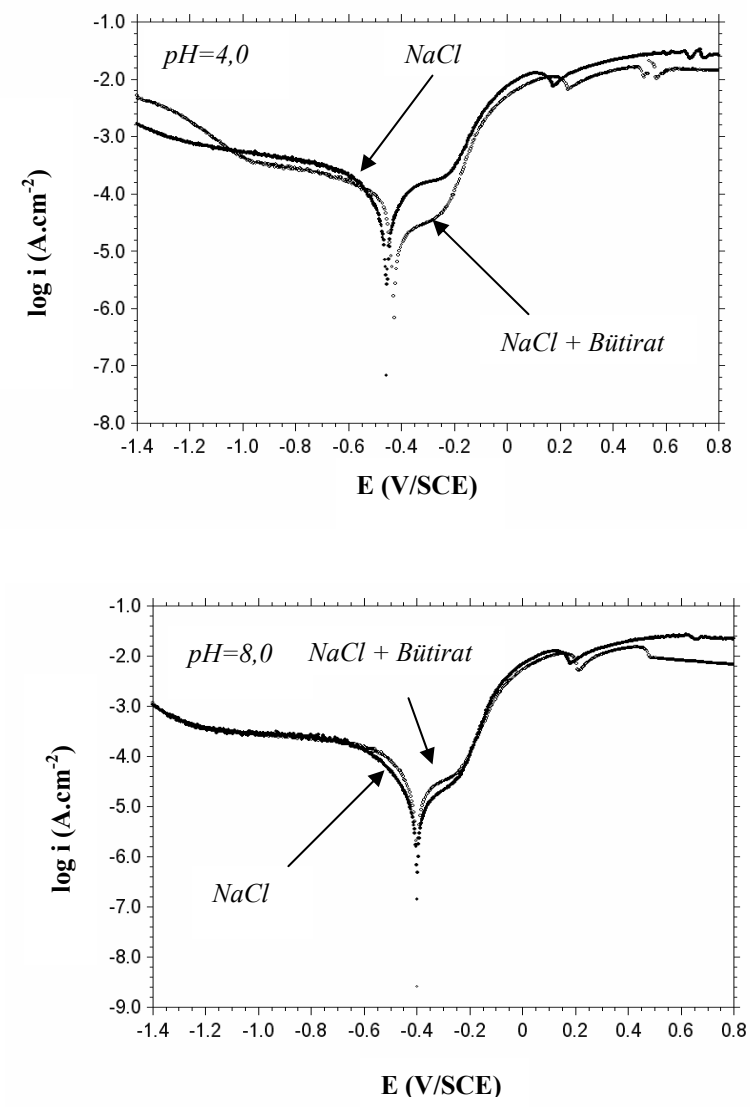
Şekil 4.39 ve 4.40'da verilen akım-potansiyel eğrilerinden, pH=4,0'da oksijen sınır akımının görüldüğü potansiyel aralığının ortama soyum bütirat ilave edilmesiyle azaldığı ve korozyon potansiyelinin daha pozitif değerlere kaydığı belirlenmiştir. Ortama sodyum bütirat ilave edilmesiyle korozyon potansiyeli dolaylarında katodik ve anodik potansiyellerde akım yoğunluğunun bir miktar azaldığı görülmektedir. Bakır, pH=8,0'da ise sadece klorürlü ortamdakine benzer davranış göstermektedir.

Şekil 4.41. ve 4.42 verilen Nyquist diyagramlarından, pH değerinin 4,0 olduğu koşullarda sodyum bütirat derişimindeki artışla direncin arttığı anlaşılmaktadır. Benzer bir davranış, pH'nın 8,0 olduğu koşulda da kendini göstermektedir. Sodyum bütirat derişiminin 1000 ppm değerinde olduğu klorürlü ortamlarda, bakır yüzeyinde oluşan direncin, sadece klorür içeren ortamlarda bakır yüzeyinde oluşan dirençten küçük olduğu görülmektedir (2400 Ω ve 2350 Ω). Bu verilerden 1000 ppm derişimde, bütirat iyonlarının bakırın korozyon hızı üzerinde

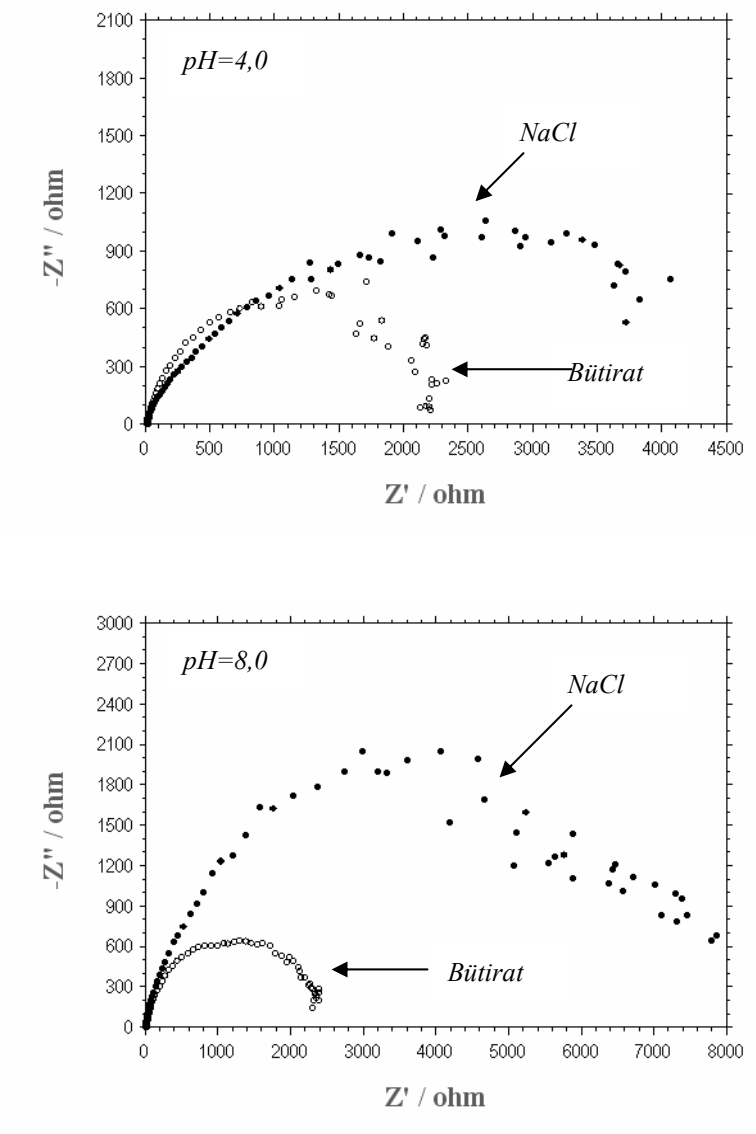
koruyucu nitelikte bir etkisinin olmadığı anlaşılmaktadır. Bütirat iyonu derişiminin 2000 ppm olduğu çözeltilerde ise, özellikle pH'nın 4'de, bakır elektrodun yüzeyinde büyük bir direnç oluşmaktadır (7850 Ω). pH'nın 8'de ise, sade klorürlü ortamda meydana gelen ohmik dirence eşdeğer bir direnç meydana geldiği belirlenmiştir (8145 Ω). Dolayısıyla bu koşullarda bütirat iyonunun bakır yüzeyine iyi bir şekilde adsorbe olmadığı kanısına varılmıştır.



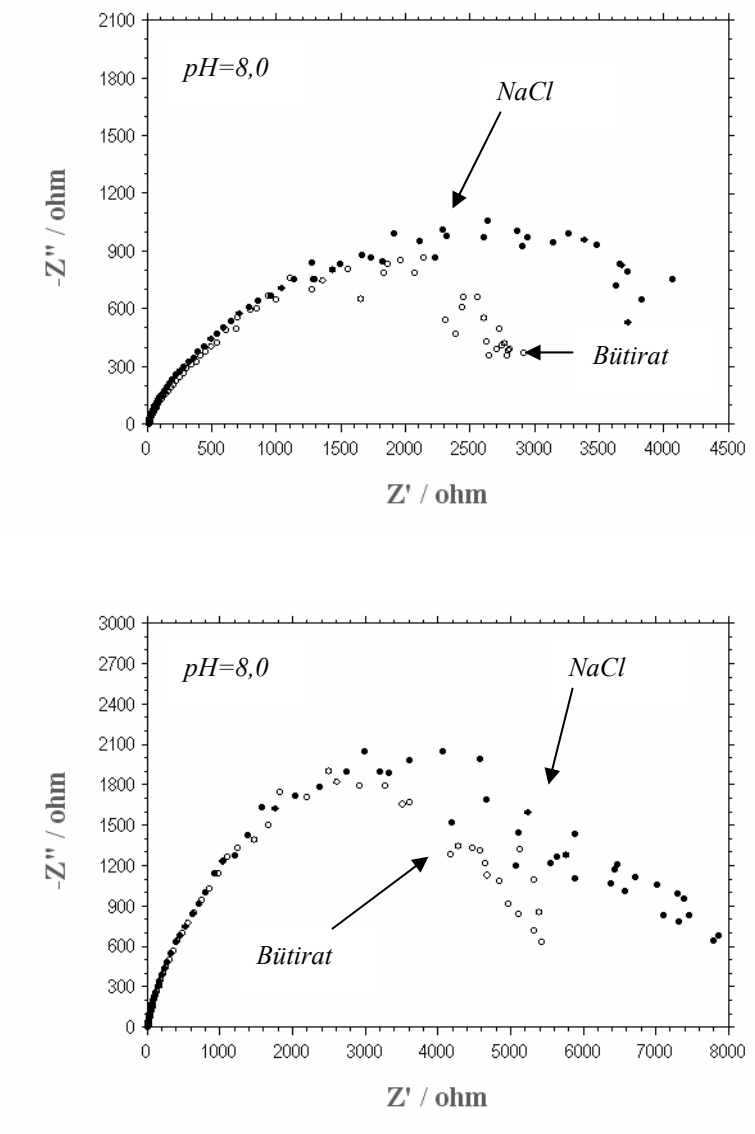
Şekil 4.39. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0) % 3,5 NaCl ve 1000 ppm sodyum bütirat ve sadece % 3,5 NaCl'lü ortamlardaki akım-potansiyel eğrileri.



Şekil 4.40. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), % 3,5 NaCl ve 2000 ppm sodyum bütirat ve sadece % 3,5 NaCl'lü ortamlardaki akım-potansiyel eğrileri.



Şekil 4.41. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0) %3,5 NaCl ve 1000 ppm sodyum bütirat ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki Nyquist diyagramları.



Şekil 4.42. Bakır'ın; farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), % 3,5 NaCl ve 2000 ppm sodyum bütirat ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki Nyquist diyagramları.

4.6. Bakır'ın, Organik İnhibitörlerin Kullanıldığı Ortamlarda Elde Edilen Elektrokimyasal Nicelikleri

4.6.1. Klorürsüz Ortamda Elde Edilen Elektrokimyasal Nicelikler

Farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), 500 ppm, 1000 ppm ve 2000 ppm glikoz, maltoz, 1000 ppm ve 2000 ppm nişasta ve sodyum bütirat'lı ortamlarda sabit

sıcaklıkta (298 K) elde edilen bakır'ın korozyon potansiyeli (E_{cor}), anodik akım yoğunluğu (i_a), katodik akım yoğunluğu (i_k) ve polarizasyon dirençleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Klorürsüz ortamda, farklı derişimlerdeki glikoz, maltoz, nişasta ve sodyum bütiratın etkileri ile ilgili deneysel çalışmalarla belirlenmiş elektrokimyasal veriler. Anodik akım yoğunluğu için 0,000 V; katodik akım yoğunluğu için -0,250 V potansiyel değerleri kullanılmıştır.

Ortam	pH	E_{cor} (V)	R (ohm)	i_a (A/cm^2) x10^{-6}	i_k (A/cm^2) x10^{-6}
500 ppm Glikoz	4,0	-0,065	14.286	9,43	8,57
500 ppm Glikoz	8,0	-0.044	50.000	2,06	7,6
1000 ppm Glikoz	4,0	-0,061	5.000	13,64	14,03
1000 ppm Glikoz	8,0	-0,052	100.000	1,86	5,77
2000 ppm Glikoz	4,0	-0,065	33.333	4,05	9,01
2000 ppm Glikoz	8,0	-0,058	100.000	2,49	5,26
500 ppm Maltoz	4,0	-0,064	100.000	0,70	2,53
500 ppm Maltoz	8,0	-0,036	100.000	1,03	2,96
1000 ppm Maltoz	4,0	-0,074	50.000	0,80	4,24
1000 ppm Maltoz	8,0	-0,048	50.000	19,35	4,18
2000 ppm Maltoz	4,0	-0,085	50.000	3,23	3,86
2000 ppm Maltoz	8,0	-0,051	100.000	1,07	3,00
1000 ppm Nişasta	4,0	-0,067	25.000	12,16	18,29
1000 ppm Nişasta	8,0	-0,024	50.000	0,86	7,63
2000 ppm Nişasta	4,0	-0,055	100.000	2,24	4,98
2000 ppm Nişasta	8,0	-0,035	100.000	1,42	4,05
1000 ppm Sodyum Bütirat	4,0	-0,049	33.333	5,47	4,82
1000 ppm Sodyum Bütirat	8,0	-0,027	16.667	10,49	36,15
2000 ppm Sodyum Bütirat	4,0	-0,054	20.000	13,48	29,46
2000 ppm Sodyum Bütirat	8,0	-0,061	50.000	9,186	35,64

Çizelge 4.1' de verilen anodik ve katodik akım yoğunlukları, yine çizelgede belirtilen ortamlardan elde edilen akım-potansiyel eğrilerinde belirli sabit potansiyel değerler dikkate alınarak bulunmuştur. Bu potansiyeller, anodik akım yoğunluğu ve katodik akım yoğunluğu için sırasıyla, 0,000 V ve -0,250 V'dur. Çizelge 4.1'den,

genel olarak çözünen madde derişimi ile korozyon potansiyelleri ve polarizasyon dirençleri arasında sistematik bir değişimle karşılaşılmamaktadır. pH değerinin 4,0'e eşit olduğu koşullarda potansiyel sadece klorürlü ortamlardan elde edilen korozyon potansiyelinden daha pozitif potansiyellere kaymıştır. Akım yoğunluklarında ise belirgin bir azalmanın meydana geldiği görülmektedir. pH=4'de polarizasyon direncinin, sadece klorür iyonunun bulunduğu ortamdan elde edilenden daha fazla olduğu belirlenmiştir.

pH'nın 8,0 koşullarda ise korozyon potansiyelinin organik madde ilavesiyle birlikte, genelde daha pozitif değerlere kaydığı görülmektedir. Ayrıca, anodik akım ve katodik akım yoğunluklarında dikkate değer oranlarda azalma belirlenmiştir. Polarizasyon dirençlerinin ise sadece klorürlü ortamlardaki polarizasyon direncine oranla daha büyük olduğu belirlenmiştir. Kullanılan organik maddelerin hemen hemen hepsinde derişim arttıkça, arayüzeyde oluşan direnç artmaktadır. Genel olarak, klorür, iyonu gibi saldırgan iyonların bulunmadığı ortam koşullarında, organik maddeler metal yüzeyinde sağlam bir örtü oluşturabilmektedir. Bu tabaka sayesinde metal/çözelti arayüzeyinde oldukça büyük ohmik dirençler oluşabilmektedir (Kılınççeker, 2003).

4.6.2. Klorürlü Ortamda Elde Edilen Elektrokimyasal Nicelikler

Farklı pH'larda (pH=4,0; 8,0), % 3,5 NaCl içeren ve 500 ppm, 1000 ppm ve 2000 ppm glikoz ve maltoz, 1000 ppm ve 2000 ppm nişasta ve sodyum bütirat'lı ortamlarda, sabit sıcaklıkta (298 K) elde edilen ortamlarda bakır'ın korozyon potansiyeli (E_{cor}), anodik akım yoğunluğu (i_a), katodik akım yoğunluğu (i_k) ve polarizasyon dirençleri çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2' de verilen anodik akım yoğunluğu ve katodik akım yoğunluğu, yine çizelgede belirtilen ortamlardan elde edilen Tafel eğrilerinde belirli sabit potansiyel değerler dikkate alınarak bulunmuştur. Bu potansiyeller, anodik akım yoğunluğu ve katodik akım yoğunluğu için sırasıyla, -0,250 V ve -0,800 V'dur. Çizelge 4.2'den, pH değerinin 4,0'e eşit olduğu koşullarda korozyon potansiyelleri sadece klorür iyonu içeren ortamlardan elde edilen korozyon potansiyelinden daha

pozitif potansiyellere kaymıştır. Akım yoğunluklarında ise belirgin bir azalmanın meydana geldiği görülmektedir. pH'ın 4,0 olduğu koşullarda, kullanılan dört farklı organik maddenin bulunduğu ortamların çoğunda, polarizasyon direnci yöntemi ile belirlenen direncin, sadece klorür iyonu içeren ortamdan elde edilenden daha fazla olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.2. Klorürlü ortamda, farklı derişimlerdeki glikoz, maltoz, nişasta ve sodyum bütiratın akım-potansiyel eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal nicelikler. Anodik akım yoğunluğu için -0,250 V; katodik akım yoğunluğu için -0,850 V potansiyel değerleri kullanılmıştır.

Ortam	pH	E_{cor} (V)	R (ohm)	i_a (A/cm^2) x10^{-5}	i_k (A/cm^2) x10^{-5}
% 3,5 NaCl	4,0	-0,297	4.600	18,26	38,47
% 3,5 NaCl	8,0	-0,302	8.500	3,41	25,51
% 3,5 NaCl + 500 ppm Glikoz	4,0	-0,288	5.000	14,5	41,13
% 3,5 NaCl + 500 ppm Glikoz	8,0	-0,276	3.600	3,74	22,40
% 3,5 NaCl + 1000 ppm Glikoz	4,0	-0,283	5.600	6,97	26,11
% 3,5 NaCl + 1000 ppm Glikoz	8,0	-0,277	3.600	11,43	23,37
% 3,5 NaCl + 2000 ppm Glikoz	4,0	-0,282	5.600	14,00	28,36
% 3,5 NaCl +2000 ppm Glikoz	8,0	-0,275	5.000	3,81	21,45
% 3,5 NaCl + 500 ppm Maltoz	4,0	-0,290	6.300	16,10	30,35
% 3,5 NaCl + 500 ppm Maltoz	8,0	-0,299	8.400	3,64	17,70
% 3,5 NaCl + 1000 ppm Maltoz	4,0	-0,288	5.600	5,61	22,88
% 3,5 NaCl + 1000 ppm Maltoz	8,0	-0,294	6.650	7,64	22,45

Çizelge 4.2.'nin Devamı

Ortam	pH	E_{cor} (V)	R (ohm)	i_a (A/cm^2) x10^{-5}	i_k (A/cm^2) x10^{-5}
% 3,5 NaCl + 2000 ppm Maltoz	4,0	-0,284	6.250	4,77	20,91
% 3,5 NaCl + 2000 ppm Maltoz	8,0	-0,288	3.800	6,89	21,61
% 3,5 NaCl + 1000 ppm Nişasta	4,0	-0,283	5.000	2,85	17,16
% 3,5 NaCl + 1000 ppm Nişasta	8,0	-0,276	2.500	2,03	20,60
% 3,5 NaCl + 2000 ppm Nişasta	4,0	-0,287	3.333	12,6	27,76
% 3,5 NaCl + 2000 ppm Nişasta	8,0	-0,273	5.000	2,57	11,50
% 3,5 NaCl + 1000 ppm Sodyum Bütirat	4,0	-0,272	2.000	4,51	30,70
% 3,5 NaCl + 1000 ppm Sodyum Bütirat	8,0	-0,273	2.000	9,34	36,39
% 3,5 NaCl + 2000 ppm Sodyum Bütirat	4,0	-0,276	5.000	4,62	27,24
% 3,5 NaCl + 2000 ppm Sodyum Bütirat	8,0	-0,298	5.000	4,58	21,25

pH'nın 8,0 olduğu koşullarda ise korozyon potansiyelinin organik madde ilavesiyle birlikte, genelde fazla değişmediği görülmektedir. Ayrıca, anodik akım ve katodik akım yoğunluklarında da dikkate değer oranlarda azalmayla karşılaşılmamıştır. Polarizasyon dirençlerinin ise sadece klorür içeren ortamlardaki polarizasyon direncine oranla daha düşük olduğu belirlenmiştir. Nötür veya yaklaşık nötür pH değerlerinde, korozyon tepkimesi sonucu oluşan korozyon ürünleri yüzeye çökelerek, koruyucu bir film tabakasının oluşmasına neden olmaktadır. Bu sayede arayüzeyde direncin arttığı görülür (Fonseca, 1992). Ortamda organik madde bulunması durumunda, metal yüzeyinde daha önceden oluşan direnç, organik madde

ve yüzey koruyucu oksit fazla etkileşip, film tabakasının kararlılığını azaltabilmektedir. Çalışma ortamlarında, klorür iyonu, çalışmada kullanılan dört farklı organik madde ve korozyon tepkimesi sonucu açığa çıkan ürünlerin (çözünürlüğü düşük olduğu için yüzeye, oksit tabakası oluşturmak üzere çökelen bileşikler ve diğer anyon ve katyonlar) derişimleri için, genel olarak korozyon akım yoğunluğunun düşük olmasından ötürü oldukça az miktarlarda oldukları söylenebilir (Kılınççeker, 1998). Ortamda aşırı miktarda katyon veya anyon birikimi olduğu taktirde korozyon tepkimesinin mekanizması göz önüne alınarak korozyon hızının, ortam parametreleriyle teorik olarak nasıl bir değişim göstereceği belirlenebilir. Çalışmada ise katodik reaksiyonu oksijen indirgenmesi üstlenmiştir ve genel olarak korozyon hızı difüzyon denetimlidir. Bu durumda çözelti fazında korozyon ürünü olarak OH^- grupları ve anodik çözünme sonucu Cu^+ ve Cu^{2+} katyonları bulunmaktadır (Desai, 1981). Tepkime sonucu oluşan korozyon ürünleri bir araya gelerek poröz yapılı bir oksit tabakası oluşturmaktadır. Çalışmada pH'ın 8,0 olduğu koşullarda, kullanılan organik bileşikler ise, karasız yapıdaki bu oksit filminin kısmen bozunmasına neden olmuştur. Bu yüzden arayüzeydeki polarizasyon direncinin düştüğü belirlenmiştir.

Organik maddelerin metal yüzeyi ile etkileşiminin ölçüsü olarak yaygın bir şekilde yüzey kaplanma kesirleri ve yüzde inhibisyon etkinlikleri kullanılmaktadır. Yapılan çalışma sonucunda elde edilen akım-potansiyel eğrilerinde Tafel bölgeleri belirlenmediği için, korozyon akımları bulunamamıştır. Bu yüzden polarizasyon direnci yöntemi kullanılarak belirlenen polarizasyon dirençlerinden yola çıkılarak yüzey kaplanma kesirleri ve yüzde inhibisyon etkinlikleri hesaplanmıştır. Uygulanan potansiyel aralığı sabit olduğu için, korozyon akımları ile kaplanma kesirleri arasındaki eşitlik yeniden düzenlenirse aşağıdaki bağıntı elde edilir:

$$\Theta = \frac{R_{P,inh} - R_{P,0}}{R_{P,inh}} \qquad (4.1.)$$

4.1 bağıntısı sayesinde elde edilen kaplanma kesirleri ve yüzde inhibisyon etkinlikleri Çizelge 4.3.'de verilmektedir. Çizelge 4.3.'e göre, polarizasyon dirençleri

aracılığı ile bulunan inhibisyon etkinlikleri dikkate alındığında, kullanılan organik maddeler arasında maltoz'un en etkin inhibisyonu sağladığı belirlenmiştir. Ancak, belirlenen inhibisyon etkinliklerinin bakır korozyonunu korumaya yetecek düzeyde olmadığı literatürde verilmektedir (Erbil, 1984). Elde edilen verilerden yola çıkılarak, kullanılan organik maddelerin, yeterli düzeyde metal yüzeyini kaplamadığı kanısına varılmaktadır.

Çizelge 4.3. Klorürlü ortamda, farklı pH (pH=4,0; 8,0) ve derişimlerdeki glikoz, maltoz, nişasta ve sodyum bütiratın yüzey kaplanma kesirleri ve inhibisyon etkinlikleri.

Ortam	pH	Θ	% E
% 3,5 NaCl + 500 ppm Glikoz	4,0	0,08	8
% 3,5 NaCl + 500 ppm Glikoz	8,0	-	-
% 3,5 NaCl + 1000 ppm Glikoz	4,0	0,18	18
% 3,5 NaCl + 1000 ppm Glikoz	8,0	-	-
% 3,5 NaCl + 2000 ppm Glikoz	4,0	0,18	18
% 3,5 NaCl +2000 ppm Glikoz	8,0	-	-
% 3,5 NaCl + 500 ppm Maltoz	4,0	0,27	27
% 3,5 NaCl + 500 ppm Maltoz	8,0	-	-
% 3,5 NaCl + 1000 ppm Maltoz	4,0	0,18	18
% 3,5 NaCl + 1000 ppm Maltoz	8,0	-	-
% 3,5 NaCl + 2000 ppm Maltoz	4,0	0,31	31
% 3,5 NaCl + 2000 ppm Maltoz	8,0	-	-
% 3,5 NaCl + 1000 ppm Nişasta	4,0	-	-
% 3,5 NaCl + 1000 ppm Nişasta	8,0	-	-
% 3,5 NaCl + 2000 ppm Nişasta	4,0	-	-
% 3,5 NaCl + 2000 ppm Nişasta	8,0	-	-
% 3,5 NaCl + 1000 ppm Sodyum Bütirat	4,0	-	-
% 3,5 NaCl + 1000 ppm Sodyum Bütirat	8,0	-	-
% 3,5 NaCl + 2000 ppm Sodyum Bütirat	4,0	0,08	8
% 3,5 NaCl + 2000 ppm Sodyum Bütirat	8,0	-	-

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bakır'ın, farklı derişimlerde glikoz, maltoz, nişasta ve sodyum bütirat içeren ortamlardaki elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Ayrıca, bakır'ın davranışlarına klorür iyonunun ve çözelti pH'ının etkileri belirlenmiştir. Deneysel veriler ışığında aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

1. Katodik olay her iki pH'da da (pH=4,0; 8,0) başlıca oksijenin ve yüzeyde çözünmeyen korozyon ürünlerinin indirgenmesidir. pH yükselmesiyle, sınır akımındaki azalma, olasılıkla Cu_2O ve $Cu(OH)_2$ bileşiklerinin yüzeyde koruyucu bir tabaka oluşturmasından kaynaklanmaktadır.

2. Farklı derişimlerdeki glikoz içeren klorürlü ortamlarda pH=4,0 koşullarında, bakır'ın korozyon hızında belirgin bir azalmanın meydana geldiği belirlenmiştir. AC impedans ölçümleriyle, bu koşullarda, glikoz'un bakır yüzeyine belirli miktarda adsorbe olduğu ve polarizasyon direncini arttırdığı görülmüştür. pH'nın 8,0 olduğu koşullarda ise glikoz için belirgin bir inhibisyon etkinliği belirlenememiştir.

3. pH=4,0 olduğu koşullarda, farklı derişimlerde maltoz içeren klorürlü ortamlarda, bakır'ın katodik akım yoğunluğu ve korozyon potansiyeli dolayında anodik akım yoğunluğu dikkate alındığında korozyon hızında önemli miktarda azalma belirlenmiştir. Ayrıca, pH'nın 4,0 olduğu koşullarda, bakır yüzeyinde meydana gelen polarizasyon direnci oldukça büyüktür. Glikoz'da olduğu gibi, maltoz da pH=8,0'de bakır için inhibisyona neden olamamaktadır.

4. Nişasta içeren klorürlü ortamlarda, polarizasyon direnci hem pH=4,0'da hem de pH=8,0'da artmıştır. Akım-potansiyel eğrilerinden, pH=4,0'da polarizasyon direncindeki artışla orantılı olarak, korozyon potansiyeli dolayında korozyon hızında belirgin bir azalmanın meydana geldiği anlaşılmaktadır. pH=8,0'da ise buna benzer bir davranışla karşılaşılmamıştır.

5. 1000 ppm sodyum bütirat içeren klorürlü ortamlardaki bakırın korozyon hızı ile 2000 ppm sodyum bütirat içeren ortamlardaki korozyon hızı karşılaştırıldığında, derişimin artmasına bağlı olarak polarizasyon direncinde oldukça

büyük bir artışla karşılaşılmaktadır. Bununla birlikte, her iki derişimde de sodyum bütirat bakır'ın korozyonunu azaltıcı yönde etki etmemektedir.

6. Çalışmada kullanılan organik maddelerin moleküler büyüklükleriyle doğru orantılı olarak, bakırın korozyon hızındaki azalış artmaktadır. Çizelge 4.3'de verilen sabit konsantrasyonlarda inhibisyon etkinlikleri karşılaştırıldığında, sodyum bütirat ve glikoz inhibisyon etkinliğine sahip değilken, maltoz ve nişasta ile inhibisyon etkinliği artmaktadır.

7. Genel olarak, glikoz, maltoz ve sodyum bütirat için, pH=4,0 olduğu koşullarda çözünen madde miktarı artışı ile orantılı olarak polarizasyon direnci de artmaktadır. pH=8,0 olduğu koşullarda ise, derişimin artışı polarizasyon direncinde belirgin bir artışa neden olmamaktadır. Bu üç maddenin dışında, nişasta pH=8,0 olduğu koşullarda inhibisyon etkinliği göstermektedir ve artan çözünen madde derişimi ile orantılı olarak inhibisyon etkinliği de artmaktadır.

Bakır'ın korozyonunu önlemede sabit sıcaklıkta glikoz, maltoz ve nişasta ile koruma uygulamalarının özellikle pH=4,0'de yapılması önerilirken, pH=8,0'de ise sadece nişasta uygun görülmektedir. Diğer taraftan, belirtilen sistemler için maltoz ve nişasta pH=4,0'deki koşullarda koruma sağlanmaktadır.

KAYNAKLAR

ABD EL-MAKSOUD, S. A., 2004, Some Phthalazin Derivatives as Non Toxic Corrosion Inhibitors for Copper in Sulphuric Acid. Electrochemica Acta. 49, 4205-4212.

AHMED, M. F., 1992. Benzenethiols as Inhibitors for The Corrosion of Copper. Journal of Applied Electrochemistry. Vol:22, No:4, 390-395.

BECCARIA, A. M., BERTOLOTTO, C., 1997. Inhibitory Action of 3-Trimethoxysilylpropanethiol-1 on Copper Corrosion in NaCl Solutions. Electrochemica Acta. 42, 1361-1371.

BENTISS, F., LAGRENEE, M., TRAISNEL, HORNEZ, J. C., 1999. Corrosion (NACE). 55, p. 968.

BLAJIEV, O., HUBIN, A., 2004. Inhibition of Copper Corrosion in Chloride Solutions by Amino-mercapto-thiadiazol and Methyl-mercapto-thiadiazol: an Impedance Spectroscopy and a Quantum-Chemical Investigation. Electrochemica Acta. 49, 2761-2770.

BLUSTEIN, G., ZINOLA, C.F., 2004. Inhibition of Steel Corrosion by Calcium Benzoate Adsorption in Nitrate Solutions: Theoretical and Experimental Approaches. Colloid and Interface Science. 278, 393-403

BOCKRIS, J. O'M., 1972. Modern Aspects of Electrochemistry, No. 7, Plenum, New York, 1972, p. 314.

BOCKRIS, J. O. M., AND REDDY, A. K. N., 1977. Modern Electrochemistry. Vol: 2, Plenum Press, New York.

CORDEIRO, G. G. O., BARCIA, O. E., MATOS, O. R., 1993. Copper Electrodissolution Mechanism in a 1M Sulphate Medium. Electrochemicia Acta. Vol:38, No:2/3, 319-324.

CROUSIER, J., PARDESSUS, L., CROUSIER, J. P., 1988. Voltammetry Study of Copper in Chloride Solution. Electrochemicia Acta. Vol:33, No:8, 1039-1042.

CRUNDWELL, F. K., 1991. The Anodic Dissolution of 90% Copper-10% Nicel Alloy in Hydrochloric Acid Solutions. Electrochemicia Acta. Vol:36, No:14, 2135-2141.

CRUNDWELL, F. K., 1992. The Anodic Dissolution of Copper in Hydrochloric Acid Solutions. Electrochemicia Acta. Vol:37, No:15, 2707-2714.

DANNY, K. Y., W., COLLER, B. A. W., MacFARLANE, D. R., 1993. A Kinetic Model for The Dissolution Mechanism of Copper in Acidic Sulphate Solutions. Electrochemicia Acta. Vol:38, No:14, 2121-2127.

DE CHIALVO, M. R., SALVAREZZA, R. C., VASQUEZ MOLL, D., ARVIA, A. J., 1985. Kinetic of Passivation and Pitting Corrosion of Polycrystalline Copper in Borat Buffer Solutions Containing Sodium Chloride. Electrochemicia Acta. Vol:30, No:11, 1501-1511.

DENIS, J., FILLIAUDEAU, F., PICARD, G.S., (1993), Investigation of The Electrochemical Oxidation of Copper in Molten NH_4HF_2-HF. Electrochemicia Acta. Vol:38, No:14, 1951-1955.

DESAI, M., PUNJANI, B. K., 1981. Corrosion Inhibitors. Sayfa: 248-249.

DESLOUIS, C., GABRIELLI, C., MUSIANI, M. M., TRIBOLLET, B., EQUEY, J. F., HAAS, O., 1988. Electrochemical Behaviour of Copper in Neutral Aerated Chloride Solution. I. Steady-state Investigation. Journal of Applied Electrochemistry. Vol:18, No:3, 374-383.

ERBİL, M., 1980. Demirin Korozyonu Üzerine Bazı İnhibitörlerin Etkilerinin Araştırılması, Ankara Ünivetsitesi, Tez, 117.

ERBİL, M., 1984. Korozyon İnhibitörleri. SEGEM Yayınları, Ankara.

ERBİL, M., 1987. Alternatif Akım (AC) İmpedansı Yöntemiyle Korozyon Hızının Belirlenmesi. Doğa, TU Kim. D.C. 11 S. 3.

ERBİL, 1980. Korozyon İnhibitörleri ve Etkinliklerinin Saptanması. Çukurova Üniversitesi Matbaası, Adana, 148s.

ERGUN, M., TURAN, A.Y., 1991. Pitting Potential and Protection Potential of Carbon Steel for Chloride ion and The Effectiveness of Different Inhibiting Anions. Corros. Sci. 32, 1137-1142.

FIGUEROA, M. G., DE MELE, M. F. L.,SALVAREZZA, R. C.,ARVIA, A. J., 1987. Electrochemical Behaviour of Copper in Potassium Thiocyanate Solutions. II.Analysis of Potentiostatic Current Transients. Electrochemicia Acta. Vol:32, No:2, 231-238.

FLIS, J., 1984. Effect of Heat Treatment and Carbon on Stress Corrosion Cracking of Iron and Mild Steel in Sodium Phosphate Solution. Corros.-NACE. 40, 232-239.

FONSATI, M., ZUCCHI, F., TRABANELLI, G., 1998. Study of Corrosion Inhibition of Copper in 0.1 M NaCl Using the EQCM Technique. Electrochimica Acta. 44, 311-322.

FONSEKA, I. T. E., CRISTINA, A., MARIN, S., SA, A. C., 1992. The Effect of SO_4^{2-} on the Electrochemical Behaviour of Cu in Neutral Medium. Electrochemicia Acta. Vol:37, No:13, 2541-2548.

FONTANA, M. G., GREENE, N. D., 1978. Corrosion Engineering. McGraw–Hill, New York chapter 6, pp. 200–202.

GOMEZ BECERRA, J., SALVAREZZA, R. C., ARVIA, A. J., 1988. The Influence of Slow $Cu(OH)_2$ Phase Formation on the Electrochemical Behaviour of Cupper in Alkaline Solutions. Electrochemicia Acta. Vol:33, No:5, 613-621.

GRAFF, M., BUKOWSKA, J., ZAWADA, K., 2003. Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) of 1-Hydroxybenzotriazole Adsorbed on a Copper Electrode Surface. Journal of Elektroanalytical Chemistry, 567, 297-303

GRANESE, S. L., ROSALES, B. M., OVIEDO, C., ZERBINO, J. O., 1992. The Inhibition Action of Heterocyclic Nitrogen Organic Compounds on Fe and Steel in HCl Media, Corrosion Science, 1439-1453.

HOAR, T. P., ROTHWELL, G. P., 1964. The Influence of Solution Flow on Anodic Polishing Copper in Aqueous o-Phosphoric Acid. Electrochimica Acta. 9, 135-150.

ITAGAKI, M., TAGAKI, M., WATANABE, K., 1996. Study of Dissolution Mechanisms of Copper in Perchloric Acid Solution Containing NaCl by Channel Flow Double Electrode and Electrochemical Quartz Crystal Microbalance. Corrosion Science. 38 p. 601.

KABASAKALOĞLU, M., 1991. Klorürlü Ortamda Bakırın Elektrokimyasal Davranşı. Korozyon. Vol:3, No:2, 43-49.

KABASAKALOĞLU, M., 1991. Klorürlü Ortamda Pirincin Korozyonu. Korozyon. Vol:3, No:1, 23-28.

KAESCHE, H.,1986. Metallic Corrosion, National Association of Corrosion Engineers, Houston, p.16.

KILINÇÇEKER, G., 1991. Demir'in Yapay Deniz Suyu İçindeki Korozyonu Üzerine Siyanür ve Fosfat İyonlarının Etkileri. Ç.Ü.Yüksek Lisans Tezi, 119s.

KILINÇÇEKER, G., YAZICI, B., ERBİL, M., 1999. Bazı Teknik Metallerin Sulu Çözeltilerdeki Korozyon Davranışları Üzerine Fosfat İyonlarının Etkileri, Korozyon,Vol.10(1-3), pp. 19-27.

KILINÇÇEKER, G., YAZICI, B., ERBİL, M., GALİP, H.,1999. The Effect of Phosphate Ions on the Corrosion of Iron in Sulphate Solution. Türk J. Chem., Vol.23, pp. 41-50.

KILINÇÇEKER, G., YAZICI, B., YILMAZ, A.B., ERBİL, M., 2002. Effect of Phosphate Ions on Electrochemical Behaviour in Sulphate Solutions, British Corrosion Journal, Vol. 37, No. 1, 23.

KILINÇÇEKER, G., DEHRİ, İ., ERBİL, M., 2003. Sulu Ortamlarda Bakır'ın Elektrokimyasal Davranışlarına Klorür, Sülfat, Asetat ve Fosfat İyonlarının Etkileri, IV. Elektrokimya Günleri, 193s.

KIM, H., JANG, J., 1998. Effect of Copolymer Composition in Vinyl Silane Modified Polyvinylimidazole on Copper Corrosion Protection at Elevated Temperature. Polymer. Vol. 39 No. 17, 4065-4074.

LALITHA, A., RAMESH, S., RAJESWARI, S., 2005, Surface Protection of Copper

in Acid Medium by Azoles and Surfactants, Elektrochimica Acta.

LAZ, M. M., SOUTO, R. M.,GONZALEZ, S., SALVAREZZA, R. C., ARVIA, A. J., 1992. The Formation of Anodic Layers on Annealed Copper Surfaces in Phosphate Containing Solutions at Different pH. Electrochemicia Acta. Vol:37, No:4, 655-663.

LEE, H. P., NOBE, K., 1986. J. Electrochem. Soc. 133, p. 2035.

L'HOSTIS, V., DAGBERT, C., FERON, D., 2003. Electrochemical Behavior of Metallic Materials Used in Seawater—Interactions Between Glucose Oxidase and Passive Layers. Electrochimica. Acta. 48, 1451-1458.

LINSEN, B.G., 1970. Physical and Chemical Aspects of Adsorbent and Catalysts, Academic Press, London.

EL MILIGY, A.A., LORENZ, W.J., 1974. Electrochemical Behaviour of Iron in Alkaline Sulphate Solutions. J. Appl. Electrochem. 4, p. 337.

MARAHUSIN, L., KOKOT, S., SCHWEINSBERG, D. P., 1993. The Elektrogenaration of Oxygen at Copper and Iron Electrodes and Its Interaction with Cotton Fabric. Corrosion Science. Vol:34, No:6, 1007-1016.

MARTINEZ, S., STAGLJAR, I., 2003. Correlation Between the Molecular Structure and the Corrosion İnhibition Efficiency of Chestnut Tannin in Acidic Solutions. Journal of Molecular Structure (Theochem). 640, 167-174

MATOS, J. B., PEREIRA, L. P. AGOSTINHO, S. M. L., BARCIA, O. E., CORDERIO, G. G. O., D'ELIA, E., 2004. Effect of Cysteine on the Anodic Dissolution of Copper in Sulfuric Acid Medium. Journal of Electroanalytical Chemistry. 570, 91-94.

MOORE, W. J., 1972, Physical Chemistry, Prentice Hall, Inc. New Jersey.

MOREIRA, A. H., BENEDETTI, A. V.,CABOT, P. L.,SUMODJO, P. T. A., 1993. Electrochemical Behaviour of Copper in Concentrated Sulfuric Acid Solutions. Electrochemicia Acta. Vol:38, No:7, 981-987.

NATHAN, C. C., 1981. Corrosion Inhibitörs, Sayfa: 44-46.

OTMACIC, H., STUPNISEC-LISAC, E., 2003. Copper Corrosion Inhibitors in Near Neutral Media. 48, 985-991.

PEREZ SANCHEZ, M., BARRERA, M.,GONZALEZ, S.,SOUTO, R. M., SALVAREZZA, R. C.,ARVIA, A. J., 1990. Electrochemical Behaviour of Copper in Aqueous Moderate Alkaline Media, Containing Sodium Carbonate and Bicarbonate, and Sodium Perchlorate. Electrochemicia Acta. Vol:35, No:9, 1337-1343.

POURBAIX, M., 1966. Atlas of Elelctrochemical Aqueous Solutions, Oxford, Pergamon Pres.

QURAISHI, M. A., RAWAT, J., AJMAL, M., 1998. Corrosion (NACE) 54, p. 996.

RAMESH, S., RAJESWARI, S., MARUTHAMUTHU, S., 2004. Corrosion Inhibition of Copper by New Triazole Phosphonate Derivatives. Applied Surface Science. 229, 214-225

REBAK, R. B., VE ARK., 1991. Stress Corrosion Cracking of α-Brass in Phosphate, Triphosphate and Pyrophosphate. Corrosion Science. Vol:29, No:8, 1003-1018.

ROCCA, E., BERTNARD, G., RAPİN, C., LABRUNE, J. C., 2001. Inhibition of Copper Aqueous Corrosion by Non-toxic Linear Sodium Heptanoate: Mechanism and ECAFM Study. Journaal of Electroanalytical Chemistry. 503, 133-140.

ROZENFELD, I. L., AND HARDIN, R., 1981. Corrosion Inhibitors. Mc Graw-Hill, New York.

SALEH, R. M., İSMAİL, A. A., AND EL HOSARY, A. A., 1982. Corrosion Inhibition by Naturally Occuring Substances. Corros. J. Vol: 17, No: 3, 131-135.

SCENDO, M., 2005. Corrosion Inhibition of Copper by Potassium Ethyl Xanthate in Acidic Chloride Solutions. Corrosion Science.

SONEYIK, V. L., JENKINS, D., 1980. Water Chemistry, New York. 463.

SOUTO, R. M., PEREZ SANCHEZ, M., BARRERA, M., GONZALEZ, S., SALVAREZZA, C., ARVIA, A. J., 1992. The Kinetics of Pitting Corrosion Copper in Alkaline Solutions Containing Sodium Perchlorate. Electrochemicia Acta. Vol:37, No:8, 1437-1443.

STUPNISEK-LISAC, E., GAZIVODA, A., MADZARAC, M., 2002. Evaluation of Non-toxic Corrosion Inhibitors for Copper in Sulphuric Acid. Electrochemicia Acta. 47, 4189-4194.

SUTTER, E. M. M., FIAUD, C.,LINCOT, D., 1993. Electrochemical and Photoelectrochemical Characterization of Naturally Grown Oxide Layers on Copper in Sodium Acetate Solutions with and without Benzotriazole. Electrochemicia Acta. Vol:38, No:10, 1471-1479.

UHLING, H. H., 1967. Corrosion and Corrosion Control, John Wiley Sons Inc., New York.

VASQUEZ MOLL, D., DE CHIALVO, M. R. G.,SALVAREZZA, R. C., ARVIA, A. J., 1985. Corrosion and Passivty of Copper in Solutions Containing Sodium Sulphide. Analysis of Potentiostatic Current Transients. Electrochemicia Acta. Vol:30, No:8, 1011-1016.

VETER, K. J., 1967. Electrochemical Kinetics. Academic Press, New York.

VILLAMIL, R. F. V., CORIO, P., RUBIM, J. C., AGOSTINHO, S. M. L., 1999. Effect of Sodium Dodecylsulfate on Copper Corrosion in Sulfuric Acid Media in the Absence and Presence of Benzotriazole. 472, 112-119.

YAZICI, B., VE ERBİL, M., 1991. The Corrosion of Iron in Sulphur Polluted Synthetic Seawater. Chimica Acta Turcica. 19, 207-217.

YAZICI, B., VE ERBİL, M., 1990. Isıtma -Soğutma Sistemlerinde Korozyon. Korozyon. 2, 53-58.

YAZICI, B., ERBİL, M., DEHRİ, İ., TATLI, G., GALİP, H., 1996. The Effect of Acetate Ion on the Corrosion of Iron in Weakly Alkaline Solutions. Chimica Acta Turcica. 24, 129-138.

YOUDA, R., HIROSHI NISHIHARA, H., ARAMAKI, K., 1990. SERS and Impedance Study of The Equlibrium Between Complex Formation and Adsorption of Benzotriazole and 4-Hydroxybonzotriazole on a Copper Electrode in Sulphate Solutions. Electrochemicia Acta. Vol:35, No:6, 1011-1017.

ZHANG, D., GAO, L., ZHOU, G., 2004. Inhibition of Copper Corrosion in Aerated Hydrochloric Acid Solution by Heterocyclic Compounds Containing a Mercapto Group. Corrosion Science. Volume 46, Issue 12, 3031-3040.

ZUCCHI, F., AND TRABENELLI, G., 1971. Anodic Behaviour of Fe in Phosphate Solutions. Corros. Sci. 11, 141-151. Applied Surface Science. 225, 287-293.

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Adana'da doğdum. 2002 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü lisans eğitimini, 2003 yılında ise Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Öğretmenliği Tezsiz Yüksek Lisans eğitimini tamamladım.