

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Emine ALET

**4- PİPERİDİN KARBOKSİLİKASİTİN ASİDİK ORTAMDA BAKIRIN
KOROZYON DAVRANIŞLARINA ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2012

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**4- PİPERİDİN KARBOKSİLİKASİTİN ASİDİK ORTAMDA BAKIRIN
KOROZYON DAVRANIŞLARINA ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

Emine ALET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

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

.....
Doç. Dr. Gülfeza KARDAŞ
DANIŞMAN

.....
Prof Dr. Birgül YAZICI
ÜYE

.....
Doç Dr. Muzaffer ÖZCAN
ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No:

Prof. Dr. İlhami YEĞİNGİL
Enstitü Müdürü

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

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

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**4- PİPERİDİN KARBOKSİLİKASİTİN ASİDİK ORTAMDA BAKIRIN
KOROZYON DAVRANIŞLARINA ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

Emine ALET

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Danışman : Doç. Dr. Gülfeza KARDAŞ
Yıl: 2012, Sayfa: 63
Jüri : Doç. Dr. Gülfeza KARDAŞ
: Prof. Dr. Birgül YAZICI
: Doç. Dr. Muzaffer ÖZCAN

Bu çalışmada, 4- Piperridin Karboksilikasitin bakırın korozyonuna inhibisyon etkisi 0,5M H₂SO₄ çözeltisinde potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi kullanılarak araştırılmıştır. 4- Piperridin Karboksilikasitin farklı derişimlerde akım-potansiyel eğrileri ve Nyquist eğrileri elde edilmiştir. 4- Piperridin Karboksilikasit içeren ve içermeyen 0,5 M H₂SO₄ çözeltilerinde bakır elektrotun 1 saat süre sonunda taramalı elektron mikroskopu(SEM) ile yüzey görüntüleri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlardan 4- Piperridin Karboksilikasit 0,5M H₂SO₄ çözeltisinde bakırın korozyonunu engellemektedir. Bu koşullardaki inhibisyon etkisi inhibitor derişiminin artmasıyla arttığı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Korozyon, inhibitör, 4-Piperridin Karboksilikasit, EIS.

ABSTRACT

MSc THESIS

THE INHIBITION EFFECT OF 4- PIPERIDINECARBOXYLICACID ON THE CORROSION PERFORMANCE OF COPPER IN H₂SO₄ SOLUTION

Emine ALET

**ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ
Year: 2012, Pages: 63

Jury : Assoc. Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ
: Prof. Dr. Birgül YAZICI
: Assoc. Prof. Dr. Muzaffer ÖZCAN

In this study, the inhibition effect of 4- Piperridinecarboxylicacid on the corrosion performance of copper has been investigated in 0,5M H₂SO₄ solution using potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy(EIS). Current-potential curve and Nyquist diagrams were obtained in different concentrations of 4- Piperridinecarboxylicacid. The surface morphology of copper after their exposure to 0,5 M H₂SO₄ solution with and without of 4- Piperridinecarboxylicacid with one-hour immersion time was examined by scanning electron microscopy (SEM). The obtained results show that, 4- Piperridinecarboxylicacid inhibits corrosion of copper in 0,5M H₂SO₄ solution. This inhibition effect more pronounces with increasing inhibitor concentration at these conditions.

Key Words: Corrosion, inhibitor, 4- Piperridinecarboxylicacid, EIS.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitimim boyunca bana yol gösteren, araştırmamın gerçekleştirilmesi ve değerlendirilmesi sırasında yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Sayın Doç. Dr. Gülfeza KARDAŞ'a sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında yakın ilgi ve desteğini gördüğüm ve bütün çalışmam süresince bilgilerinden istifade ettiğim hocalarım, Sayın Prof. Dr. Birgül YAZICI ve Sayın Prof Dr. Mehmet ERBİL'e teşekkür ederim.

Çalışmalarımda ilgi ve yardımları ile bana destek olan Ar. Gör. Başak DOĞRU MERT, Ar. Gör. Gökmen SIĞIRCIK, Dr. Ali DÖNER ile laboratuvar arkadaşlarıma ve kimya bölümü öğretim üyelerine desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Çalışmamın her aşamasında beni destekleyen, her türlü yardımlarını benden esirgemeyen sevgili eşim Nihat ALET'e ve aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ	VIII
SİMGELER VE KISALTMALAR	X
1. GİRİŞ	1
1.1. Korozyon	1
1.2. Korozyonu Önleme Yöntemleri	1
1.2.1. Malzeme Seçimi	2
1.2.2. Dolayın Değiştirilmesi.....	3
1.2.3. Dizayn.....	3
1.2.4. Organik ve İnorganik Kaplamalar	4
1.2.5. Anodik Koruma.....	4
1.2.6. Katodik Koruma	5
1.2.7. İnhibitörlerle Koruma	8
1.2.7.1. Anodik İnhibitörler	9
1.2.7.2. Katodik İnhibitörler	10
1.2.7.3. Karma İnhibitörler	11
1.2.7.4. Korozi İnhibitörler.....	11
1.2.7.5. Buhar Fazı İnhibitörleri.....	12
1.2.7.6. Yağda Çözünen İnhibitörler	12
1.2.7.7. Adsorpsiyon İnhibitörleri	13
1.3. İnhibitör Etkinliğinin Saptanması	15
1.4. İnhibitör Uygulamalarında Göz Önünde Bulundurulması Gereken İlkeler	16
1.5. İnhibitör Uygulamalarının Test Edilmesinde Elektrokimyasal Metotların Kullanımı.....	16

1.5.1. Tafel Eğrilerinin Korozyon Potansiyeline Ekstrapolasyonu	
Yöntemi	17
1.5.2. Lineer Polarizasyon Direnci	19
1.5.3. A.C.İmpedans Yöntemi	22
1.6. Bakır-Su Sistemi için 25 °C de Potansiyel–pH Denge Diyagramı	24
1.6.1. İki Çözünmüş Madde	24
1.6.2. İki Katı Madde	24
1.6.3. Bir Katı Madde ve Bir Çözünmüş Madde	24
1.7. Çalışmamızda Kullanacağımız İnhibitör.....	26
1.8. Çalışmanın Amacı.....	26
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	27
3. MATERYAL VE METOD	35
3.1. Materyal.....	35
3.2. Metod	35
3.2.1. Elektrotların Hazırlanması.....	35
3.2.2. Elektrokimyasal Ölçümler	36
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	37
4.1. Bakırın 0,5 M H ₂ SO ₄ Çözeltisi İçerisinde Elektrokimyasal Davranışı.....	37
4.2. 4-Piperidin Karboksilikasit + 0,5 M H ₂ SO ₄ Çözeltisi İçerisinde	
Bakırın Elektrokimyasal Davranışı	39
4.2.1. Akım-Potansiyel Eğrileri.....	39
4.2.2. A.C İmpedans Eğrileri.....	48
4.3. SEM Görüntüleri.....	54
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	57
KAYNAKLAR.....	59
ÖZGEÇMİŞ	63

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 4.1. 0,5M H_2SO_4 içerisinde farklı derişimlerde 4-Piperidin karboksilikasit içeren ortamlarda bakır elektrotun korozyon potansiyelleri (E_{kor}) ve oksijen difüzyon sınır akımı (i_{O_2}, dif) değerleri.	48
Çizelge 4.2. 0,5 M H_2SO_4 içerisinde inhibitörlü(4-Piperidin karboksilikasit) ve inhibitörsüz ortamlarda Nyquist eğrilerinden elde edilen çözelti dirençleri, polarizasyon dirençleri ve yüzde etkinlik değerleri(%İE)	52

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1. Pasifleşen bir metalin E-logi eğrisi	5
Şekil 1.2. Korozyon sistemini gösteren Evans diyagramı.....	6
Şekil 1.3. Kurban anot ile katodik korumanın şematik gösterilişi.....	7
Şekil 1.4. Korozyon inhibitörlerinin etkileri	9
Şekil 1.5. Korozyon akımının, i_{kor} belirlenmesi için anodik ya da katodik Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline, Ekor, ekstrapolasyonu.	18
Şekil 1.6. Polarizasyon direncini belirlemek üzere çizilen bir akım-potansiyel eğrisi	20
Şekil 1.7. Polarizasyon direnci ölçme devresi.....	21
Şekil 1.8. İmpedans eğrilerinin şematik yaklaşımı	23
Şekil 1.9. 25 °C de bakır-su sistemi için potansiyel-pH denge diyagramı	25
Şekil 4.1. 0,5M H ₂ SO ₄ içerisinde bakır elektrotun yarı logaritmik (a)katodik ve (b) anodik akım potansiyel eğrileri	38
Şekil 4.2. 0,5 M H ₂ SO ₄ içerisinde bakır elektrotun açık devre potansiyelinde Nyquist eğrisi.....	39
Şekil 4.3. 0,5M H ₂ SO ₄ içerisinde, 5,0x10 ⁻⁴ M 4-Piperidin karboksilikasit bulunan çözeltideki bakır elektrotun yarı logaritmik a) katodik ve b) anodik akım potansiyel eğrileri, inhibitörlü (▪), inhibitörsüz (□).....	41
Şekil 4.4. 0,5M H ₂ SO ₄ içerisinde, 1,0x10 ⁻³ M 4-Piperidin karboksilikasit bulunan çözeltideki bakır elektrotun yarı logaritmik katodik(a) ve anodik(b) akım potansiyel eğrileri, inhibitörlü (▪), inhibitörsüz (□).....	43
Şekil 4.5. 0,5M H ₂ SO ₄ içerisinde, 5,0x10 ⁻³ M 4-Piperidin karboksilikasit bulunan çözeltideki bakır elektrotun yarı logaritmik katodik(a) ve anodik(b) akım potansiyel eğrileri, inhibitörlü (▪), inhibitörsüz (□)....	45
Şekil 4.6. 0,5M H ₂ SO ₄ içerisinde, 1,0x10 ⁻² M 4-Piperidin karboksilikasit bulunan çözeltideki bakır elektrotun yarı logaritmik katodik(a) ve anodik(b) akım potansiyel eğrileri, inhibitörlü (▪), inhibitörsüz (□).....	47

Şekil 4.7. 0,5 M H_2SO_4 + $5,0 \times 10^{-4}$ M 4-Piperidin karboksilikasit içerisinde bakır için açık devre potansiyelinde Nyquist eğrisi, inhibitörsüz ($\square$), inhibitörlü ($\blacksquare$).....	49
Şekil 4.8. 0,5 M H_2SO_4 + $1,0 \times 10^{-3}$ M 4-Piperidin karboksilikasit içerisinde bakır için açık devre potansiyelinde Nyquist eğrisi, inhibitörsüz($\square$), inhibitörlü ($\blacksquare$).....	50
Şekil 4.9. 0,5 M H_2SO_4 + $5,0 \times 10^{-3}$ M 4-Piperidin karboksilikasit içerisinde bakır için açık devre potansiyelinde Nyquist eğrisi, inhibitörsüz ($\square$), inhibitörlü ($\blacksquare$).....	51
Şekil 4.10. 0,5 M H_2SO_4 + $1,0 \times 10^{-2}$ M 4-Piperidin karboksilikasit içerisinde bakır için açık devre potansiyelinde Nyquist eğrisi, inhibitörsüz ($\square$), inhibitörlü ($\blacksquare$).....	52
Şekil 4.11. Bakır elektrodun (a) 0,5 M H_2SO_4 (b), 0,5 M H_2SO_4 + $5,0 \times 10^{-4}$ M 4-Piperidin karboksilikasit (c) 0,5 M H_2SO_4 + $1,0 \times 10^{-3}$ M 4-Piperidin karboksilikasit (d) 0,5 M H_2SO_4 + $5,0 \times 10^{-3}$ M 4-Piperidin karboksilikasit (e) 0,5 M H_2SO_4 + $1,0 \times 10^{-2}$ M 4-Piperidin karboksilikasit çözeltilerinde 1 saat bekletildikten sonra çekilen SEM görüntüleri.....	55

SİMGELER VE KISALTMALAR

E _{kor}	: Korozyon potansiyeli (V)
E	: Elektrot Potansiyeli
%IE	: % İnhibisyon Etkinliği
F	: Faraday sabiti (96500 C mol ⁻¹)
i _{diff}	: Diffüzyon Akım Yoğunluğu (A cm ⁻²)
H ₂ SO ₄	: Sülfürikasit
Z	: Toplam İmpedans
Z'	: Gerçek impedans
Z''	: Sanal İmpedans
EIS	: Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi
R _p	: Polarizasyon direnci (Ω)
R _s	: Çözelti Direnci (Ω)
R _t	: Yük Transfer direnci
R _d	: Difüz Tabaka Direnci

1. GİRİŞ

1.1. Korozyon

Metal ve alaşımların bulundukları ortam ile etkileşerek oluşan istenmeyen reaksiyonlardır. Bu olay genel korozyon tanımı olarak verilebilir. Korozyon çok farklı biçimlerde de tanımlanabilir (Üneri, 1998):

1. Genel olarak maddelerin, özel olarak metal ve alaşımların çevrenin çeşitli etkileriyle kimyasal ve elektrokimyasal değişme ya da fiziksel çözünme sonucu aşınması,
2. Bir maddenin dolaylı ile verdiği tepkimelerle bozuma ya da parçalanması,
3. Doğrudan mekanik olmayan etkenlerle maddenin parçalanması.

Teknikte kullanılan metallerin çoğu oksijen, su, sülfürlü bileşikler gibi birçok maddelere karşı büyük ilgi gösterirler. Bu gibi maddelerle tepkime vererek metalik doğalarını değiştirirler. Söz konusu değişim, termodinamik olarak en kararlı bileşiklerine dönüşme eğilimlerinden kaynaklanır. Bilindiği gibi metaller doğada oksitleri, sülfürleri vb. gibi değişik bileşikleri halinde bulunurlar. Doğadaki bileşikleri en kararlı olanlarıdır. Metal haline getirilirlerken uygulanan metalurjik işlemlerle doğaları değiştirilmiştir. Enerji kapasiteleri artırılmış, entropileri küçültülmüş ve bu şekilde metalik yapıyı sağlamak üzere enerji sarf edilmiştir. Korozyonda ortam olarak adlandırılan metal çevresi çoğunlukla bir elektrolit çözeltisidir. Korozyon elektrolitler içinde yürüyen elektrokimyasal olaylardır. Elektrokimyasal reaksiyonun hızı anodik ve katodik yarı reaksiyonlar tarafından birlikte denetlenir (Erbil, 1987).

1.2. Korozyonu Önleme Yöntemleri

Korozyonla ömrü kısalmış metalik yapıtların değiştirilmesi ve metallerin korozyon ürünleri halinde doğaya terk edilmesi sonucu boşa giden harcamalar, üretim giderlerini artırmaktadır. Bu tür giderler gelişmiş sanayi ülkelerince belirlenmiş ve çok büyük rakamlara ulaştığı görülmüştür. Her yönüyle büyük sorun

yaratan korozyonu önleme çalışmaları özellikle gelişmiş sanayi ülkelerinde son yıllarda büyük önem kazanmıştır. Ülkemizde de gittikçe önem kazanmaktadır (Üneri, 1998). Günümüzde korozyonu önlemek için birçok yöntem kullanılmaktadır. Korozyonu önleme yöntemlerinden bazıları şunlardır:

1. Malzeme seçimi
2. Dolayın değiştirilmesi
3. Dizayn
4. Organik ve inorganik kaplamalar
5. Anodik koruma
6. Katodik koruma
7. İnhibitörlerle koruma

1.2.1. Malzeme Seçimi

Bir yapı malzemesinin seçimi korozyonu da içine alan çeşitli etkenlere bağlıdır. Bugün modern endüstride kullanılan çok çeşitli yapı gereçleri vardır: metaller ve alaşımlar, plastikler, kauçuk, seramikler, odun, cam v.b. Bir dizayn mühendisinin bir uygulamada uygun yapı malzemesini seçmesi çok önemlidir. Özel bir amaç için yapı malzemesi seçiminde genel bir kural verilemez, akla uygun karar çeşitli malzemelerin konuyla ilgili özellikleri göz önüne alınarak üretim kolaylığı, sağlanabilme, bağlı maliyet gibi etkenler düşünülerek verilir. Çoğu kez son kararı özelliklerden çok ekonomi belirler. Bir yapı gerecinin seçimini etkileyen başlıca etkenler; korozyon direnci, maliyet, sağlanabilirlik, dayanç, üretilebilirlik, görünüş şeklinde sıralayabiliriz.

Eğer metal söz konusu ise metalin mekanik, fiziksel ve kimyasal özellikleri düşünülmelidir. Mekanik, fiziksel ve kimyasal özelliklerin bağlı önemi metalin kullanılacağı yere bağlıdır.

1.2.2. Dolayın Değiştirilmesi

Ortamın değiştirilmesi korozyonun azalmasını sağlar. Bu değiştirilmeler çoğu kez şöyledir:

1. Sıcaklığın değiştirilmesi
2. Hızın azaltılması
3. Oksijenin ya da yükseltgeyicilerin uzaklaştırılması
4. Derişimin değiştirilmesi

Birçok durumlarda bu değiştirmeler korozyonu önemli derecede düşürür, ama değişmeler büyük bir özenle yapılmalıdır (Üneri, 1998).

1.2.3. Dizayn

Korozyonun önlenmesi için malzeme dizaynında ekonomik faktörler önemli rol oynar. En uygun olarak tasarlanan dizayn için yapılan harcama önlenecek korozyonla geri kazanılamıyorsa gereksizdir. En uygun dizayn daima en ekonomik olanıdır. Sağlıkla ilgili madde ya da malzeme üretimi yapan sistemler için ekonomikliği ikinci planda düşünülmelidir.

- ü Malzemenin dizaynı tasarlanırken;
- ü Sistemin ne amaçla kullanılacağı
- ü Ömrünün ne olacağı
- ü Amaca uygunluğu
- ü Korozyon bakımından tolere edilebilirliği
- ü Çevrenin korozifliği
- ü Hangi tür korozyonun beklendiği
- ü Coğrafik durum
- ü Atmosferik koşullar

ü Sistemin içinde bulunduracağı kimyasal maddelerin türü v.b. de dikkate alınması gereken faktörlerdir (Erbil, 1985).

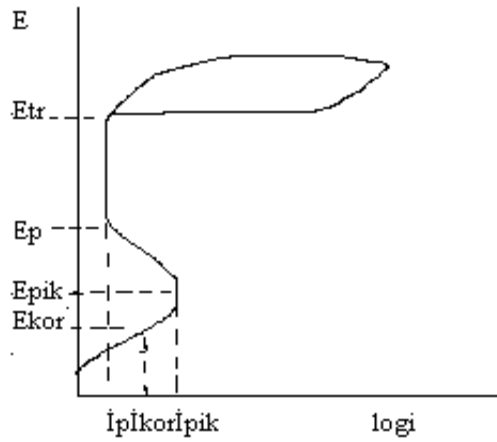
1.2.4. Organik ve İnorganik Kaplamalar

Metal yüzeyini kaplayarak iletken ortamla bağlantısını kesmek, korozyondan koruma uygulamalarının en yaygın olanlarından biridir. Bu olay, organik ya da inorganik kökenli değişik madde ya da malzemelerle sağlanabilir. Koruyuculuğu yüzeyi örten tabakanın porözitesine bağlıdır. Genelde porözitesi azaldığı ölçüde koruyuculuğu artar. Kaplamalar organik boyalarla veya metalik boyalarla yapılabilir. Kaplamanın iyi yapılabilmesi için kaplanacak metalin yüzeyinin temiz ve kuru olması gerekmektedir. Kaplama iyi yapılmazsa, kaplanmamış yüzeylerde korozyon daha hızlanır ve kaplanmamış halinden daha hızlı korozyon devam eder.

1.2.5. Anodik Koruma

Elektrokimyasal ya da aktif koruma yöntemlerinden biri olan anodik koruma katodik korumaya kıyasla daha yenidir. İlk kez 1954 de Edelineau tarafından önerilmiştir. Anodik koruma tekniği, elektrot kinetiği ilkeleri kullanılarak geliştirilmiştir ve elektrokimyasal kinetik kuramları ve akım potansiyel eğrileri verilmeksizin bu tekniği açıklamak çok güçtür (Üneri, 1998).

Anodik koruma pasifleşebilen metal ya da alaşımlara uygulanır. Bu yöntemin uygulanabilmesi metalin pasifleşebilmesi ile bağlantılıdır. Korozyon potansiyeli ya da karma potansiyel anodik akım potansiyel eğrisinin pasiflik bölgesine rastlıyorsa metal kendiliğinden pasifleşir. Durumu kısa olarak özetleyebilmek için Şekil 1.1’de verilen Evans diyagramını ele alalım.



Şekil 1.1. Pasifleşen bir metalin E-logi eğrisi (Erbil, 1985)

Şekil 1.1’de görüldüğü gibi korozyon potansiyelinden itibaren, ortama eklenen anodik inhibitör etkisiyle potansiyel yükselerek E_{pik} azalır. Akımın maksimum değeri i_{pik} olup, bu noktadan sonra metal yüzeyi örtülerek akım i_p (pasiflik akımı) büyüklüğüne ulaşır. Metalin potansiyeli E_p - E_{tr} arasında kaldığı ya da ortama eklenen anodik inhibitörlerle potansiyel bu aralıkta tutulduğu sürece korozyon akımının büyüklüğü pasiflik akımının büyüklüğündedir. Bu şekilde önleme ‘pasif anodik koruma’ olarak adlandırılır. Potansiyeli E_{kor} - E_{pik} arasında tutucak inhibitör miktarı, hiç inhibitör kullanılmamasından daha tehlikelidir. Dışarıdan potansiyel uygulayarak potansiyostat yardımıyla potansiyeli E_p - E_{tr} arasında tutmaya ‘aktif anodik koruma’ denir.

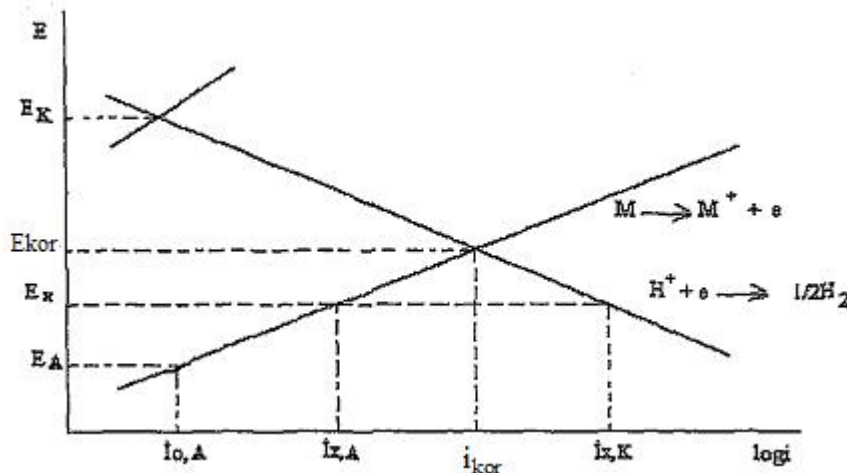
1.2.6. Katodik Koruma

Katodik koruma henüz elektrokimya bilimi gelişmeden önce ilk kez Humphry Davy tarafından 1824’de bulunmuş ve gemi teknelerinin çinko anotlarla korunmasına uygulanmıştır.

Katodik korumanın temel ilkeleri elektrokimyasal korozyon ilkelerine dayanmaktadır. Metallerin korozyona karşı katodik olarak korunmaları, korozyon potansiyellerinden daha negatif bir potansiyelde tutulmaları ile sağlanır. Korozyonun önlenmesi anodik akımın yok edilmesi ya da en aza indirilmesiyle olanaklıdır.

Korozyon potansiyelinden daha negatif potansiyellerde anodik akım, normal korozyon akımından daima daha küçüktür.

Katodik korumada temel ilkelere uyulmaması halinde tehlikeli sonuçların doğması olasıdır. Hatalı bir uygulama sonuçta yapıyı korozyondan koruma yerine, yapının bazı bölgelerini anot haline getirerek şiddetle korozyona uğramasına neden olabilir. Bu korumayı Şekil1.2’ de verilen Evans diyagramı ile açıklayacak olursak:



Şekil1.2. Korozyon sistemini gösteren Evans diyagramı

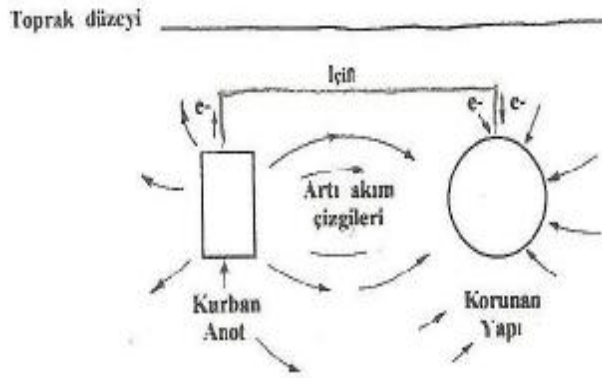
Şekil1.2’ de gösterilen diyagrama göre korozyona uğrayan M metali $M \rightleftharpoons M^+ + e^-$ tepkimesine göre çözünürken, katotta H^+ iyonlarının indirgendiği varsayılmıştır. E_k katodik tepkimenin, E_A ‘da anodik tepkimenin denge potansiyelidir. E_{kor} korozyon potansiyeli olup, bu potansiyelde metalin korozyon hızı i_{kor} ‘dur.

Korozyon potansiyeli olarak tanımlanan ve sistemin karma potansiyelini temsil eden E_{kor} değeri bir dış etki ile aşağı doğru çekilirse, metalin çözünme hızı da küçülür. Örneğin E_{kor} değeri E_X ‘e getirildiğinde, metalin çözünme hızı da $i_{X,A}$ olup bu potansiyelde katodik tepkime hızı $i_{X,K}$ büyüklüğündedir. $i_{X,A}$ ve $i_{X,K}$ arasındaki fark bir dış kaynaktan sağlanır. Metallerin korozyona karşı katodik olarak korunmalarını sağlamak üzere uygulanan ‘Katodik koruma potansiyeli’ iki yoldan sağlanır:

1. Bir dış enerji kaynağından potansiyel uygulaması: Bu amaçla bir elektroliz devresi kurulur. Devrede, korunacak metal katot olacak şekilde bağlantı yapılır. Anot

olarak dayanıklı bir metal ya da alaşım seçilir. Değişken direnç aracılığı ile belirli bir miktar akım uygulanarak potansiyelin koruma potansiyeline gelmesi sağlanır ve potansiyelin orada kalması sağlanır. Bu yolla uygulama oldukça kolay ve ekonomiktir. Aynı uygulama, benzer bir devre ve bir potansiyostat aracılığı ile koruma potansiyelinin doğrudan uygulanması ile de sağlanabilir(Erbil, 1985).

2. Kurban anot kullanılması yardımıyla: Bu yolla katodik koruma uygulamalarında bir dış enerji kaynağı kullanılmaz.



Şekil 1.3. Kurban anot ile katodik korumanın şematik gösterilişi (Üneri, 1998)

Şekil 1.3’de kurban anot ya da galvanik anot ile katodik koruma şematik olarak gösterilmiştir. Bir elektrolit çözeltisi içinde birbirlerine benzemeyen iki metal elektriksel olarak bağlanırsa, bu metallerin elektrokimyasal potansiyellerinin farklılığı nedeniyle, iki metal arasında akım geçtiği bir voltametrede gözlenebilir. Elektropozitif potansiyeli daha büyük olan metal(soy) katot olur ve korozyondan korunur ve daha elektronegatif metal anot olur. İki metal arasından geçen elektrik akımı anodun çözünmesini hızlandırır, böylece kurban edilir, bu nedenle önemli olarak yenilenmelidir.

Korozyona uğrayan yapı yüzeyinde oluşan korozyon hücrelerinin yapı aşındırmasını yenebilmek için, galvanik anot/korunan yapı sisteminin gerilimi yeterince büyük olmalıdır.

1.2.7. İnhibitörlerle Koruma

Bir inhibitör bir ortama az miktarda eklendiği zaman metalin bulunduğu ortam ile tepkimesini etkin olarak denetleyen, azaltan ya da önleyen kimyasal bir maddedir. İnhibitörler geciktirici katalizör olarak da düşünülebilir. İnhibitör olarak etkiyen maddelerin birçoğu metal yüzeyinde adsorplanarak etkin olurlar fakat metal yüzeyinde adsorplanan her madde inhibitör değildir. Metal yüzeyindeki etkilerine göre inhibitör veya katalizör olabilirler. İnhibitörlerin beklenen etkileri üç şekilde olabilir:

1. Normal kapatma etkisi yapabilirler: Adsorplanan madde yüzeyi kapatarak korozyon tepkimelerinin gerçekleştiği aktif yüzeyi küçültür. Kapatma iki şekilde olabilir:

a) Adsorplanan madde yüzeyin tamamına yakın kısmını kapatarak (kapatma kesri $Q \rightarrow 1$) yüzeydeki reaksiyonların hızı yavaşlar.

b) Yüzeyin çok küçük bir kısmı kapatılabilir($Q \ll 1$). Kapatılan kesimler yüzeyin aktif noktaları olduğu için korozyon hızı yavaşlar.

2. Yüzeyde adsorplanan madde yüzeyi aktif hale getirebilir veya kendisi aktif olabilir. Değişik olasılıklar mevcuttur:

a) Kapatılmamış yüzeyde elektrot tepkimeleri sürebilir. (Normal kapatma etkisinde olduğu gibi)

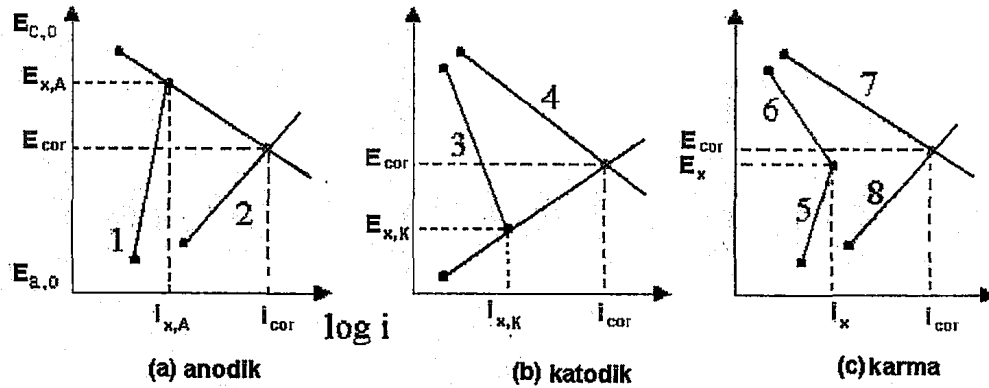
b) Kapatılmış metal yüzeyinde adsorplanan maddenin anodik yükseltgenmesi veya katodik indirgenmesi olabilir.

c) Kapatılmış yüzeyde normal elektrot tepkimeleri sürebilir. Bu durumlarda gözlenen akım hem elektrot tepkimelerinden hem de yan tepkimelerden ileri geldiği için eklenen maddenin korozyon hızını yavaşlatıp yavaşlatmadığını anlamak zordur.

Metal etkisi gösterebilen maddelerin etki mekanizmaları ve etkin olma koşulları adsorplanan maddenin ve metalin türüne, pH'a ve ortamlarda bulunan değişik iyonlara bağlıdır (Erbil, 1985).

Çok çeşitli tip ve bileşimde inhibitörler vardır. İnhibitörler ya anot tepkimelerini ya katot tepkimelerini ya da her ikisinin hızlarını azaltarak korozyon hızını yavaşlatırlar. Anodik bir inhibitör anodik polarizasyonu arttırır ve böylece

korozyon potansiyeli artı yöne kayar(Şekil 1.4.a). Katodik inhibitörler korozyon potansiyelini eksi yönde değiştirirler(Şekil 1.4.b) Karışık inhibitörlerin potansiyel üzerine etkisi daha azdır ve potansiyel değişiminin yönünü anodik ve katodik etkilerin bağıl büyüklükleri belirler(Şekil 1.4.c).



Şekil 1.4. Korozyon inhibitörlerinin etkileri (Üneri, 1998)

- a) Anodik inhibitörler. Örnek kromat, nitrit, ortofosfat, silikat, benzoat.
- b) Katodik inhibitörler. Örnek: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, ZnSO_4 , Polifosfat, As^{3+} , Sb^{3+} (demir üzerinde), Hg (çinko üzerinde)
- c) Karışık inhibitörler. Örnek: Organik inhibitörler (azot kükürt içeren)

İnhibitörler çoğu kez etkidikleri tepkimenin türüne göre adlandırılırlar: anodik, katodik ya da karma etkilerine göre (1) anodik inhibitörler, (2) katodik inhibitörler ve (3) karma inhibitörler olarak sınıflandırılırlar.

İnhibitörler birçok sistemlere eklenirler: Metal temizleme banyoları, soğutma sistemleri, çeşitli rafineri birimleri, petrol boru yolları, kimyasal işlemler, buhar jeneratörleri, dengeleme tankları yağ ve gaz üretme ve depolama yerleri gibidir (Üneri,1998).

1.2.7.1. Anodik İnhibitörler

Genel olarak anodik inhibitörler anyonlardır. Anyonlar anot bölgelerine doğru göç ederler, çoğu kez oksijeninde etkisiyle metali pasifleştirirler. Anodik inhibitörler genelde inorganik özdeklerdir: ortofosfat, silikat, nitrit ve kromat gibi birçok inorganik inhibitörler ve organik benzoat. Yükseltgeyici olmayan inhibitörler ancak çözülmüş oksijenin katkısıyla etkin olurlar.

Anodik inhibitörler çok etkin ve geniş çapta kullanılmakta iseler de, istenmeyen bazı özelliklere sahiptirler. İnhibitör miktarı yeterli olmadığı ya da giderek azaldığı zaman tüm anot yüzeyinin örtülemediği durumla karşılaşılır. Bunun sonucu olarak küçük anot ve büyük katot çifti durumu ortaya çıkar. Bu durum çok tehlikelidir ve çukurcuk korozyonu gözlenir. Bu nedenle anodik inhibitörlere çoğu kez ‘tehlikeli’ inhibitörler denir.

Kullanılacak inhibitörlerin derişimi koşullara bağlı olarak değişeceği için her koşulda deneysel olarak saptanmalıdır(Üneri, 1998).

1.2.7.2. Katodik İnhibitörler

Asitli ortamlarda hidrojen indirgenmesi, nötür ya da yaklaşık nötür ortamlarda oksijen indirgenmesi gibi katodik tepkime üzerine etkiyerek korozyon hızını yavaşlatan inhibitörlere ‘katodik inhibitörler’ denir. Genel olarak bu inhibitörler katyonlardır (Üneri, 1998).

Anodik inhibitörlerin tersine, katodik inhibitörler metal yüzeyini kısmen pasifleştirme gibi bir özelliğe sahip değildirler. Katodik inhibitörler, oksijen iyonlaşması, oksijenin katoda difüzyonu ve hidrojen iyonlarının indirgenmesi gibi katodik reaksiyonların basamaklarının ilerleme hızını yavaşlatarak korozyon hızını azaltırlar. Bu olaylar ise metal yüzeyinde bölgesel korozyon oluşturmazlar.

Kalsiyum bikarbonat, kalsiyum fosfat gibi katodik inhibitörlerin ortamda bulunması halinde elektrodun büyük bir kesimi katodik reaksiyona karşı duyarsız kalır ve korozyon reaksiyonu hızla yavaşlar. Katodik inhibitörün korozyon hızını yavaşlatması iki türlü olabilir:

- a) Metal yüzeyinde katot reaksiyonunun sürdüğü alan küçüldüğü için hız azalır.
- b) Katodik reaksiyonun basamaklarından biri yavaşlatılarak korozyon hızı azaltılır.

Katodik reaksiyonun basamaklarından bir veya bir kaçının yavaşlatılması halinde elektrodun polarizlenebilirliği değişir. Bu değişim dolaylı olarak korozyon hızının azalmasına neden olur.

Katodik inhibitörler bölgesel korozyona neden olmadığı ve böylece korozyon yoğunluğunu artırmadığı için tamamen güvenli inhibitörlerdir. Çözelti içinde yetersiz miktarlarda bulunsalar bile bir tehlike söz konusu değildir. Birçok araştırmacı tarafından elde edilen sonuçlara göre metali korozyona karşı korumada anodik inhibitörlerden daha az etkindirler. Ama buna rağmen, uygulamaları esnasında bir tehlike söz konusu olmadığından pratikte çokça kullanılmaktadırlar (Erbil,1984).

1.2.7.3. Karma İnhibitörler

Katodik ve anodik tepkimeler üzerine birlikte etkiyen maddelerdir. Bu tür inhibitörler adsorplanarak yüzeyi kapatmaları dışında oksitleyici bileşenleri de vardır. Çoğu kez anodik ve katodik inhibitörlerin karışımı olarak hazırlanan karma inhibitörler son yıllarda geliştirilmiş ve her iki etkiyi ayrı ayrı gösteren anyon ve katyonlardan yeni maddeler türetilerek tek maddeler karma inhibitörler olarak kullanılmaya başlanmıştır.

Son geliştirilen tipteki inhibitörlere büyük organik organik katyonlu nitritler örnek verilebilir. Kullanılan karışımlarada nitrit+benzoat, kromat ortofosfatlar örnek verilebilir (Erbil, 1985).

1.2.7.4. Korozi İnhibitörler

Korozi inhibitörler çözeltideki korozi etkeni harcarlar. Bu tip inhibitörlere sulu çözeltiden oksijeni indirgenme tepkimesiyle harcayan sodyum sülfid ve hidrazin örnek olarak verilebilir.

Bu tip inhibitörlerin korozyonda katodik tepkimeyi oksijen indirgenmesinin denetlediği yerlerde çok etkin olacağı açıktır, ama kuvvetli asit çözeltilerde etkin değildirler (Üneri,1998).

1.2.7.5.Buhar Fazı İnhibitörleri

Bu tip inhibitörler çok yüksek buhar basıncına sahiptirler. Bundan dolayı doğrudan metale degecek biçimde yerleştirilmezler. Metallerin atmosferik korozyonunu önlemek için kullanılabilirler. Kullanılırken bu inhibitörler korunacak metalin yakınına yerleştirilirler. Buhar fazı inhibitörleri genel olarak ancak kapalı yerlerde etkindirler.

Bu inhibitörler buhar basınçları yüksek olan alifatik, siklik amin ve nitritlerdir. Buhar fazı inhibitörleri emdirilmiş ambalaj kağıtları korozyonu azaltmak için paketlemede kullanılır (Üneri,1998).

1.2.7.6.Yağda Çözünen İnhibitörler

Yağlanan ya da yağla korunan metal yapı ya da aygıtlar çoğu kez etkin inhibitörlere ihtiyaç duyarlar. İnhibitör kullanılması faydalı olan yerlere örnek olarak motor yağları, hidrolik yağ, devir yapan yağlar ve geçici olarak pası önleyici yağlar verilebilir. Yağlar içinde kullanılan inhibitörler oksitleyici inhibitörler ya da adsorpsiyon inhibitörleri olabilir, bazen iki tip birlikte kullanılır.

Yağlar içinde kullanılacak oksitleyici inhibitörlere sodyum nitrit ve lityum nitrit verilebilir. Yağ içerisinde kullanılabilecek inhibitörlerin çoğu organik azot ve kükürt içeren adsorpsiyon inhibitörleridir. Buna göre yağda çözünen inhibitörlerin önemli bir kısmını aminler oluşturur. Birleşmemiş olarak ya da karbonik asitin tuzları olarak kullanılabilirler. Yağda çözünen inhibitörlerin en önemlileri, petrolün sülfonatlandırılmasından elde edilen sülfonatlardır.

Yağda çözünen inhibitörler kullanılırken miktarını uygun ayarlamak çok önemlidir. Çünkü inhibitörlerin çoğu küçük derişimlerde kullanılırsa çukurcuk korozyonu gibi yerel korozyonlara neden olurlar. Buna göre çok az miktarda inhibitör kullanmak hiç inhibitör kullanmamaktan daha kötüdür. Bu sakıncadan kaçınmak için inhibitörün aşırısı eklenmelidir ve inhibitör derişimi dönemli olarak denetlenmelidir (Üneri,1998).

1.2.7.7.Adsorpsiyon İnhibitörleri

Bu inhibitörler en geniş sınıfı oluştururlar. Genel olarak bu inhibitörler organik bileşiklerdir, metal yüzeyinde adsorplanarak metalin çözünme ve metal yüzeyinde indirgenme tepkimelerini azaltırlar. Bu tip inhibitörler metalin bütün yüzeyinde adsorplandıklarından genel olarak çift etkiye sahiptirler, yani hem anodik hemde katodik olayları engellerler. Ama etkileri çoğu kez aynı değildir. Bu inhibitörler üç grupta toplanabilirler.

- 1) Organik nitrit ve aminler gibi azot içeren bileşikler,
- 2) HS^- ya da S^{2-} ya da halkada kükürt içeren bileşikler,
- 3) Hem kükürt hem azot içerenler, özellikle tiyokarbamitler.

Organik bileşikler genellikle asitli ortamlardaki korozyonu önlemek için kullanılan inhibitörlerdir. Bunlar; klorür, bromür, iyodür iyonları, karbon monoksit, azot, fosfor, arsenik, oksijen, sülfür, selenyum gibi elementleri yapısında bulunduran birçok organik maddelerdir. Organik moleküller yapılarında heteroatom gurupları dışında ikili veya üçlü bağlar bulundurlarsa daha etkin inhibitör özelliği gösterirler. Asitli ortamlarda metal yüzeyi çıplaktır ve inhibitör adsorpsiyonu ile inhibitör etkisi başlar. İnhibitörün yüzeyde adsorplanması ile aktif yüzey küçülür ve korozyon hızı yavaşlar. İnhibitörün yüzey kaplama kesri $Q = 1$ olduğu zaman korozyon hızı sıfırdır. Bazı durumlar $Q \ll 1$ olduğu durumlarda da sıfırdır. Bu durumda inhibitör aktif bölgede adsorplanmıştır. Asitli ortamlarda organik inhibitörler sadece yüzeyi kaplama etkisi göstermez yük dağılımını da değiştirerek buna bağlı olarak yüzey potansiyelinin değişmesine neden olmaktadır. Böylelikle hem anodik hem de katodik reaksiyona etki etmektedirler ve katodik olayı üslenen hidrojen redüksiyonu azalmakta ve korozyon hızı azalmaktadır (Erbil,1984).

Organik moleküllerin yapısın da bulunan fonksiyonel gurupların inhibitör etkinliğini arttırdığı gözlenmiştir. Organik moleküllerde, - OH, -CHO, -CN, -SN, > CO, - NH₃, -SO₃ gibi guruplar ya da çift bağ, üçlü bağ, çiftleşmemiş elektronlar varsa madde ile metalin etkileşerek inhibisyon sağlayacağı belirtilmiştir. Organik moleküllerin fonksiyonel guruplarının etkisi bunlar üzerindeki elektron yoğunluğunun büyük olmasından kaynaklanmaktadır. Birçok organik molekül N, S, O, Se, P gibi

atomları içeren fonksiyonel grupları yapılarında bulundurmaktadırlar. Bu atomlar oldukça elektro negatiftirler bu nedenle polarlaşmayı sağlamaktadırlar. Bu nedenle adsorpsiyona katkıları aşağıdaki sıraya göre; $Se > S > N > O$ şeklindedir (Erbil,1984). Bununla birlikte organik inhibitörlerin kimyasal formunun pH ya bağlı olarak değiştiği bilinmektedir. Organik bir madde metal yüzeyinde adsorplandığında moleküldeki polar bir atomdan metale kısmi bir elektron transferi gerçekleşir ve böylelikle koordine bir bağ meydana gelir. Bu özelliği inhibitör maddeleri kuvvetli-zayıf- asit-baz prensibi ile açıklanmaya çalışılmış ve inhibitör madde bir baz gibi düşünülebilir.

Organik inhibitörler içerisinde azot esaslı maddeler en çok kullanılan maddelerdirler. Özellikle amin grubu içeren halkalı yapılar yada halkada bir N grubu içeren yapıların yüzeyde çoğu zaman etkin bir polimerik film oluştururlar yada halojenlerle etkileşerek yüzeyde etkili bir koruyucu film oluşturarak etkili bir koruma sağlarlar. Aminler ve anilinlerin klorürlü ortamlarda çelik üzerine etkileri araştırıldığında çoğu kez ortamda bulunan halojenlerin etkinliği arttırdığı belirlenmiştir. İnhibisyon mekanizmasının çoğu kez ikisi arasındaki sinerjistik etkileşimden kaynaklandığı belirlenmiştir. Genellikle sülfat iyonlarının elektrot kinetiği üzerine etki etmediği ancak halojenür iyonlarının özellikle Cl^- iyonlarının depasifleştirici özelliğe sahiptirler. Cl^- iyonları yoğun, koruyucu oksit tabakasından metal yüzeyine difüzlenerak yüzeyde spesifik adsorplanması ve metalin çözünmesini hızlandırması ile bilinir. Ancak asitli ortamlarda halojen iyonları demirin metallerin aşınmasını inhibe ederler. Halojenür iyonları yüzeyde konsantrasyon, pH ve sıcaklığa bağlı olarak değişik oranlarda adsorplanırlar. Yüzeyde adsorbe olan iyonun dipolleri negatif ucu dışa doğru dönük olacak şekilde yeniden düzenlenirler. Katyonik karakterli bir organik maddenin de gelip bu negatif uca elektrostatik kuvvetler yardımıyla bağlanır. Oluşan bu filmin etkinliği aynı koşullarda aynı metal için, ayrı ayrı halojenürün ve organik bileşiğin sahip oldukları etkinliklerin toplamından çok daha fazladır. Asidik çözeltilerde halojen iyonlarının inhibisyon etkileri sırasıyla $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$ şeklinde gerçekleşir.

Organik inhibitörlerin birçoğu ikincil inhibitörlerdir. Elektrolit içinde doğrudan etkin olmayıp elektrolit içinde bulunan bazı maddelerle etkileşerek ya da yüzeyde katalitik bozunma sonucu oluşan ürünler inhibitör olarak etkimektedirler.

1.3. İnhibitör Etkinliğinin Saptanması

İnhibitör etkinliklerinin saptanması için uygulanan yöntemler genel olarak korozyon hızı ölçme yöntemleri ile tamamen aynıdır. Bir inhibitörün doğası ve uygulama koşulları ne olursa olsun etkinliği; korozyon hızını azaltma miktarı ile belirlenir. Etki mekanizmaları farklı olabilir. İnhibitör molekülleri ya da iyonları korozyon olayına doğrudan katılabileceği gibi, reaksiyona hiç girmeden dolaylı etki de gösterebilirler.

İnhibitörden beklenen korozyon hızını azaltmasıdır. Etkinliği de korozyon hızını azaltma oranı olarak tanımlanır. Öyleyse, bir inhibitörün etkinliği herhangi bir ortamda söz konusu inhibitörün bulunduğu ve bulunmadığı iki ayrı koşulda ölçülecek korozyon hızlarının karşılaştırılmasıyla elde edilir. Özellikle pasifleşebilen metaller için kullanılan bir inhibitör için kullanılan bir inhibitör, pasifliğin sağlanmasını kolaylaştırabilir ve bunun için anodik akım ya da katodik akımı az miktar değiştirmesi yeterli olabilir. Böylece pasifleşme potansiyeli ya da pasifleşme akımının çok az değişimi korozyon potansiyelini pasif bölgeye kaydırabilir. Etkinlik hesaplamasında karşılaştırılacak olan korozyon hızları; inhibitör uygulanmadan önceki korozyon hızı ile inhibitör uygulanmasından sonraki korozyon hızı ya da pasiflik akımıdır.

Bir metalin herhangi bir ortamda, ortama inhibitör eklenmediği koşullardaki korozyon hızı I_o ve ortamda inhibitör var iken saptanan korozyon hızı I_{inh} olarak işaretlenirse, inhibitör etkinlikleri genel olarak aşağıdaki bağıntıyla hesaplanmaktadır;

$$\%IE = \frac{I_o - I_{inh}}{I_o} \times 100 \quad (1.1)$$

1.4. İnhibitör Uygulamalarında Göz Önünde Bulundurulması Gereken İlkeler

Metal korozyonunu etkileyen faktörler çok çeşitli olduğundan inhibitör uygulamalarında başarılı olmak için bazı ilkelere dikkat etmek gerekmektedir. Metalin türü, ortamın bileşimi, çözeltinin pH'sı, çözeltinin havalandırılıp havalandırılmaması, ortamda bulunan mikroorganizmalar, çözelti sıcaklığı, sistemin dizaynı, inhibitör konsantrasyonu, mekanik etkiler, sistemdeki çatlaklar ve ölü noktaların bulunması gibi etkilere dikkat edilmelidir. Koşullar ayarlandığı zaman inhibitör kullanmadan bile korozyonu önlemek mümkündür.

1.5. İnhibitör Uygulamalarının Test Edilmesinde Elektrokimyasal Metotların Kullanımı

Elektrokimyasal yöntemlerle korozyon hızı belirleyebilmek için, korozyonun elektrokimyasal doğasını bilmek gerekir. Elektrokimyasal yoldan korozyon hızının belirlenmesi, korozyona uğrayan metal üzerindeki anot ve katot yüzeyleri arasındaki akımın ölçülmesidir.

Korozyon hızı ölçülmesinin de özü akım-potansiyel ölçmesidir. Akım ya da potansiyelden biri denetimli olarak uygulanarak diğ erinin derişimi kaydedilir. Akımın denetimli uygulanması halinde potansiyel değ işimi ölçülür ve yöntem genel olarak 'kronopotansiyometrik yöntem' ya da 'intensiyostatik yöntem' olarak adlandırılır. Uygulamada, sabit akım değ erlerine karşı kararlı potansiyel değ erleri ölçülür. Akımın değ işik hızlarla sürekli değ iş tirilmesi ve buna karş ılık değ iş en potansiyel değ erlerinin sürekli kaydedilmesi de olanaklıdır. Bu durumda yöntemin adı 'intensiyodinamik yöntem' dir.

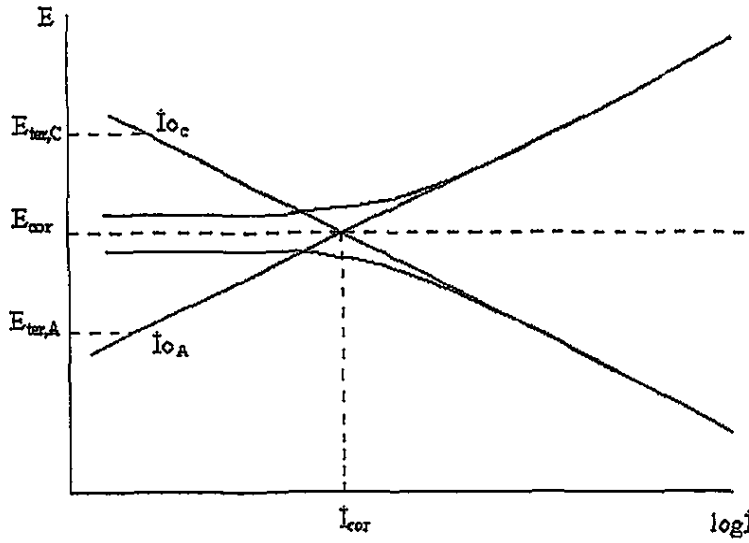
Potansiyelin denetlenerek akım değ iş iminin ölçülmesi ise 'kronoamperometrik yöntem' dir. Bu yöntemin uygulanmasında da uygulanan sabit poansiyel değ erlerine karşı kararlı akım değ erleri ölçülür. Potansiyelin belirli hızlarda değ iş tirilerek bunu karş ılayan akım ş iddetinin ölçülmesi de potansiyodinamik yöntemdir.

Elektrokimyasal yolla korozyon hızı belirlenmesi için yapılacak ilk iş, söz konusu metal için koroziv ortamdaki akım- potansiyel eğrisini çizmektir. Koroziv ortamda herhangi bir karşılaştırma elektroduna karşı ölçülen korozyon potansiyelinden başlayarak anodik, katodik ya da her iki yönde, yukarıdaki yöntemlerden biriyle akım-potansiyel eğrisi elde edilir. Akım-potansiyel eğrisi elde edilirken çalışılacak potansiyel aralığı, korozyon hızının belirleneceği yöntemle göre seçilir. Bu amaca yönelik başlıca üç elektrokimyasal yöntem bilinmektedir

- 1) Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemi
- 2) Lineer polarizasyon direnci yöntemi
- 3) A.C impedans yöntemi

1.5.1. Tafel Eğrilerinin Korozyon Potansiyeline Ekstrapolasyonu Yöntemi

Korozyon potansiyelinden başlayarak ve / ya da katodik yönde çizilen yarı-logaritmik akım- potansiyel eğrileri Tafel eğrileri olarak bilinir ve Tafel eğrilerinin çizgisel kısımları geriye doğru ekstrapole edildiğinde korozyon potansiyelinde kesişirler. Kuramsal olarak, korozyon potansiyelinde kesiştikleri noktanın belirlediği akım korozyon akımıdır(Şekil 1.5). Tafel eğrilerinin ekstrapole edilecek doğrusal kısmı çok önemlidir ve bu bölgenin güvenli olması için, korozyon potansiyelinden en az 40-50 mV sonra başlaması ve akımın en az 10 kat olmasına kadar sürmelidir. Korozyon potansiyeli dolayındaki potansiyel aralığı ise; anodik eğrideki katodik akımın ya da katodik eğrideki anodik akımın etkisini en aza indirmek içindir.



Şekil 1.5. Korozyon akımının, i_{kor} belirlenmesi için anodik ya da katodik Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline, E_{kor} , ekstrapolasyonu (Erbil, 1985)

Tafel eğrilerinin ekstrapolasyonu yöntemi, aktivaston denetimli tepkimeler için geçerlidir. Difüzyon denetimli tepkimelerde korozyon akımı katodik sınır akımı büyüklüğündedir. Metalin pasif olduğu koşullarda ise korozyon akımı pasiflik akımına eşittir. Son iki koşulda korozyon hızının ölçülmesi için, sırasıyla katodik sınır akımının ya da pasiflik akımının ölçülmesi yeterlidir.(Erbil, 1985)

Anodik ve katodik Tafel eğrilerini elde edip korozyon potansiyeline ekstrapole ederek korozyon akımını bulmak, kuramsal olarak, kolay gibi görünüyorsa da uygulamada birçok güçlüklerle karşılaşmaktadır. Korozyon olayı karmaşık bir olay olduğundan düşünülemeyen veya düşünüldüpte önlenemeyen yan etkilerinden dolayı Tafel eğrileri üzerinde yeterli bir doğrusal bölge edilememektedir. Hatta bazı ortamlarda ölçme yapma olanağı bile sağlanamamaktadır. Bu güçlükler her iki Tafel eğrisinin elde edilmesi sırasında da söz konusu olmasına karşın, anodik dalın elde edilmesinde daha çoktur. Katodik dal birçok ortamda yeterli duyarlıkta ölçülebilmektedir.

1.5.2. Lineer Polarizasyon Direnci

Korozyon hızı belirlemek için “çizgisel polarizasyon yöntemi ya da polarizasyon direnci yöntemi” oldukça yaygın olarak uygulanmaya başlanmıştır. Bu yöntem ilk kez 1955’de Simmons ve Sould ve Larson tarafından ortaya atılmıştır. Yöntemin kuramsal temelleri 1957 de Stern ve Geary tarafından verilmiştir.

Stern ve Geary’ye aktivasyon polarizasyonu ile denetlenen bir sistemde, korozyon potansiyeli dolayında uygulanan Δi akımı etkisiyle oluşan ΔE potansiyel farkı arasında aşağıda verilen çizgisel bir bağıntı vardır.

$$\Delta E / \Delta i = (\beta_a \beta_c) / 2.3 i_{kor} (\beta_a + \beta_c) \quad (1.2)$$

Burada β_a ve β_c karşılıklı olarak anodik ve katodik Tafel sabitleridir, i_{kor} , korozyon akımı yoğunluğunu gösterir.

Ancak bu çizgisel bağıntı en çok 10mV’a kadar uygulanabilmektedir. Genel olarak 7 mV’dan sonra çizgisellikten sapma başlamaktadır. Stern ve Geary denklemi aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$i_{kor} = B.(\Delta i / \Delta E) \text{ burada, } B = (\beta_a \beta_c) / [2.3 i_{kor} (\beta_a + \beta_c)] \quad (1.3)$$

Burada;

$$B = (\beta_a \beta_c) / 2.3 (\beta_a \beta_c) \quad (1.4)$$

Yukarıdaki denkleme göre polarizasyon direncinin tersi korozyon hızı ile orantılıdır ve orantı sabiti B, çizgisel E-logi polarizasyon eğimlerinin bir fonksiyonudur. Eğer anodik ve katodik tepkimelerin Tafel sabitleri β_a ve β_c elde edilebilirse korozyon hızı denklemden doğrudan hesaplanabilir. Çok duyarlı belirlemeler söz konusu değilse β ’ların literatür değerleri kullanılabilir. Eğer daha duyarlı belirlemeler yapmak gerekiyorsa sabitler polarizasyon eğrilerinden belirlenmelidir. Bir sistemde β_a ve β_c değerleri bilinmiyorsa $\beta_a = \beta_c = 0,12 \text{ V}$

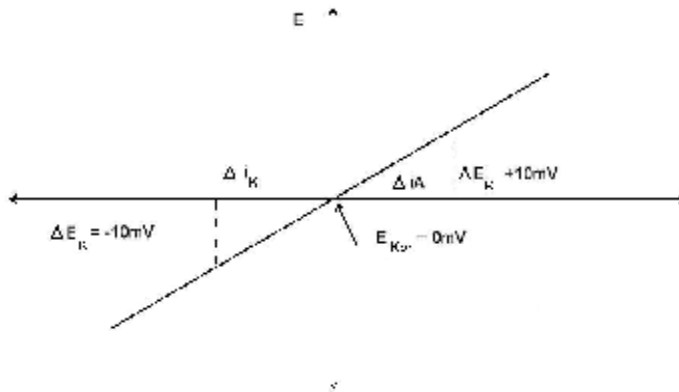
(endüstriyel metaller için ortalama değer) alınarak B katsayısı 0,026 V kabul edilir. Yöntem hem alternatif akım hem de doğru akım tekniğine göre uygulanmaktadır. Doğru akım tekniğinde, biri karşılaştırma elektrotu olmak üzere 3 elektrot tekniği uygulanmaktadır. Bu yöntemle göre çizilen I-E eğrisi aşağıda verilmiştir. Bu eğriden hesaplanan $\Delta i/\Delta E$ yardımıyla denklemden korozyon hızı i_{kor} hesaplanır.

Korozyon akımı ile kütle azalması arasındaki bağıntı Faraday yasalarına göre şöyle verilebilir.

$$i_{kor} = \Delta P.F.n / \Delta t.M \quad (1.5)$$

Burada ΔP kütle azalması, F Faraday, n korozyonu söz konusu metalin çözeltiye geçme değeri, M, o metalin iyon gramının kütlesi, Δt zaman aralığı saatteki korozyon hızını hesaplamak için 3600 saniye olarak alınır.

Polarizasyon direncini belirlemek üzere çizilen bir eğri örnek olarak Şekil 1.6'de gösterilmiştir.

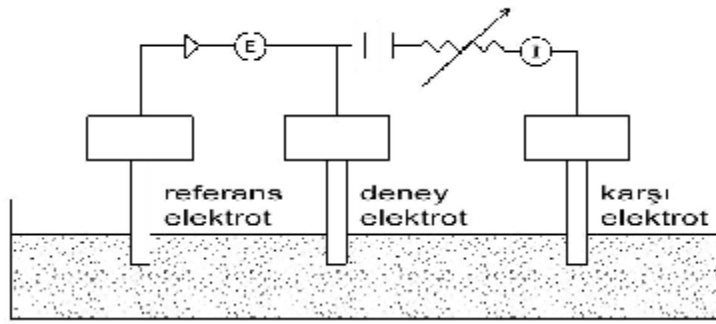


Şekil 1.6. Polarizasyon direncini belirlemek üzere çizilen bir akım-potansiyel eğrisi (Erbil,1985).

Deneyisel olarak polarizasyon direnci ($\Delta E/\Delta i$) ya da tersi ($\Delta i/\Delta E$) belirlenerek korozyon akımı hesaplanır.

Polarizasyon direnci yöntemiyle korozyon hızı belirlenmesi çok kolay ve hızlı bir yöntemdir. Ortalama korozyon hızı belirlenmesinden başka herhangi bir andaki korozyon hızı belirlenebilir ve korozyon hızı belirlemeleri çok kısa sürede yapılabilir.

Bununla birlikte çok korozif ortamlarda ve direnci çok büyük ortamlarda ölçmeler zor olur ve çok hata içerir. Yüksek dirençli ortamlarda yapılan ölçümlerde başarıyla kullanılabilen alternatif akım impedansı yöntemiyle ise çok daha iyi sonuçlar elde edilebilmektedir. Ölçümlerin korozyon potansiyeli civarında yapılmasıyla yüzey polarize edilmediğinden tekrarlanabilirliği yüksektir (Erbil,1984). Uygulama biçimi, seçilen yöntemle bağlıdır. Ancak ekonomik ve çok pratik olan bir yöntem, çalışılan metal elektrot ile bir yardımcı elektrot arasına belirli akımlar uygulayıp, potansiyel değişimi bir karşılaştırma elektrodu yardımıyla izlenmektedir. Bu amaca yönelik bir devre şeması Şekil 1.7’de görülmektedir.



Şekil 1.7 Polarizasyon direnci ölçme devresi (Erbil,1985).

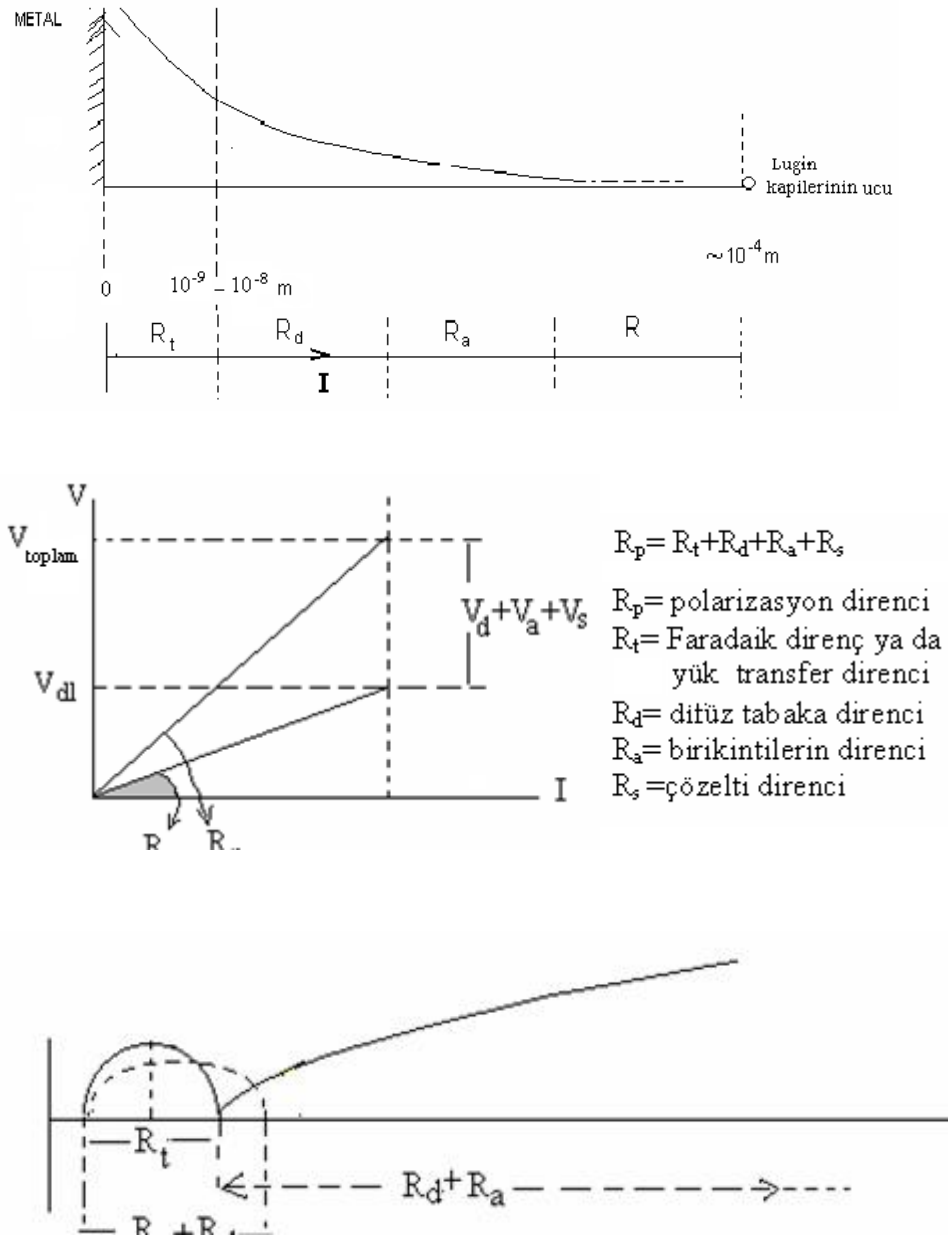
Deney elektrodu ile karşılaştırma elektrodu arasında ilk ölçülen potansiyel korozyon potansiyelidir. Bir üreteçten değişken bir direnç yardımıyla, deney elektrodu ile karşı elektrot arasına belirli akımlar uygulanır ve akım uygulamasından sonra potansiyelin korozyon potansiyelinden sapan miktarı kaydedilir. Korozyon potansiyeli sıfır noktası kabul edilerek iki ya da üç nokta daha belirlenirse hepsinden geçen ortalama bir doğru çizilerek eğimi hesaplanır. Aynı işlem hem anodik hem de katodik yönde uygulanır. Hesaplanan polarizasyon direnci çizilen eğrinin eğimidir. Bu nedenle iki yönde de aynı çalışma zorunluluğu yoktur.

1.5.3. A.C İmpedans Yöntemi

A.C impedans yöntemi elektrodun yüzey yapısını bozmayan elektrokimyasal bir tekniktir. Bu yöntemle yüksek dirençli ortamlarda bile ölçüm yapılabilmektedir. Yöntem metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan çift tabakanın uygulanan alternatif akım impedansının ölçülmesine dayanmaktadır. Elektrot yüzeyine değişik frekans aralığında küçük genlikli, düşük frekanslı alternatif akım belli sürelerde uygulanmaktadır. AC impedans tekniği ile belirlenen direnç polarizasyon direnci (R_p) olup toplam dirence eşittir. Polarizasyon direnci; yük transfer direncine ($R_t=R_f$ faradik direnç) ek olarak çift tabakanın kapasif direnç (R_c), difüz tabaka boyunca oluşabilecek indüktif direnç (R_d) ve dışa doğru birikintilerin oluşturduğu direnç (R_a) v.b. dirençleri içermektedir. Bu dirençlerle ilgili ayrıca bilgi edinilebilmektedir. (Erbil, 1987). Elde edilen impedans eğrilerini açıklamak için Erbil tarafından ileri sürülen yarım-elips modeli kullanılacaktır (Erbil, 1987).

Metal /çözelti ara yüzeyi Şekil 1.8’de görüldüğü gibi tasarlanabileceği ileri sürülmüştür (Erbil 2002). Metal /çözelti ara yüzeyi ile çift tabaka bölgesinin sınırı (OHP) metalin yüzeyinden yaklaşık $1,0 \times 10^{-9} - 1,0 \times 10^{-8}$ m uzaklıktadır. Metal çözelti arasında elektron alışverişi bu bölgede gerçekleşmektedir. Yüzeyde birikinti olan sistemlerde OHP ve difüz tabaka birbirinden ayrılmamakta ve bir yarım elips oluşmaktadır. Burada ölçülen direnç yük transfer direnci ve OHP ile Lugin kapileri arasında oluşan difüz tabaka direncini içine alan polarizasyon direnci olarak verilebilir. Yani $R_p = R_t + R_d$ olmalıdır. Burada yük transfer direnci polarizasyon direncinin bir kısmını karşılamaktadır.

Bu çalışmada Nyquist eğrileri, kararlı açık devre potansiyeline ulaşıldıktan sonra, 5 mV sinüzoidal genlik uygulanarak, $10^5 - 10^{-3}$ Hz frekans aralığında elde edilmiştir.



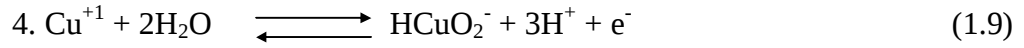
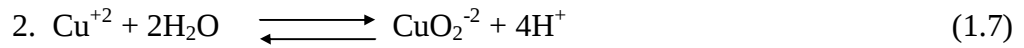
Şekil 1.8. İmpedans eğrilerinin şematik yaklaşımı (Erbil 2002).

Yapay elektronik eşdeğer devreler kullanılarak elde edilen Nyquist diyagramları alternatif akım impedansı yönteminin teorisinden beklendiği gibi yarım daire şeklindedir. Yapay hücrelerde gerçek kondansatörler kullanılmakta ve gerçek bir kondansatörün plakalarında yükler elektron hareketleri ile denetlenmektedir.

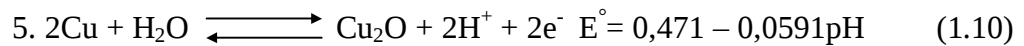
1.6. Bakır-Su Sistemi için 25 °C de Potansiyel–pH Denge Diyagramı

Elektrotta oluşan oksit katmanı elektrotun elektrokatalitik özelliğine katkıda bulunmaktadır. Elektrot metalinin yüzeyinde oksit oluşumları ile pH ilişkilidir. Bakır elektrotun sulu ortamdaki elektrokimyasal davranışı Pourbaix tarafından oluşturulan 25 °C de bakır-su sisteminin termodinamik denge koşullarını gösteren potansiyel-pH diyagramı aşağıdaki formüller kullanılarak elde edilmiştir.

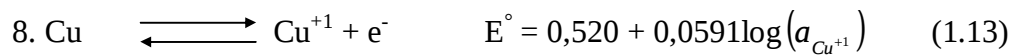
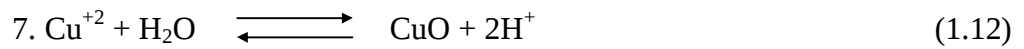
1.6.1. İki Çözünmüş Madde

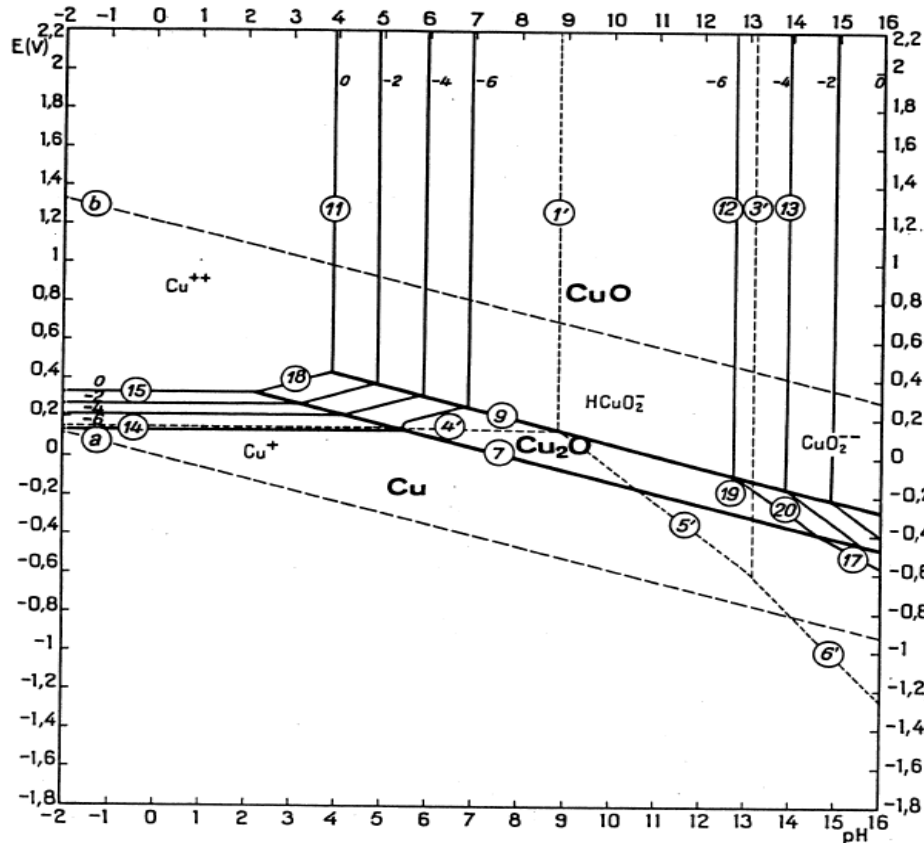
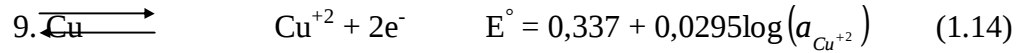


1.6.2. İki Katı Madde



1.6.3. Bir Katı Madde ve Bir Çözünmüş Madde



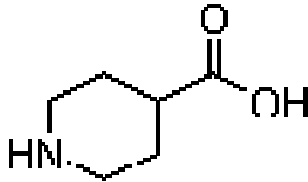


Şekil 1.9. 25 °C de bakır-su sistemi için potansiyel-pH denge diyagramı (Pourbaix, 1966)

Şekil 1.9.'da bakır-su sistemi için potansiyel-pH denge diyagramı görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi bakırın farklı pH ve potansiyellerdeki oksit tabakası hakkında bilgi edinilebilmektedir (Pourbaix, 1966). Bakır asidik ortamlarda çözeltiye geçerken, bazik ortamlarda yüzeyi oksit tabakası ile örtülmektedir. pH = 4' te Cu elektrot 0,1 V' ta Cu^+ ve pH = 2 de 0,3 V' ta Cu^{++} şeklinde çözeltiye geçmektedir. pH = 9' da 0,15 V da ise elektrot yüzeyi oksitlerle örtülmeye başlamaktadır. Potansiyel artmasıyla Cu_2O , CuO oluşabilmektedir. Bazik bölgede oluşan $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ' ler çözeltide daha kararsız olup, CuO ' e dönüşme eğilimleri oldukça yüksektir.

1.7.Çalışmamızda Kullanacağımız İnhibitör

4- Piperidin Karboksilikasitin; 4-piperidinkarboksilikasit; Heksahidronikotinikasit,



4-piperidinkarboksilikasit ($C_6H_{11}NO_2$) ,

Molekül ağırlığı: 129,16

Erime noktası: 300°C

Suda çözülebilir.

İnhibitör maddemizde bulunan N ve O gibi elektronegatif atomlar dolayısıyla metal yüzeyine adsorplanma özelliğine sahiptir.

1.8.Çalışmanın Amacı

Bakır endüstride, yapı materyali, makine-teçhizat v.b.olarak en çok kullanım alanı bulan metaldir. Korozyon ürünlerinin sistem üzerindeki negatif etkileri nedeniyle aralıklı olarak asit çözeltileri ile temizlenmeleri gerekmektedir. Temizleme işlemi sırasında metal yüzeyinde madde kayıpları olmaktadır. Bu çalışmada, bakırın asitli ortamda korozyonunu önlemek amacıyla, 4-piperidin karboksilikasitin inhibisyon etkisi araştırılacaktır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Gamal K. Gomma, (1998); 0,1M H₂SO₄ çözeltisinde bir bakır elektrotun korozyon davranışı 30 ile 65°C aralığında farklı sıcaklıklarda potansiyodinamik olarak çalışılmıştır. Benzotriazol (BTA), tolitriazol (TTA) ve imidazol'ün inhibisyon verimleri $1,0 \times 10^{-1}$ ile $8,0 \times 10^{-2}$ M aralığındaki dört konsantrasyon için elde edilmiştir.

H₂SO₄ çözeltisinde, benzotriazol, imidazol, korozyon potansiyelini anodik yöne kaydırırken tolitriazolün korozyon potansiyelini katodik yöne kaydırıldığı bulunmuştur. Her türün koruma verimi farklı sıcaklıklar ve konsantrasyon için hesaplanmıştır. Test edilen üç azole türü bakır elektrot yüzeyine absorplandığından 0,1 M H₂SO₄ çözeltisinde korozyon inhibitörü olarak hareket ettiği gözlenmiştir. Ea aktivasyon enerjisinin benzer değerleri, azole türlerinin benzer mekanizma ile hareket ettiğini önerilmiştir. İnhibe olmuş asitte Ea'nın daha yüksek değerleri azole türlerinin bakır yüzeyinde katalizör olarak hareket ettiğini göstermiştir.

Azole türlerinin inhibisyon verimleri sırası benzotriazole > tolitriazole > imidazole şeklinde olmuştur. Bu sıra aktivasyon enerjisi sonuçları ile uyumlu olduğu gözlenmiştir. Kullanılan azole türleri toksik maddeler olarak sınıflandırılmış ve bunlar, azot atomları üzerindeki yakın çift elektronların varlığından dolayı bakır yüzeyine katalitik aktifliği inhibe edebilmektedir. Bu araştırmada rapor edilen, sonuçlar, inhibisyon verimi üzerine moleküler yapı ve sıcaklığın etkisini açıklamıştır. Benzotriazol, sülfürik asit çözeltisinde bakırın korozyonunu önlemede en iyi verime sahip olduğu gözlenmiştir. Azole türlerinin absorpsiyonu için termodinamik parametreler hesaplanmıştır.

Moretti, G., Gago, G., Guidi, F., Capobianco, G., Quartarone, G., (2000); Triptofan, 20-50°C sıcaklık aralığında 0,5M havalandırılmış H₂SO₄ çözeltisinde bakır içinkorozyon inhibitörü olarak denenmiştir. İnhibitör etkinliği, potansiyometrik (1. ve 72.) saatte spektrofotometrik ve gravimetrik testlerle araştırılmıştır. Bir saat sonra inhibisyon etkisinin 30°C'de yaklaşık %93'e ulaştığı belirlenmiştir. Sıcaklık artışıyla korozyon hızının artmadığı, triptofanın metal yüzeyine kısmi kemisorpsiyonla

biriktiği, 20-50°C sıcaklık aralığında triptofan adsorpsiyonunun Bockris-Swinkel's izotermine uyduğu belirlenmiştir.

El Azhar, M., Mernari, B., Traisnel, M., Bentiss, F., (2001); 1 M HCl ve 0,5M H₂SO₄ çözeltisi içinde 2,5- bis(n-piridil) -1, 3, 4- tiadiazollerin (n-PTH) inhibitörünün yumuşak çeliğin korozyonuna etkisi, kütle kaybı ve elektrokimyasal impedance spektroskopileri kullanılarak araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar göstermiştir ki; bu türlerin 1M HCl'de 0,5M H₂SO₄ çözeltisinde daha iyi sonuç verdiği ve karma tip inhibitör olduğu bulunmuştur. Her iki asidik çözelti içinde yumuşak çelik yüzeyi üzerine n-PHH' ın Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu gözlenmiştir.

Trachli, B., Keddami, M., Takenouti, H., Srhiri, A., (2002); Alkali metanol çözeltisi içinde bakır üzerine 3- amino 1, 2, 4- triazol'ün etkisi siklik voltametri, kronoamperometri ve kuartz kristal mikrobals yöntemleri kullanılarak araştırılmıştır. Poly- amino 1, 2- 4triazol (pATA) filmlerinin farklı elektropolarizasyon koşulları 0,5M NaCl çözeltileri içinde elektrokimyasal impedans spektroskopisi kullanılarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar korozyon ortam içine daldırılmış çıplak bakır elektrotu ile karşılaştırılmıştır. ATA'nın koruyuculuğu, daldırma deneyinin ilk ayından sonra %99 'a ulaşmıştır.

Stupnisek- Lisac, E., Gazivoda, A., Madzarac, M., (2002); Bu çalışmanın amacı asidik ortamda korozyon yöntemlerinde organik türlerin inhibisyon özellikleri üzerine moleküler yapının etkisi araştırılmış. Sülfürik asitte bakır korozyonu üzerine toksik olmayan imidazole türevlerinin inhibisyon verimi araştırıldı. Araştırma gravimetrik ölçümler, potansiyodinamik polarizasyon gibi elektrokimyasal metotlar kullanılmış. En iyi koruma (%93), imidazol yapısına bir fenil halkasının eklenmesiyle elde edilmiştir. Standart absorpsiyon serbest enerji değerleri, fiziksel absorpsiyon temeli bir mekanizma ile bakır üzerine sülfürik asitin varlığında imidazol türevlerinin adsorpsiyonunu işaret eden Freundlich izoterminden hesaplanmıştır.

Amar, H., Benzakour, J., Derja, A., Villemin, D., (2003); NaCl ortamı içinde demirin korozyonuna piperidin-1-yl-fosfonik asitin (PPA) ve 4-fosfo-piperazin-1-yl fosfonik asit (PPPA) etkisi elektrokimyasal ölçümlerle araştırılmıştır. Fosfonikasitin

artan konsantrasyonu pozitif yönde çukur potansiyelinin kaymasına neden olmuştur. Korozyon potansiyeli negatif değerlere doğru kayar ve korozyon akımı azalır. Akımın değerleri PPA ve PPPA varlığında düşüktür. PPA çukur korozyonu üzerine sıkı bir şekilde inhibisyon etkisi oluşturmuştur.

Zhang, D., Gao L., Zhou G., (2004); 0,5M HCl'de 2-merkaptobenzimidazol (MBI) ve 2-merkaptobenzoksazol (MBO), benzotriazol (BTA)'nın bakır korozyonuna inhibisyonu kütle kaybı, potansiyodinamik polarizasyon eğrileri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi ölçümleri kullanılarak araştırılmış. MBI, en etkili inhibitör olarak belirlenmiştir. Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri üç türün de anodik inhibitör olarak davrandığını göstermiştir. Üç türün moleküler yapı parametreleri ve quantum kimyasal hesaplamaları yapılmıştır.

Szöcs, E., Vastag, G., Shaban, A., Kalman, E., (2005); Asidik ortamda bakır yüzeyinde inhibitör filmi oluşumunun kinetik özellikleri ve adsorbsiyonun potansiyele bağlılığı yüzey duyarlı teknikler, elektrokimyasal kuartz kristal mikrobals ve EC-STM, kullanılarak çalışılmış. Araştırılan inhibitör 1mmol/dm³ H₂SO₄ çözeltisinde 5-merkaptobenzotriazol (5-MPhTT)'tir. QCM araştırmaları, karşı potansiyelde 5-MPhTT'nin varlığında ve yokluğunda elektrot kütle değişimiyle yapılmış. Elektrot potansiyelinin bir fonksiyonu olarak akım ve kütle değişimi koruyucu filmin oluşumu ve bozulmasına bağlı olarak kaydedilmiştir. Sonuçlar, anodik akım yoğunluğu ve kütle değişiminin 5-MPhTT'nin varlığında iki kat daha az olduğunu göstermiştir.

Zhang, D., Gao, L., Zhou, G., (2006); Bis-(1,1'-benzotriazol)- α,ω -süksinildiamid (BSU) bis-(1,1'-benzotriazol)- α,ω -adipoldiamid (BAD) ve bis-(1,1'-benzotriazol)- α,ω -azelaldiamid (BAZ) korozyon inhibitörleri olarak sentezlenmiştir. Bu inhibitörlerin 0,5M H₂SO₄ çözeltisi içinde bakır için korozyon inhibisyon etkileri kütle kaybı metoduyla değerlendirilmiştir. Bu metot üç inhibitör arasından yalnızca BTA ile karşılaştırıldığında BSU davranışının daha iyi olduğunu gösterir. İnhibisyon etkisi (IE) 5.10⁻⁴M seviyesinde BSU konsantrasyonunun artmasıyla %85,2' ye yükselmiştir. Polarizasyon çalışmaları BSU'nun anodik ve katodik korozyon reaksiyonlarının her ikisinin durduğunu göstermiştir. Bu bileşiklerin minimum enerji düzeyleri MM2 enerji alan programından sağlanmıştır. BSU molekülü içindeki iki

bezotriazol parçası diğer bileşiklerden daha çok paralellik göstermiştir. Bu BSU'nun inhibisyon etkilerini artırmaya yardımcı olmuştur.

Larabi, L., Benali, O., Mekelleche, S.M., Harek, Y., (2006); Hidroklorik asit içinde bakırın korozyon inhibisyonuna 2-merkapt-1-metilimidazol'ün etkisi dc polarizasyon, alternatif akım impedans ve kütle kaybı teknikleri kullanılarak araştırılmıştır. Bakırın korozyon hızındaki belirgin azalma gözlenmiştir. Korozyon hızının inhibitörün konsantrasyonuna bağlı olduğu bulunmuştur. Adsorplanmış inhibitörün yüzey alanının derecesi alternatif akım impedans tekniği ile belirlenmiştir ve Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu bulunmuştur. Potansiyodinamik polarizasyon verileri inhibitörün karma tür olduğunu göstermiştir ama anodik etki çok belirgindir. Katodik ve anodik Tafel alanlarının eğimleri yaklaşık olarak sabittir ve inhibitörün konsantrasyonundan bağımsızdır. Bu inhibitörün fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonlarla bakır yüzeyini kapatmasıyla korozyon reaksiyonunu azaltmıştır. İnhibisyon mekanizmasında inhibitörün kimyasal yapısındaki saçılmalar tartışılmıştır. Ayrıca, adsorpsiyon ve çözünme süreçleri için bazı termodinamik veriler görüşülmüş ve hesaplanmıştır. Araştırmalardan bileşiklerin reaktifliği Fukui gösteriminden analiz edilmiştir.

Amar, H., Benzakour, J., Derja, A., Villemin, D., (2006); %3'lük NaCl ortamı içinde piperidin 1- yl- fosfonikasit ve (4- fosfo- piperazin- 1- yl) fosfonikasitin demirin inhibisyon etkisi elektrokimyasal ve gravimetrik ölçümlerle incelenmiştir. Fosfonikasitin artan konsantrasyonu korozyon potansiyelini negatif değere doğru kaydırmıştır ve korozyon hızı düşmüştür. PPA ve PPPA'nın oluşumunda korozyon hızı artışı ile inhibisyon etkisini artırır. ARMCO demir yüzeyi üzerine absorplanmış bileşenlerin Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğunu korozyon kütle kaybı testleri göstermiştir.

Abelev, E., Starosvetsky, D., Ein-Eli, Y., (2007); Bu çalışmada bakırın korozyonuna 2,4-hekzadienoik asit potasyum tuzu ($KCH_3CH=CHCH=CHCO_2$)'nun etkisi araştırılmıştır. Havalandırılmış sülfat ve klorit çözeltileri içerisinde bakırın korozyonunun, pH ve potasyum sorbat konsantrasyonunun artması ile arttığı görülmüştür. Sülfat çözeltileri içerisinde bu inhibitörün optimum konsantrasyonu 10g/L bulunmuştur. Bakır, potasyum sorbatın varlığında klorit iyonları tarafından

korozyon saldırısına yüksek direnç göstermiştir. X-ray fotoelektron spektroskopisi(XPS) önerilmiş ve çalışılmıştır. Bakırın koruyuculuğu bakırlı oksit, bakır hidroksit ve bakır(II)- sorbat metal yüzeyinde karma katman formasyonu elde edilmiştir.

Ma, H., Song, T., Sun, H., Li, X., (2008); 1- metil- 5-merkapt- 1, 2, 3, 4-tetrazol (MMT)’ün demire etkisi incelenmiştir. 0,5M H₂SO₄ çözeltisinde inhibitörün inhibisyon kabiliyeti elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile araştırılmış. Sonuçlar; çözeltinin pH değerleri ve inhibitörün konsantrasyonu ile kıyaslanmıştır. Elde edilen sonuçlar MMT’nin iyi bir inhibitör olduğunu ve asidik çözeltide kendiliğinden oluşmuş filmlerin iyi bir koruma etkisi gösterdiği ve inhibisyon veriminin %98 olduğunu göstermiştir.

Quartarone, G., Battilana, M., Bonaldo, L., (2008); İndol-3-karboksilik asit (ICA)’in bakırın korozyonuna inhibisyon etkisi 0,5M H₂SO₄ çözeltisi içinde 25°C’den 55°C’e aralığında potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) teknikleri kullanılarak çalışılmıştır. Her iki teknik ölçümden elde edilen sonuçlar çalışılan konsantrasyon aralığında iyi bir inhibitör olduğunu ortaya çıkarmıştır. Nyquist çizgileri gerçek alan altındaki merkez üzerinde basık yarım daireler olduğunu göstermiştir. İndol-3-karboksilik asit (ICA)’in adsorpsiyon davranışı Langmuir izotermiyle incelenmiştir.

Sherif, E. M., Erasmus, R.M., Comins, J.D., (2008); Korozyon inhibitörü olarak 5- (3- aminofenil)- tetraazol (APT) 0,5M HCl asidik çözeltisi içinde bakırın korozyonuna etkisi potansiyodinamik polarizasyon, kronoamperometri (CA), elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), kütle-kayı ve raman spektroskopisi kullanılarak çalışılmıştır. Elektrokimyasal ölçümler APT’nin varlığında, APT’ nin konsantrasyonunun önemli ölçüde artması katodik, anodik korozyon hızları olmakla birlikte korozyon akımları da azalmıştır. Bu etki 200 mV’da bakırın çözünme akımları azalır. Polarizasyon dirençleri ve inhibisyon etkisi CA ve EIS ölçümleriyle gösterilmiştir. Kütle kaybı verileri bakırın korozyon hızını minimuma düşüğünü ve inhibisyon etkisi APT’nin varlığında maksimuma yükseldiğini göstermiştir.

Achary, G., Sachin, H.P., Naik, Y.A., Venkatesha, T.V., (2008); Hidroklorik asitte yumuşak çeliğin korozyonuna 3- formil- 8 – hidroksi kinolin(FQ) ve 8-

hidroksikinolinin (HQ) inhibisyon etkisi araştırılmış. Kütle kaybı, polarizasyon ve elektrokimyasal impedans teknikleri kullanılmış. Sonuçlar inhibisyon veriminin inhibitör konsantrasyonunun ve sıcaklığın artmasıyla azaldığını göstermiştir. İnhibitörlerin adsorbsiyonunun Langmuir adsorbsiyon izotermine uyduğu bulunmuştur. FQ'nun, HQ'dan daha fazla inhibisyon etkisi gösterdiği görülmüştür.

Solmaz, R., Gardeş, G., Yazıcı, B., Erbil, M., (2008) ; 2- amino- 5- merkaptto-1,3,4-tiyadiazol (2A5MT)'ün yumuşak çelik üzerine 0,5M HCl çözeltisinde adsorpsiyonu ve korozyonuna inhibitör olarak etkisi uzun ve kısa bekletme sürelerinde araştırılmıştır. Bu amaçla, potansiyodinamik polarizasyon, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EİS), lineer polarizasyon (LPR), termogravimetrik analiz (YGA) teknikleri uygulanmıştır. 2A5MT'nin 0,5M HCl çözeltisinde hem anodik hem de katodik reaksiyonları yavaşlattığı için karma inhibitör olduğu belirlenmiştir. Sonuçlar 2A5MT nin 0,01M derişimde 120 saat sonunda %99'dan fazla etkinliğe sahip olduğunu göstermiştir.

Barouni, K., Bazzi, L., Salghi, R., Mihit, M., Hammouti, B., Albourine, A., El Issami, S., (2008); Molar nitrik çözeltisi içerisinde bakırın korozyonu üzerine beş amino asit(AA)'in inhibisyon etkisi kütle kaybı ve elektrokimyasal polarizasyon teknikleri kullanılarak çalışılmıştır.Valin (Val) ve glisin (Gly) korozyon prosesini hızlandırmıştır; ama arjinin (Arg), lisin (Lys) ve sistein (Cys) korozyon olayını engellemiştir. Sistein en iyi inhibitördür. 10^{-3} M'da konsantrasyonun artması ile verim %61'e varmıştır. Kuantum kimyasal hesaplamaları ve inhibisyon etkisi arasındaki korolasyon yarı deneyimsel metotlar kullanılarak tartışılmıştır.

Zhang, D., Cai, Q., He, X., Gao,L., Kim, G. S., (2009); Bakır için 0,5M HCl çözeltisi içinde toksik olmayan glutatyon korozyon inhibitörünün etkisi kütle-kayıbı tekniği, siklik voltametri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve potansiyodinamik polarizasyon kullanılarak çalışılmıştır. 10 mM konsantrasyon seviyesinde glutatyon için maksimum koruyucu etkisi yaklaşık %92,7'ye varmıştır. Potansiyodinamik polarizasyon ve impedans ölçümlerinden elde edilen sonuçlar iyi etki gösterdiğini göstermiştir. Glutatyonun bakır yüzeyine adsorpsiyonu Langmuir izoterminden takip edilmiştir. Bakır üzerindeki glutatyonun adsorpsiyon serbest

enerjisi (32 kJ mol^{-1}) metal yüzeyi üzerindeki inhibistyonun fiziksel adsorpsiyonundan ortaya çıkarılmıştır.

Singh, A.K., Quraish, M.A., (2009) ; 2,2'benzotiazol disülfid 308K 'de 1M HCl ve $0,5\text{M}$ H_2SO_4 ortamında yumuşak çelik korozyonu inhibisyon etkisi kütle kaybı (EIS), polarizasyon ve SEM çalışmaları kullanılarak araştırılmıştır. BTDS en iyi etkiyi 1M HCl oranla $0,5\text{M}$ H_2SO_4 içinde göstermiştir. BTDS her iki asidik ortamda karma inhibitör olarak davranmıştır.

Khadom, A. A., Yaro, A. S., Kadum, A. A. H., (2010); Bakır-nikel alaşımı korozyonuna $\%5$ HCl içerisinde naftalinamin (NA) ve fenilendiamin (PDA)'nın inhibitör etkisi belirli sıcaklık ve konsantrasyonlarda kütle kaybı tekniği kullanılarak incelenmiştir. İnhibitör etkinliğinin maksimum değeri 35°C 'de ve $0,085\text{M}$ inhibitör konsantrasyonunda NA için $\%85,6$ 'dır. Düşük değeri 55°C ve $0,01\text{M}$ PDA'nın varlığında $\%1$ 'dir. İki matematiksel model korozyon hızı verisinde kullanılmıştır. Doğrusal olmayan bağlanım analizleri ilk modelin yüksek korozyon katsayısı ile ikinci modelden daha iyi olduğunu göstermiştir.

Hamed, E., (2010); $15-55^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında Na_2SO_4 çözeltisi ortamında bakırın korozyonuna potasyum folatın (yeşil inhibitör) farklı konsantrasyonlarının inhibisyon etkisi potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniği kullanılarak araştırılmıştır. Polarizasyon eğrileri potasyum folatın eklenmesi bakır korozyonunu engellediğini göstermiştir. Folat anyonu anodik tür inhibitör olarak davranmıştır. Folat anyonunun konsantrasyonunun artması ile inhibisyon etkisi artar. Ama Na_2SO_4 konsantrasyonunun ve sıcaklığın artması ile de inhibisyon etkisi azalır.

Benali, O., Larabi, L., Harek, Y., (2010); Sülfürik asit çözeltisi içinde bakırın korozyonuna 2-merkaptio-1metilimidazol (MMI)'nin inhibisyon etkisi 30°C sıcaklıkta araştırılmıştır. Bu etki elektrokimyasal impedans spektroskopisi, potansiyodinamik polarizasyon ve gravimetrik ölçümler kullanılarak incelenmiştir. Çalışmanın sonuçları MMI'nin inhibisyon etkisinin konsantrasyona bağlı olduğunu ve 10^{-4}M 'da yaklaşık $\%81$ olduğunu göstermiştir. İnhibitör, Langmuir adsorpsiyon izotermi modeline göre bakır yüzeyi üzerine adsorplanmıştır. Adsorpsiyonun standart serbest enerji değeri bu izotermden hesaplanmıştır.

Qin, T. T., Li, J., Luo, H. Q., Li, M., Li, N. B., (2011); 2,5-Dimerkapto-1,3,4-tiyadiazol (DMTD) tek katmanın asidik çözelti içinde bakır korozyonuna karşı koruyuculuğu araştırılmıştır. 0,5M HCl içinde siklik voltametri, potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi metotları kullanılarak araştırılmıştır. Sonuçlar DMTD'nin 10 saat zamanın sonunda kendiliğinden etkili bir şekilde korozyonu engellediğini ortaya çıkarmıştır. Yüzey gözlemleri elektron tarama mikroskopisi (SEM), Fourier dönüşüm infrared spektroskopisi ve açılçerler kullanılarak incelenmiştir. Moleküler benzerlik bakır yüzeyi üzerinde DMTD molekülünün adsorpsiyon modeline benzetilerek uygulanmıştır.

Solmaz, R., Altunbaş Şahin, E., Döner, A., Kardaş, G., (2011); 0,5M H₂SO₄ çözeltisi içinde bakırın korozyonuna rodanin (Rdn) ve iyodid iyonunun sinerjistik inhibisyon etkisi kimyasal teknikler kullanılarak çalışılmıştır. Substratların yüzey morfolojileri elektron tarama mikroskopu (SEM) ile incelenmiştir. Çıplak elektrot yüzeyinin başlıca analizleri EDX enerji dağılım X-ray spektroskopisi ile yapılmıştır. Rodaninin bakırın korozyonu üzerine inhibisyon etkisi iyi bir şekilde sağlanmıştır. Dahası, inhibisyon etkisinin ilerlemesiyle varolan iyodid iyonlarının sinerjistik etkileri artmıştır. Sonuç olarak, inhibisyonun mekanizması görüşülmüş ve önerilmiştir.

Tian, H., Li, W., Hou, B., (2011); Farklı koşullar altında bakırın korozyon direnci üzerine biyosentetik bir hormonun etkileri kuantum kimyası hesaplamaları, kütle kaybı, elektrokimyasal teknikler, SEM, EDS ve FTIR aracılığıyla değerlendirilmiştir. Karşılaştırılan sonuçlar karma inhibitör olarak davrandığını, bakır yüzeyi üzerine adsorpsiyon ile yük transferinin durduğunu göstermiştir. Termodinamik hesaplamalar kemisorpsiyonun Langmuir izaotermine uyduğunu göstermiştir. Adsorpsiyon miktarı daldırma zamanı ile artmıştır. Alkali koşullar altında inhibitör ile korozyon direnci asidik veya nötral koşullardan daha iyidir. Farklı sıcaklıklarda ve uzun zaman daldırmaları esnasında iyi inhibisyon performansları gözlenmiştir.

3. MATERYAL VE METOD

3. 1. Materyal

Elektrolit: 0,5M H_2SO_4 çözeltisi ve farklı derişimlerde 4- Piperidin karboksilik asit içeren 0,5M H_2SO_4 çözeltileri.

Elektrot Metalleri:

Çalışma elektrodu: Bakır elektrot

Referans elektrot: Gümüş- gümüş klorür elektrot ($Ag/ AgCl, Cl^-$)

Karşı Elektrot: 2 cm^2 yüzey alanına sahip platin levha, karşı elektrot olarak kullanılmıştır.

Elektrokimyasal Analiz Cihazı:(CHI 604 Electrochemical Analyzer, Seri No. 64721A): AC impedans ölçümleri ve akım-potansiyel eğrilerinin elde edilmesinde kullanılmıştır.

Manyetik Karıştırıcı: Çözeltileri karıştırmak için kullanılmıştır.

Mekanik Parlaticı: Elektrotların yüzeyinin parlatılmasında kullanılmıştır.

3.2. Metod

3.2.1. Elektrotların Hazırlanması

Çalışma elektrotları silindirik metal çubuklardan 5 cm uzunluğunda kesilmiş taban alanlarından bir tanesi delinerek iletkenliği sağlamak için bakır tel geçirilmiştir. Sadece diğer taban alanı (çalışma yüzeyi) açıkta kalacak şekilde polyester blok ile kaplanmıştır. Bu şekilde hazırlanan bakır elektrotunun yüzey alanı 0,283 cm^2 'dir. Çalışma elektrotlarının yüzeyi bütün ölçümlerden önce mekanik parlaticıda değişik tanecik boyutlu (320- 1200) zımpara kağıtları ile parlatıldıktan sonra sırasıyla saf su ile yıkanmış, etanolden geçirilmiş ve saf su ile tekrar yıkandıktan sonra filtre kağıdı ile kurutulup çözeltiye daldırılmıştır.

3.2.2. Elektrokimyasal Ölçümler:

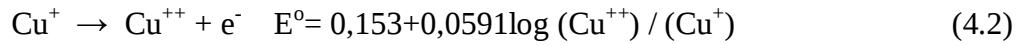
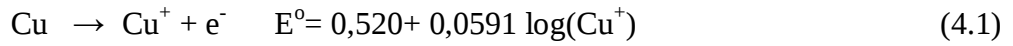
Hazırlanan elektrotlar 0,5M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde 1 saat bekletildikten sonra üç elektrot tekniğinden yararlanılarak atmosfere açık koşullarda 5 mV/s tarama hızı ile taranarak akım potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Açık devre potansiyelinde AC impedans tekniği kullanılarak Nyquist diyagramları 10⁵~ 10⁻³ Hz frekans aralığında 5mV genlik kullanılarak elde edilmiştir.

Bakır elektrotlar 0,5 M H₂SO₄ ve değişik derişimlerde inhibitör içeren çözeltilere daldırılmış, çözelti içerisinde 1 saat bekletildikten sonra elektrotların açık devre potansiyelleri ölçülmüştür ve SEM görüntüleri alınmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Bakırın 0,5M H₂SO₄ Çözeltisi İçerisinde Elektrokimyasal Davranışı

Bakırın 0,5M H₂SO₄ çözeltisinde atmosfere açık koşullarda 0,012 V açık devre potansiyelinden itibaren katodik (a) ve anodik (b) yönde 5 mV s⁻¹ tarama hızında elde edilen akım potansiyel eğrileri Şekil 4.1’de verilmektedir. Şekil 4.1.a’da katodik yönde açık devre potansiyelinden itibaren -0,6V’a kadar potansiyel aralığında akımın sabit olduğu bölgede oksijen indirgenmesi, -0,6V tan itibaren hidrojen indirgenmesi gerçekleşmektedir. Bakırın 0,5M H₂SO₄ çözeltisinde atmosfere açık koşullarda 0,012 V açık devre potansiyelinden itibaren (b)anodik yönde elde edilen akım potansiyel eğrisinde ~0,80 V’a kadar oluşan akım yoğunluğundaki artış, bakırın yükseltgenmesine karşılık gelmektedir. 0,5 M H₂SO₄ içerisinde bakır elektrot için anodik reaksiyon ve buna bağlı potansiyel bağıntısı aşağıda verilmektedir (Pourbaix, 1966):



Bakır elektrotta asidik ortamda gerçekleşen katodik reaksiyonlar ise aşağıdaki gibidir:

Hidrojen indirgenme reaksiyonu;

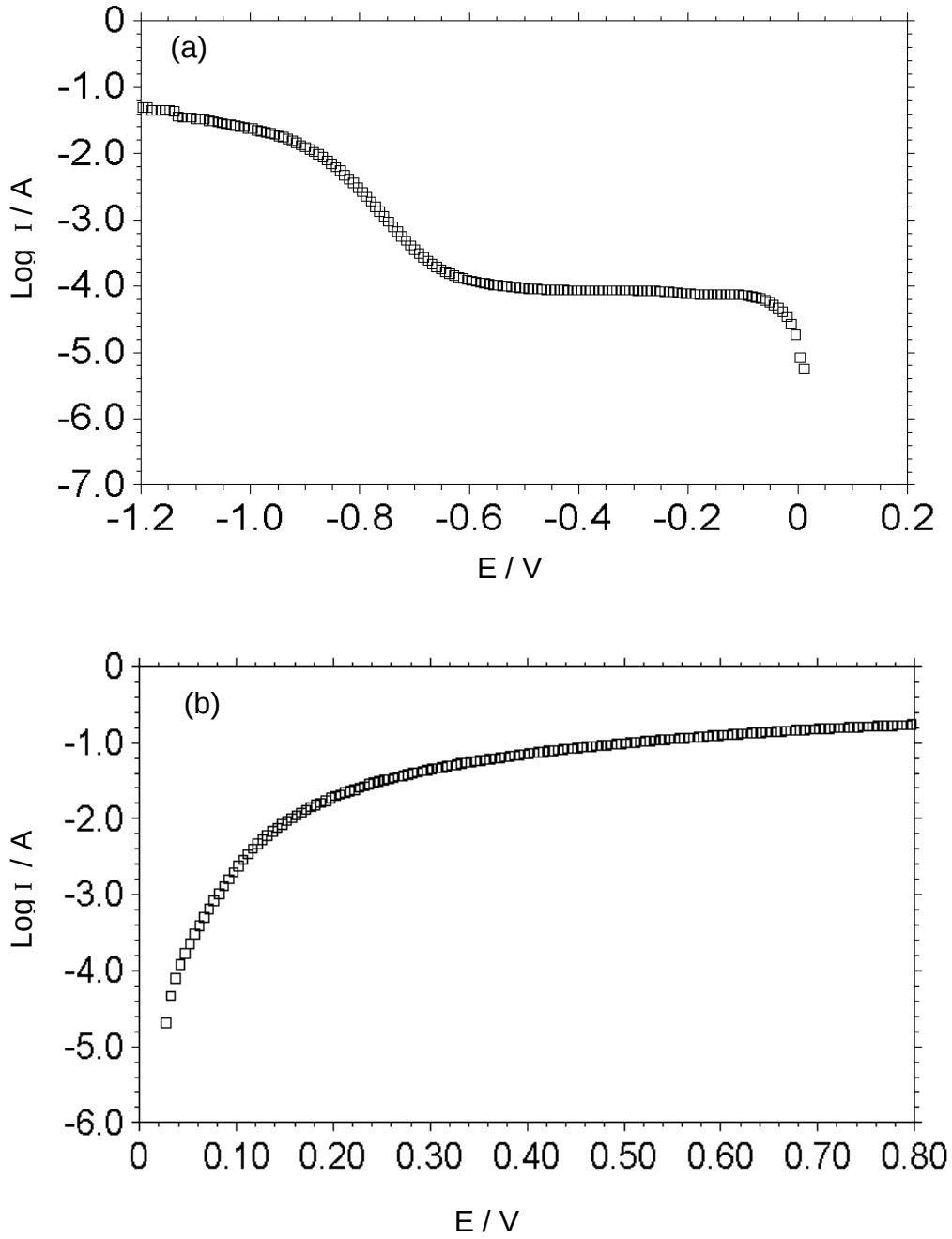


$$E^0 = 0,000 - 0,0591 \text{ pH} - 0,0295 \log \text{PH}_2$$

Oksijen indirgenme reaksiyonu



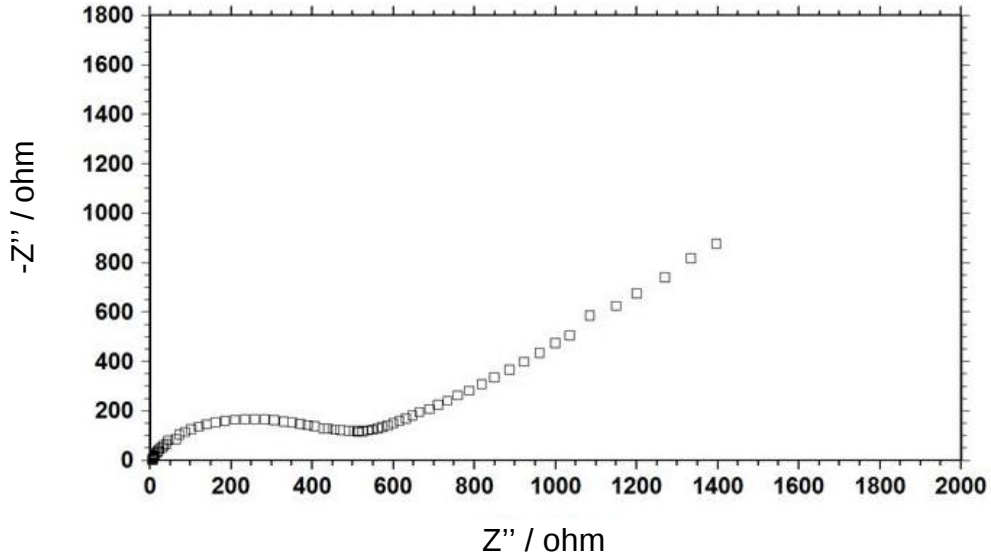
$$E^0 = 1,228 - 0,0591 \text{ pH} + 0,0148 \log \text{PO}_2$$



Şekil 4.1. 0,5M H_2SO_4 içerisinde bakır elektrotun yarı logaritmik (a) katodik ve (b) anodik akım potansiyel eğrileri.

Şekil 4.2’de 0,5M H_2SO_4 içerisinde, atmosfere açık koşullarda bakır elektrot için açık devre potansiyelinde elde edilen Nyquist eğrisi verilmiştir. Şekil 4.2.de görüldüğü gibi Nyquist eğrisi, yüksek frekans bölgesinde bir lup ve düşük frekans bölgesinde bir açısıl kısımdan oluşmaktadır. Yüksek frekans bölgesinde oluşan lup basık bir yarım daire şeklindedir. Düşük frekans bölgesinde oluşan açısıl kısım

bakırın yüzeyinde difüzyon denetimli çözünmenin varlığını göstermektedir. Bakır yüzeyinde oluşan oksit tabakası nedeniyle korozyon oksit katmanında, porlar arasında gerçekleşmektedir. Bode eğrisinden elde edilen direnç değeri 1648,16 Ω olarak belirlenmiştir.



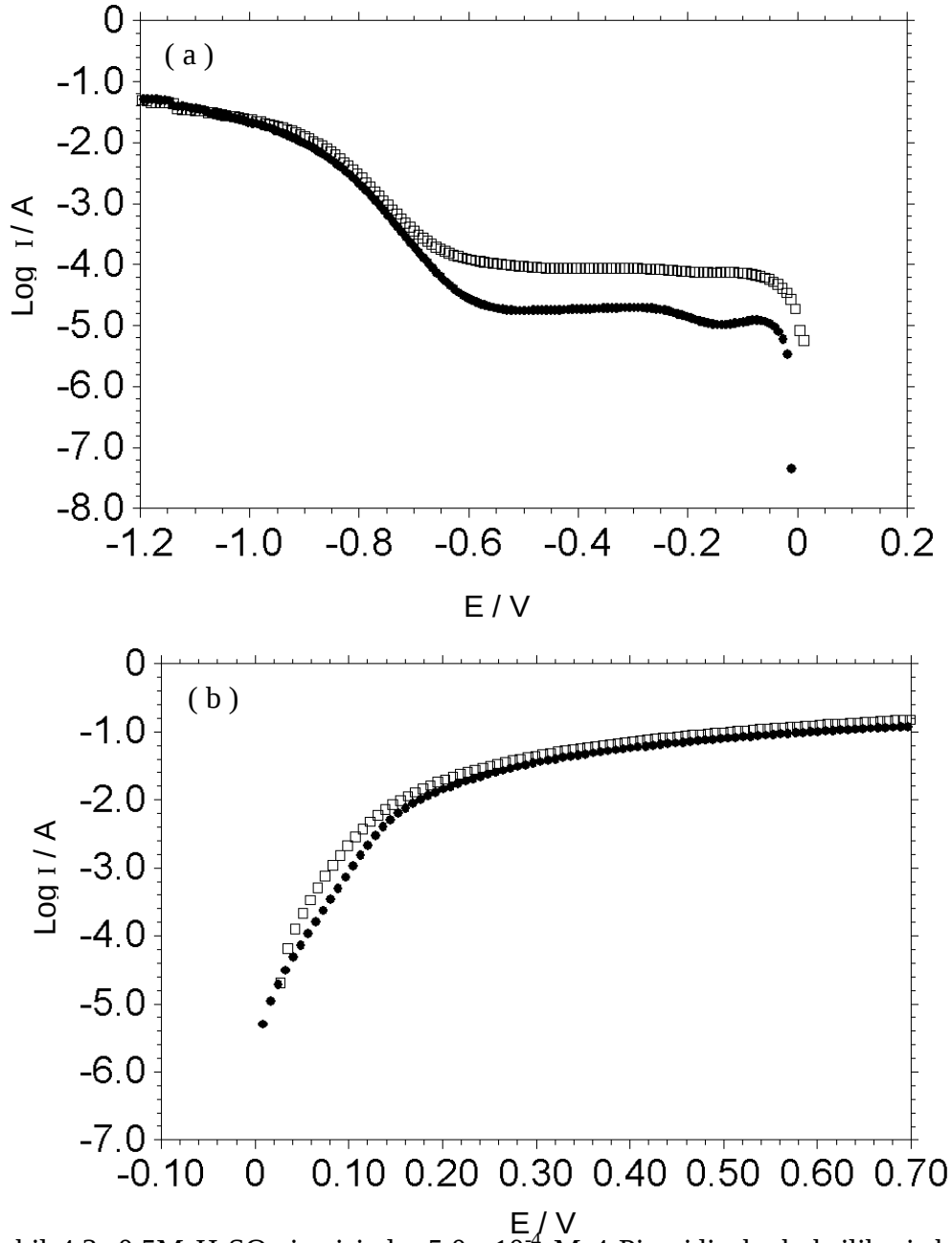
Şekil 4.2. 0,5 M H₂SO₄ içerisinde bakır elektrotun açık devre potansiyelinde Nyquist eğrisi.

4.2. 4-Piperidin Karboksilikasit + 0,5M H₂SO₄ Çözeltisinde Bakırın Elektrokimyasal Davranışı

4.2.1. Akım-Potansiyel Eğrileri

0,5M H₂SO₄ çözeltisinde $5,0 \times 10^{-4}$ M 4-Piperidin karboksilikasit içeren ve içermeyen ortamlarda, atmosfere açık koşullarda bakır elektrot için 5 mV s^{-1} tarama hızı ile elde edilen yarı logaritmik katodik(a) ve anodik(b) akım potansiyel eğrileri Şekil 4.3'de verilmektedir. Şekil 4.3 a da görüldüğü gibi açık devre potansiyelinden başlayarak negatif potansiyellere ilerledikçe akım yoğunluğunun inhibitörsüz ortama göre, inhibitörlü ortamda azaldığı görülmektedir. Anodik akım potansiyel eğrilerinde ise açık devre potansiyelinden itibaren $\sim 0,20\text{V}$ a kadar akım yoğunluğu değerlerinin inhibitörsüz ortama kıyasla daha düşük olmaktadır (Şekil 4.3.b). $\sim 0,2\text{V}$ potansiyel

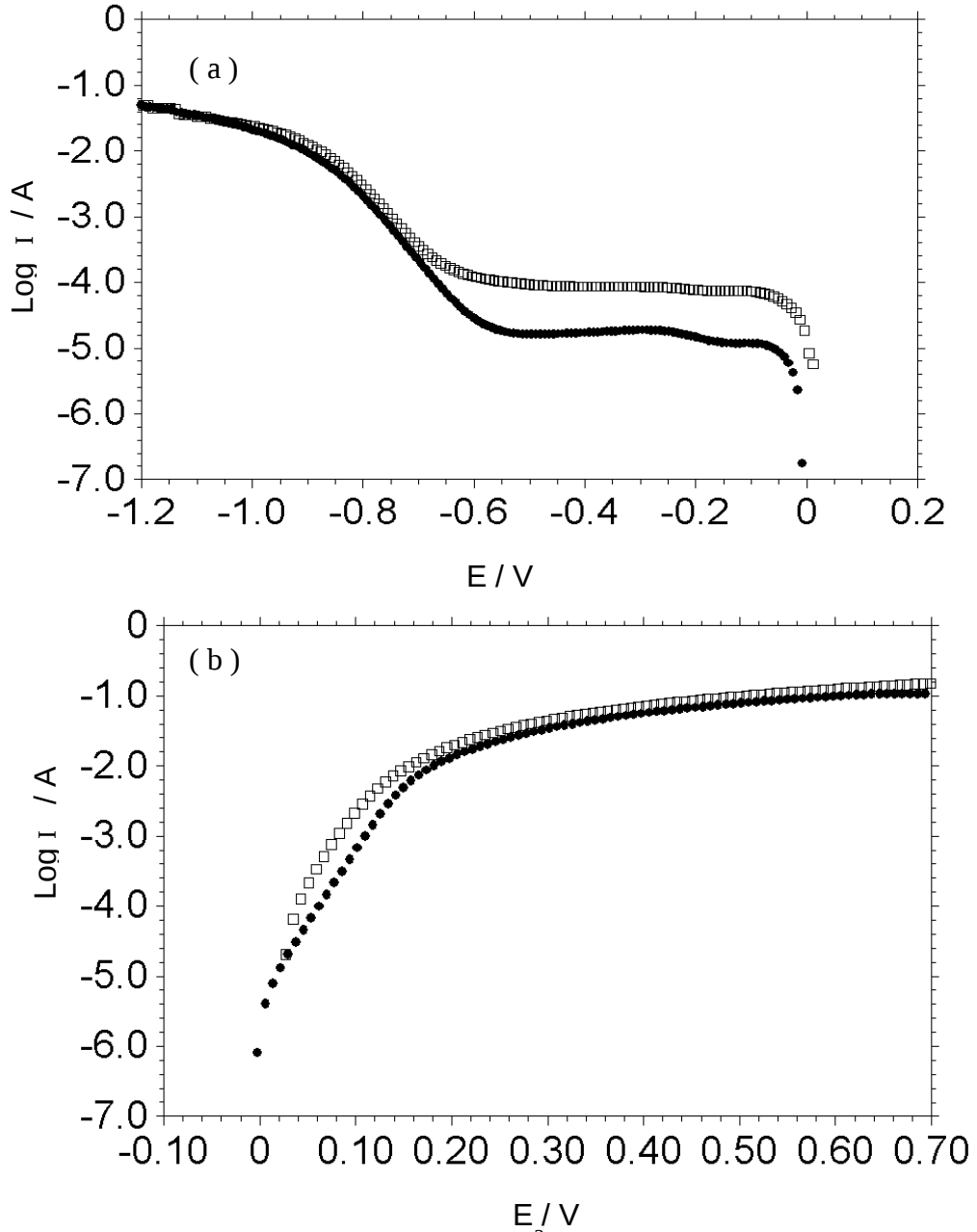
değerinden daha pozitif potansiyellere doğru akım yoğunluğu değerlerinin inhibitör moleküllerinin metal yüzeyinden uzaklaşmasına ve metalin yükseltgenmesine bağlı olarak yüzeyi çabuk terk etmesi sonucu genişleyen yüzey alanında bakırın çözünmesinin hızlı bir şekilde arttığı görülmektedir. $5,0 \times 10^{-4}$ M 4-Piperidin karboksilikasit'in 0,5M H_2SO_4 çözeltisine eklenmesi sonucu metal yüzeyi ile etkileşen inhibitör molekülleri tarafından yüzey belirli bir oranda kapanarak korozif ortama karşı korunmuştur. Anodik ve katodik yönde elde edilen yarı logaritmik eğrilerde akım yoğunluğu değerlerinin azaldığı görülmektedir.



Şekil 4.3. 0,5M H_2SO_4 içerisinde, $5,0 \times 10^{-4}$ M 4-Piperidin karboksilikasit bulunan çözeltideki bakır elektrotun yarı logaritmik katodik(a) ve anodik(b) akım potansiyel eğrileri, inhibitörlü (•), inhibitörsüz (□).

0,5M H_2SO_4 çözeltisinde $1,0 \times 10^{-3}$ M 4-Piperidin karboksilikasit içeren ve içermeyen ortamlarda, atmosfere açık koşullarda bakır elektrot için 5 mV s^{-1} tarama hızı ile elde edilen yarı logaritmik katodik(a) ve anodik(b) akım potansiyel eğrileri Şekil 4.4'de verilmektedir. Şekil 4.4'a da görüldüğü gibi -0,008 V açık devre potansiyelinden daha katodik potansiyellere gidildikçe çıplak bakırda olduğu gibi

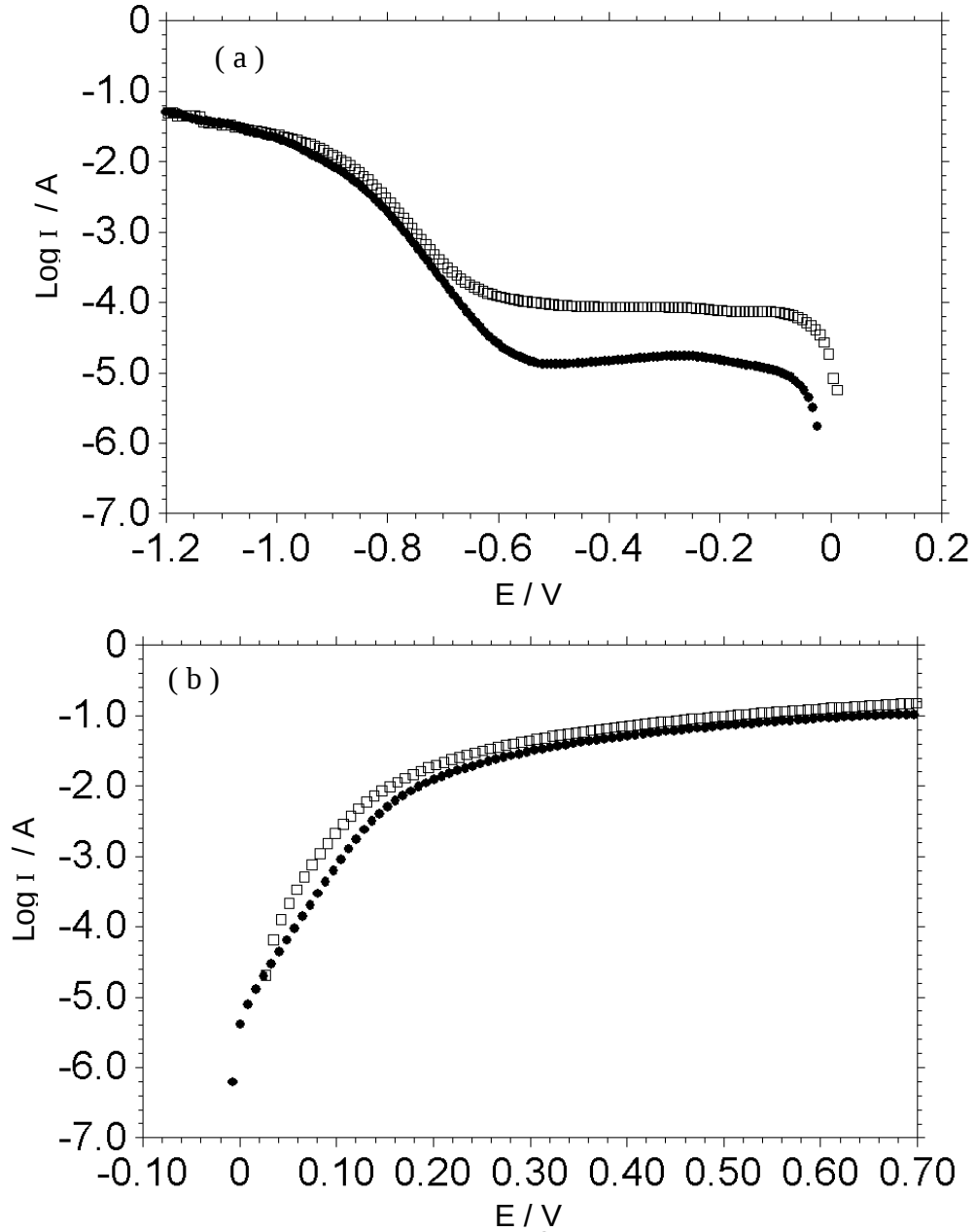
akım önce artmış daha sonra $\sim -0,20$ V' tan itibaren oksijen indirgenmesi sebebiyle akım $\sim -0,57$ V' a kadar hemen hemen sabit kalmıştır. Bu potansiyel aralığında oksijen indirgenmesi gerçekleşmektedir. $\sim 0,57$ V'tan itibaren oksijen indirgenmesi yerini hidrojen indirgenmesine bırakmıştır. $0,5$ M H_2SO_4 çözeltisinde $5,0 \times 10^{-4}$ M 4-Piperidin karboksilikasit içeren ve içermeyen ortamlarda elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri kıyaslandığında inhibitörün korozif ortama eklenmesi özellikle oksijen difüzyon akımlarını düşürerek metal yüzeyinde katodik olayı yavaşlattığı söylenebilir. Metal yüzeyine adsorbe olan inhibitör molekülü yüzeyi kapatarak korozif ortama karşı bir bariyer etkisi oluşturmuş, oksijen ve hidrojen indirgenmesine karşılık gelen reaksiyonları yavaşlattığı görülmüştür. Anodik akım-potansiyel eğrisi incelendiği zaman çıplak eğriye göre inhibitörlü eğrinin açık devre potansiyelinin daha negatifte olduğu görülmektedir. (Şekil 4.4.b). Açık devre potansiyelinden daha pozitif potansiyele gidildikçe inhibitör molekülü yüzeye adsorbe olduğundan metalin çözünme mekanizmasını yavaşlatarak yüzeyde bir koruma sağladığı söylenebilir. Hem inhibitörlü hem de inhibitörsüz ortamda elde edilen eğriler bir birine paralel olup korozif ortama inhibitör eklenmesi akım değerlerini düşürmüştür.



Şekil 4.4. 0,5M H₂SO₄ içerisinde, $1,0 \times 10^{-3}$ M 4-Piperidin karboksilikasit bulunan çözeltideki bakır elektrotun yarı logaritmik katodik(a) ve anodik(b) akım potansiyel eğrileri, inhibitörlü (•), inhibitörsüz (□).

0,5M H₂SO₄ çözeltisinde $5,0 \times 10^{-3}$ M 4-Piperidin karboksilikasit içeren ve içermeyen ortamlarda, atmosfere açık koşullarda bakır elektrot için 5 mV s^{-1} tarama hızı ile elde edilen yarı logaritmik katodik(a) ve anodik(b) akım potansiyel eğrileri Şekil 4.5’de verilmektedir. Katodik akım potansiyel eğrilerinde inhibitörlü ortamda,

inhibitörsüz ortama göre açık devre potansiyelinden daha negatif potansiyele doğru gidildikçe akım yoğunluğu değerlerinin azaldığı görülmektedir (Şekil 4.5.a). Anodik akım potansiyel eğrilerinde ise açık devre potansiyelinden itibaren $\sim 0,25V$ a kadar akım yoğunluğu değerlerinin inhibitörsüz ortama kıyasla daha düşük olduğu görülmektedir. (Şekil 4.5.b). İnhibitörsüz ortama göre, inhibitörlü ortamda açık devre potansiyelinden daha pozitif potansiyele doğru gidildikçe, inhibitör moleküllerinin metal yüzeyi ile etkileşmesi nedeniyle akım yoğunluğu değerleri hızla azalmaktadır. $\sim 0,25V$ potansiyel değerinden itibaren daha pozitif potansiyellere doğru akım yoğunluğu değerlerinin inhibitör moleküllerinin metal yüzeyinden kopup gitmesine bağlı olarak yüzeyi çabuk terk etmesi sonucu genişleyen yüzey alanında bakırın çözünmesinin hızlı bir şekilde arttığı görülmektedir. $5,0 \times 10^{-3} M$ 4-Piperidin karboksilikasit'in $0,5M H_2SO_4$ çözeltisine eklenmesi sonucu metal yüzeyi ile etkileşen inhibitör molekülleri tarafından yüzey belirli bir oranda kapanarak korozyon ortamına karşı korunmuştur.

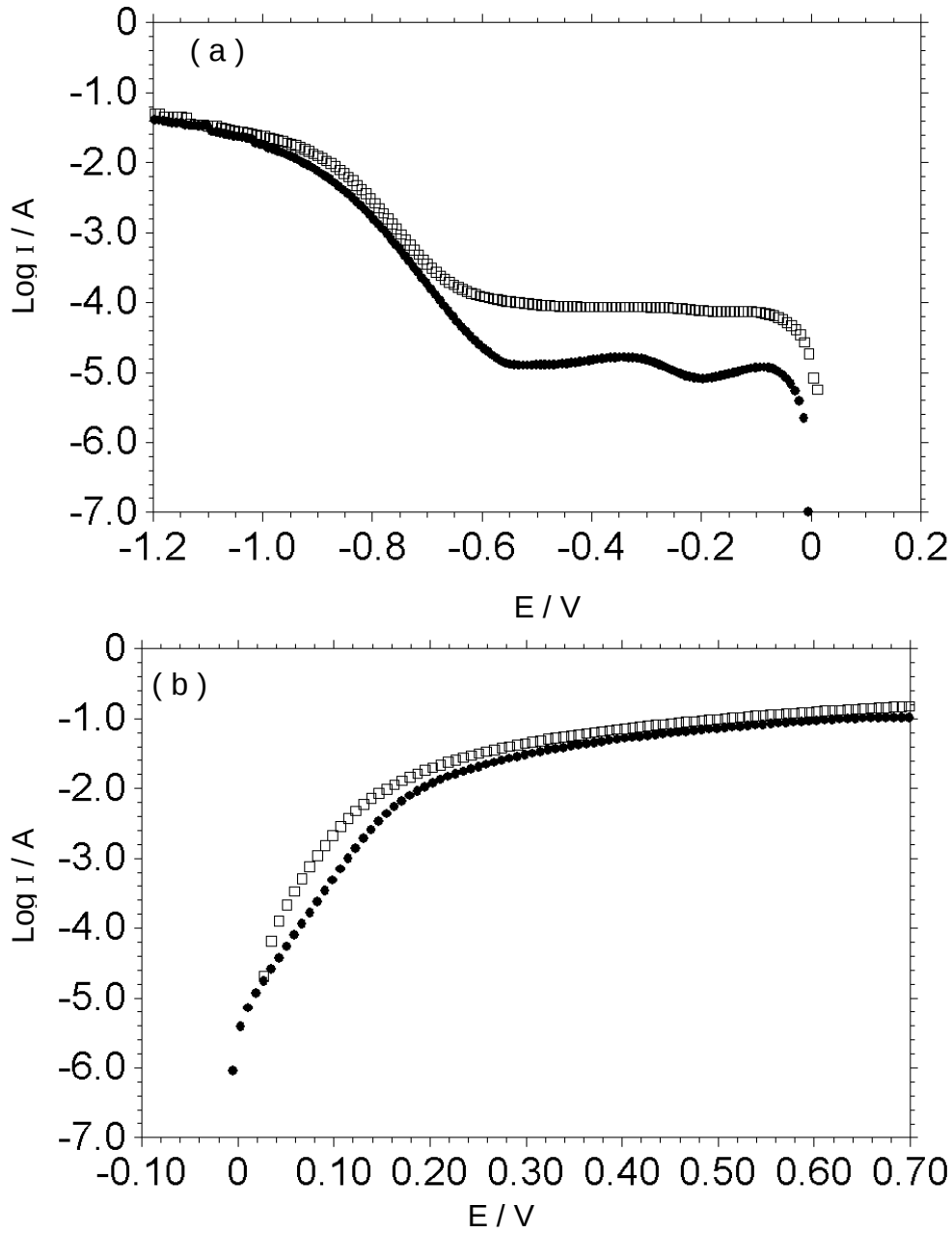


Şekil 4.5. 0,5M H₂SO₄ içerisinde, 5,0x 10⁻³ M 4-Piperidin karboksilikasit bulunan çözeltideki bakır elektrotun yarı logaritmik katodik(a) ve anodik(b) akım potansiyel eğrileri, inhibitörlü (■), inhibitörsüz (□).

0,5M H₂SO₄ çözeltisinde 1,0x10⁻² M 4-Piperidin karboksilikasit içeren ve içermeyen ortamlarda, atmosfere açık koşullarda bakır elektrot için 5 mV s⁻¹ tarama hızı ile elde edilen yarı logaritmik katodik(a) ve anodik(b) akım potansiyel eğrileri Şekil 4.6'de verilmektedir. Korozyon ortamına inhibitör eklendiğinde katodik akım potansiyel eğrilerinde inhibitörlü ortamda, inhibitörsüz ortama göre açık devre

potansiyelinden daha negatif potansiyele doğru gidildikçe inhibitör moleküllerinin metal yüzeyi ile etkileşmesi sonucu akım yoğunluğu değerlerinin azaldığı görülmektedir (Şekil 4.6.a). Bakırın 0,5M H₂SO₄ çözeltisinde 1,0x10⁻² M 4-Piperidin karboksilikasit içeren ortamda açık devre potansiyelinden (-0,005 V) daha anodiğe gidildikçe inhibitör molekülü yüzeye adsorbe olduğundan metalin çözünme mekanizmasını yavaşlatarak yüzeyde bir koruma sağlamaktadır (Şekil 4.6.b).İnhibitör moleküllerinin metal yüzeyi ile etkileşmesi nedeniyle akım yoğunluğu değerleri hızla azalmaktadır.

1,0x10⁻² M 4-Piperidin karboksilikasit içeren ortamlarda metal yüzeyinde tutunan 4-Piperidin karboksilikasit moleküllerinin sayısı daha düşük derişimdeki ortamlara oranla arttığından yüzeyde bir film oluşmuş ve inhibitör moleküllerinin metal yüzeyinde örttüğü alan artmıştır (Quartarone ve ark., 2008). Bu durum anodik ve katodik yöndeki reaksiyonların yavaşlamasına ve her iki yöndeki akım yoğunluklarının daha belirgin bir şekilde azalmasına neden olmuştur.



Şekil 4.6. 0,5M H₂SO₄ içerisinde, 1,0x 10⁻² M 4-Piperidin karboksilikasit bulunan çözeltideki bakır elektrotun yarı logaritmik katodik(a) ve anodik(b) akım potansiyel eğrileri, inhibitörlü (▪), inhibitörsüz (□).

Çizelge 4.1. 0,5M H₂SO₄ içerisinde farklı derişimlerde 4-Piperidin karboksilikasit içeren ortamlarda bakır elektrotun korozyon potansiyelleri (E_{kor}) ve oksijen difüzyon sınır akımı (i_{O_2}, dif) değerleri.

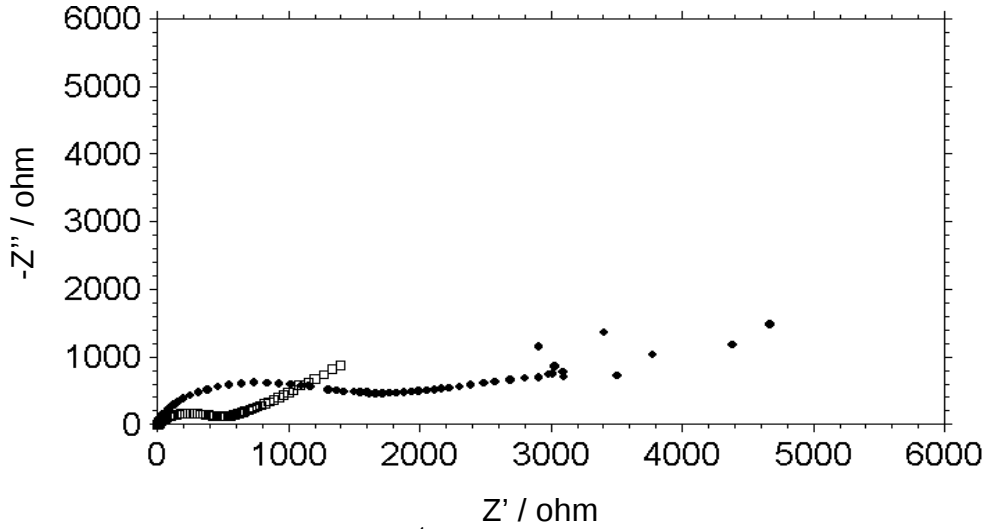
4-Piperidin karboksilikasit (M)	E _{kor} (V/Ag/AgCl)	i_{O_2}, dif (A cm ⁻²)
0	0,0085	30,1x10 ⁻⁵
5,0x10 ⁻⁴	-0,010	6,28x10 ⁻⁵
1,0x10 ⁻³	-0,008	5,78x10 ⁻⁵
5,0x10 ⁻³	-0,016	4,64x10 ⁻⁵
1,0x10 ⁻²	-0,005	4,34x10 ⁻⁵

0,5M H₂SO₄ içerisinde atmosfere açık koşullarda 4-Piperidin karboksilikasit içeren ve içermeyen ortamlarda bakır elektrotun korozyon potansiyelleri, oksijen difüzyon sınır akım değerleri Çizelge 4.1’de verilmektedir. Oksijen difüzyon sınır akımı (i_{O_2}, dif) değerleri katodik yarı logaritmik akım potansiyel eğrilerinden hesaplanmıştır. Çizelgeden de görüldüğü üzere inhibitör derişiminin artmasıyla oksijen difüzyon sınır akımı değerleri düşmüştür. Elde edilen sonuçlar 4-Piperidin karboksilikasit bulunan ortamlarda, inhibitör bakırın yüzeyini kapatarak korozyon hızını düşürdüğünü göstermektedir.

4.2.2. A.C. İmpedans Eğrileri

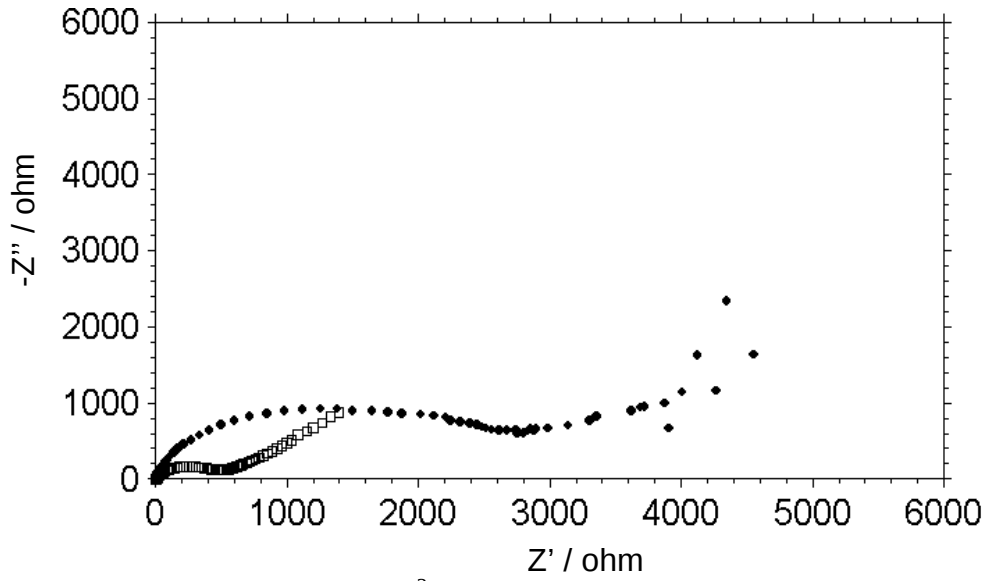
Şekil 4.7’de 0,5M H₂SO₄ çözeltisinde 5,0x10⁻⁴ M 4-Piperidin karboksilikasit içeren ve içermeyen ortamlarda, atmosfere açık koşullarda bakır elektrottan elde edilen Nyquist eğrisi verilmiştir. Şekil 4.7.de görüldüğü gibi 5,0x10⁻⁴ M 4-Piperidin karboksilikasite ait Nyquist eğrisi, yüksek frekans bölgesinde bir lup ve düşük frekans bölgesinde bir lup olmak üzere iki luptan oluşmaktadır. Yüksek frekans bölgesinde oluşan lup basık bir yarım daire şeklindedir. Şekilde görüldüğü gibi inhibitörlü ortamda Nyquist eğrisinde oluşan ikinci lup yüzeyde inhibitör moleküllerinin yığılmasından kaynaklanmaktadır.

Eğriden elde edilen direnç değeri 4549,88 Ω 'dur. Elde edilen lupun direnç değeri, inhibitörsüz ortamda elde edilen lupun direnç değerinden daha fazla olduğu görülmektedir. 4-Piperidin karboksilikasit eklenmesi ile direncin artması, bakır yüzeyinin kısmen kapandığını göstermektedir.



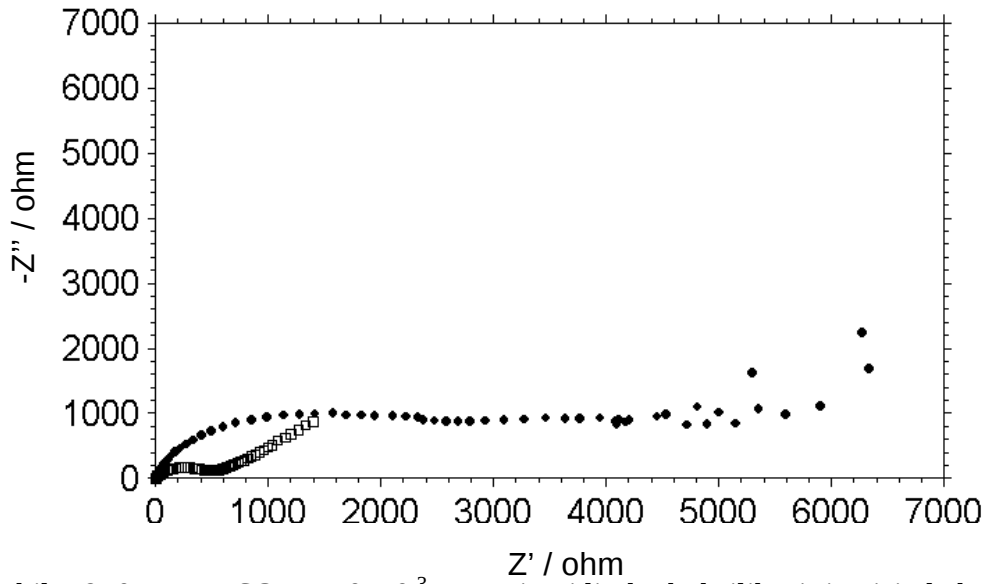
Şekil 4.7. 0,5 M H_2SO_4 + $5,0 \times 10^{-4}$ M 4-Piperidin karboksilikasit içerisinde bakır için açık devre potansiyelinde Nyquist eğrisi, inhibitörsüz ($\square$), inhibitörlü ($\bullet$).

Şekil 4.8'de 0,5M H_2SO_4 çözeltisinde $1,0 \times 10^{-3}$ M 4-Piperidin karboksilikasit içeren ve içermeyen ortamlarda, atmosfere açık koşullarda bakır elektrotta elde edilen Nyquist eğrisi verilmektedir. Açık devre potansiyelinde elde edilen eğriye bakıldığında, yüksek frekans bölgesinde bir lup ve düşük frekans bölgesinde bir açılal kısımdan oluşmaktadır. Eğriden elde edilen direnç değeri 4841,72 Ω 'dur. Elde edilen lupun çapı, inhibitörsüz ortamda elde edilen lupun çapından 3193,56 Ω daha fazla olduğu görülmektedir. İnhibitörün derişiminin artmasına bağlı olarak yüzeyin kapanması daha fazla olmakta ve direnç değerleri artmaktadır.



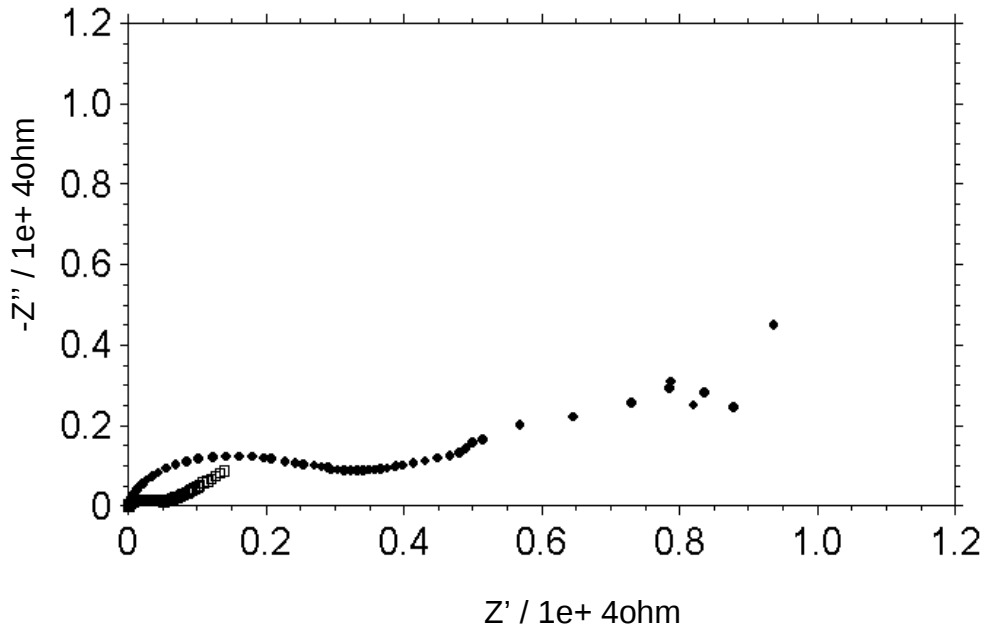
Şekil 4.8. 0,5 M H_2SO_4 + $1,0 \times 10^{-3}$ M 4-Piperidin karboksilikasit içerisinde bakır için açık devre potansiyelinde Nyquist eğrisi, inhibitörsüz ($\square$), inhibitörlü ($\bullet$).

0,5M H_2SO_4 çözeltisinde $5,0 \times 10^{-3}$ M 4-Piperidin karboksilikasit içeren ve içermeyen ortamlarda, atmosfere açık koşullarda bakır elektrotta elde edilen Nyquist eğrisi Şekil4.9'da verilmektedir. Açık devre potansiyelinde elde edilen eğriye bakıldığında, düşük frekans bölgesinde geniş bir lup ve saçılma, yüksek frekans bölgesinde bir luptan oluşmak üzere 2 luptan oluşmaktadır. Eğriden elde edilen direnç değeri 5457,57 Ω 'dur. Elde edilen direnç değerleri, inhibitörsüz ortamda elde edilen direnç değerinden daha fazladır. İnhibitör derişimi arttıkça elde edilen direnç değerleride artmaktadır.



Şekil 4.9. 0,5 M H_2SO_4 + $5,0 \times 10^{-3}$ M 4-Piperidin karboksilikasit içerisinde bakır için açık devre potansiyelinde Nyquist eğrisi, inhibitörsüz (□), inhibitörlü (•).

Şekil 4.10'da 0,5M H_2SO_4 çözeltisinde $1,0 \times 10^{-2}$ M 4-Piperidin karboksilikasit içeren ve içermeyen ortamlarda, atmosfere açık koşullarda bakır elektrotta elde edilen Nyquist eğrisi verilmiştir. Şekil 4.10'da görüldüğü gibi kararlı açık devre potansiyeline ulaşıldıktan sonra bu potansiyelde elde edilen Nyquist eğrisinde, yüksek frekans bölgesinde bir lup ve düşük frekans bölgesinde geniş bir lup olmak üzere iki luptan oluşmaktadır. Düşük frekans bölgesinde oluşan lup geniş ve yığılma şeklindedir. Eğriden elde edilen direnç değeri $10399,20 \Omega$ 'dur. Elde edilen luptun çapı daha çok artmıştır. İnhibitörün derişim miktarının artmasından dolayı yüzeyin kapanması diğer derişimlere oranla daha fazla olmaktadır.



Şekil 4.10. 0,5 M H_2SO_4 + $1,0 \times 10^{-2}$ M 4-Piperidin karboksilikasit içerisinde bakır için açık devre potansiyelinde Nyquist eğrisi, inhibitörsüz ($\square$), inhibitörlü ($\bullet$).

0,5 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde farklı derişimlerde 4-Piperidin karboksilikasit içeren ortamlarda elde edilen Nyquist eğrilerinden hesaplanan polarizasyon direnç değerleri sırasıyla 1648,16 Ω , 4549,88 Ω , 4841,72 Ω , 5457,57 Ω , 10399,20 Ω olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlardan 0,5 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde 4-Piperidin karboksilikasitin derişiminin artması ile eğrilerden elde edilen polarizasyon direnci değerlerinin arttığı görülmektedir. Bu durum ortama eklenen inhibitörün derişiminin artmasıyla metal yüzeyi ile etkileşen moleküllerin sayısının arttığını ve metal yüzeyinde oluşan koruyucu filmin kapattığı yüzey alanının arttığını göstermektedir. Metal yüzeyine adsorplanmış tabaka metalin çözeltiyle etkileşimini azaltarak korozyon hızının azalmasına neden olduğunu göstermektedir. Bakır için inhibisyon etkinliği derişimin artmasıyla artmaktadır.

Çizelge 4.2. 0,5 M H₂SO₄ içerisinde inhibitörlü(4-Piperidin karboksilikasit) ve inhibitörsüz ortamlarda Nyquist eğrilerinden elde edilen çözelti dirençleri, polarizasyon dirençleri ve yüzde etkinlik değerleri(%İE)

4-Piperidin karboksilikasit	R _s ,Ω	R _p ,Ω	%İE
0	5,7	1648,16	-
5,0x10 ⁻⁴	4,2	4549,88	64
1,0x10 ⁻³	3,8	4841,72	66
5,0x10 ⁻³	1,2	5457,57	70
1,0x10 ⁻²	4,8	10399,20	84

0,5 M H₂SO₄ içerisinde inhibitörlü (4-Piperidin karboksilikasit) ve inhibitörsüz ortamlarda açık devre potansiyelinde elde edilen Nyquist eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri Çizelge 4.2’de verilmektedir. Çizelgeden görüldüğü gibi 4-Piperidin karboksilikasit derişimi arttıkça R_p değerleri metal yüzeyi ile etkileşen 4-Piperidin karboksilikasit moleküllerinin artmasından dolayı artmakta ve bakır elektrot korozyona karşı daha dirençli hale gelmektedir. Polarizasyon direnci değerlerinden elde edilen inhibitör etkinliklerinin de, inhibitörün derişiminin artmasıyla arttığı gözlenmiştir. En yüksek etkinlik 1,0x10⁻²M 4-Piperidin karboksilikasit içeren ortamda %84 olarak belirlenmiştir.

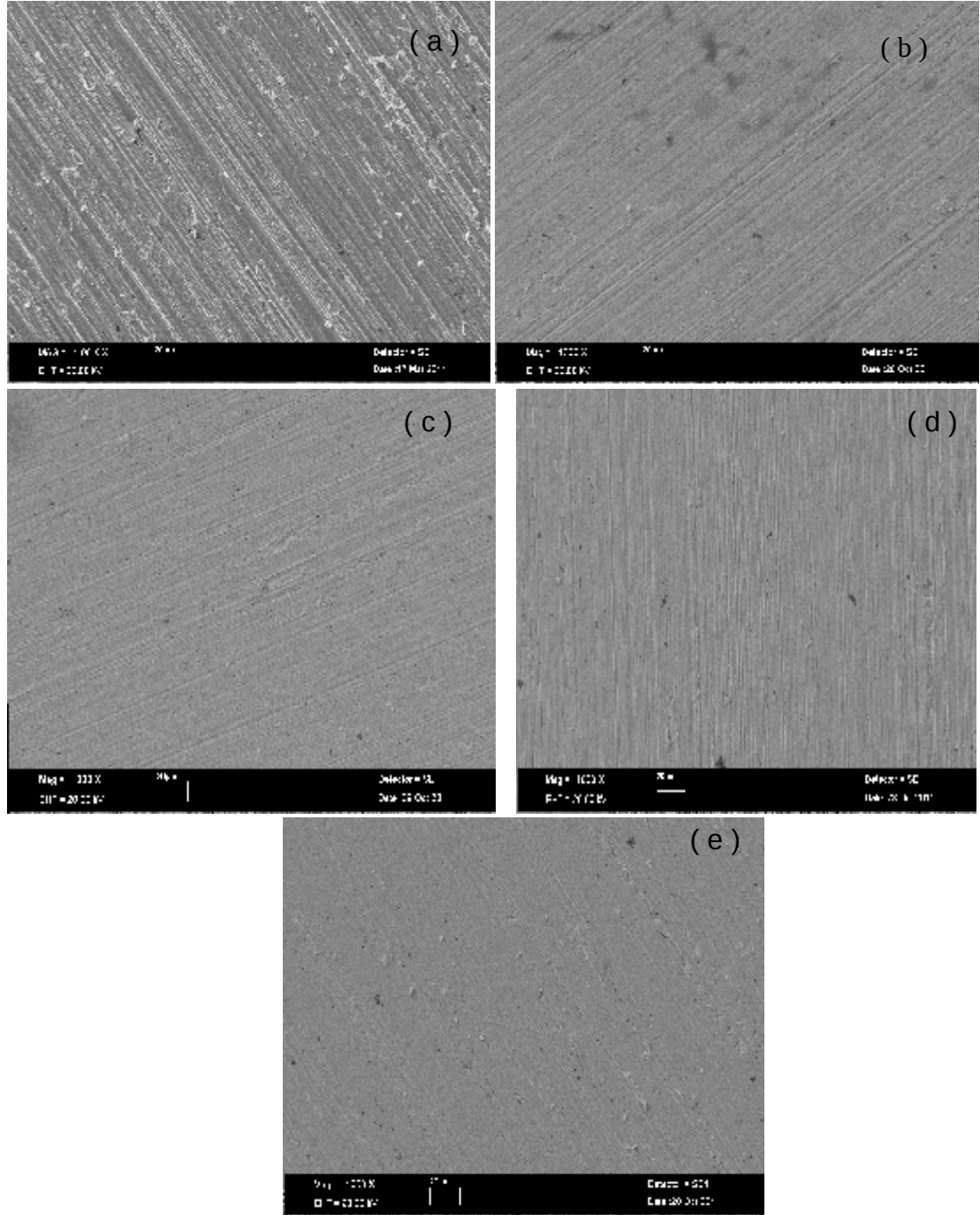
Inhibitör etkinliği (%İE) polarizasyon dirençlerinde aşağıdaki şekilde hesaplanmaktadır:

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

Eşitlikte verilen R_p ve R_p' sırasıyla inhibitörsüz ve inhibitörlü ortamda elde edilen polarizasyon dirençlerini göstermektedir.

4.3. SEM Görüntüleri

Şekil 4.11’da atmosfere açık koşullarda 0,5 M H₂SO₄ ve farklı derişimlerdeki 4-Piperidin karboksilikasit içeren çözeltilerde bakır elektrotun 1 saat bekletildikten sonra çekilen SEM görüntüleri görölmektedir. Şekil 4.11 (a)’da 0,5 M H₂SO₄ çözeltilinde 1 saat bekletilmiş bakır elektrot verilmektedir. Asidik ortamda metal yüzeyi koroziif ortama sürekli maruz kaldığından metal çözünmesi sonucu yüzeyde korozyonun başladığı siyah bölgelerden görölmektedir. Şekil 4.11 (b)’de 0,5 M H₂SO₄ + 5,0x10⁻⁴ M 4-Piperidin karboksilikasit çözeltiline 1 saat süreyle daldırılmış bakır elektrot verilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi bakır, inhibitörsüz ortamdaki elektroda göre siyah kısımlar azalmakta ve daha az çözünmektedir. Şekil 4.11 (c)’de 0,5 M H₂SO₄ + 1,0x10⁻³ M 4-Piperidin karboksilikasit çözeltilinde 1 saat süreyle bekletilmiş bakır elektrot görölmektedir. Şekilden görüldüğü üzere inhibitör derişiminin artmasından dolayı bakır elektrot, inhibitörsüz ortamdaki elektroda göre daha az çözünmüştür. Şekil 4.11 (d)’de 0,5 M H₂SO₄ + 5,0x10⁻³ M 4-Piperidin karboksilikasit çözeltiline 1 saat süreyle daldırılmış bakır elektrot verilmektedir. Şekil 4.11 (d)’de görüldüğü gibi inhibitörün derişimi Şekil 4.11 (c)’deki çözeltiliye oranla inhibitör miktarı daha fazla olduğu için metal daha az çözünmektedir. Şekil 4.11 (e)’de 0,5 M H₂SO₄ + 1,0x10⁻² M 4-Piperidin karboksilikasit çözeltilinde bekletilmiş bakır elektrot verilmektedir. Bu çözeltilde inhibitör derişimi diğer çözeltilerdeki inhibitör derişimlerinden daha fazladır dolayısıyla koroziif ortama karşı koruma diğer derişimlerdekinden daha iyi olmaktadır. Bakır yüzeyine inhibitör adsorplanarak metalin çözünmesini engellemektedir.



Şekil 4.11 Bakır elektrodun (a) 0,5 M H_2SO_4 (b), 0,5 M H_2SO_4 + $5,0 \times 10^{-4}$ M 4-Piperidin karboksilikasit (c) 0,5 M H_2SO_4 + $1,0 \times 10^{-3}$ M 4-Piperidin karboksilikasit (d) 0,5 M H_2SO_4 + $5,0 \times 10^{-3}$ M 4-Piperidin karboksilikasit (e) 0,5 M H_2SO_4 + $1,0 \times 10^{-2}$ M 4-Piperidin karboksilikasit çözeltilerinde 1 saat bekletildikten sonra çekilen SEM görüntüleri.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde bakırın korozyonuna 4-Piperidin karboksilikasitin inhibitör etkisi yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniği ile araştırılmış ve elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir:

1. 0,5 M H₂SO₄ + Farklı derişimlerde 4-Piperidin karboksilikasit (0; 5,0x10⁻⁴; 1,0x10⁻³; 5,0x10⁻³; 1,0x10⁻² M) içeren çözeltelerde bakırın atmosfere açık koşullarda elde edilen akım-potansiyel eğrilerinden elde edilen sonuçlardan;

0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde inhibitör derişimi arttıkça oksijen difüzyon sınır akımı ($i_{O_2, dif}$) değerleri düşmüştür. Çözelti ortamına inhibitörün eklenmesi bakır elektrotu korozif ortama karşı korumuştur.

2. 0,5 M H₂SO₄ + Farklı derişimlerde 4-Piperidin karboksilikasit (0; 5,0x10⁻⁴; 1,0x10⁻³; 5,0x10⁻³; 1,0x10⁻² M) içeren çözeltelerde bakırın atmosfere açık koşullarda polarizasyon dirençleri, AC impedans tekniği ile açık devre potansiyelinde Nyquist eğrilerinden elde edilen sonuçlardan;

0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde, inhibitör derişimlerinin arttırılması ile açık devre potansiyelinde elde edilen polarizasyon dirençleri inhibitörsüz ortamda elde edilen direnç değerlerine oranla daha çok artmaktadır. İnhibitör derişiminin en fazla olduğu çözeltide (1,0x10⁻² M 4-Piperidin karboksilikasit) Nquist eğrilerinden elde edilen en büyük polarizasyon direnci 10399,20 Ω hesaplanmıştır. İnhibitörlü ortamlar inhibitörsüz ortam arasındaki direnç farkı 8751,04 Ω bulunmuştur. Bu derişimde yüzde etkinlik (%EI) değeri %84 olarak belirlenmiştir.

İnhibitörlü ortamda metal yüzeyine adsorbe olan inhibitör molekölü yüzeyi kapatarak korozif ortama karşı bir bariyer etkisi yapmıştır. İnhibitör derişiminin artmasıyla inhibitörün elektrot yüzeyinde oluşturduğu film tabakasının dayanıklılığı artmıştır. İnhibitör derişimi en yüksek(1,0x10⁻² M) olan çözeltide bakır elektrot korozif ortama karşı daha çok korunmuştur. 4-Piperidin karboksilikasit 0,5 M H₂SO₄ ortamında bakırın korozyonunu yavaşlatmaktadır. Asidik ortamda 4-Piperidin karboksilikasit inhibitör katkısı olarak önerilebilir.

KAYNAKLAR

- ABELEV, E., STAROSVETSKY, D., EIN-ELI, Y., 2007. Potassium sorbate- A new aqueous copper corrosion inhibitor Electrochemical and spectroscopic studies. *Electrochimica Acta* 52: 1975-1982
- ACHARY, G., SACHIN, H.P., NAIK, Y.A., VENKATESHA, T.V., 2008. The corrosion inhibition of mild steel by 3-formyl-8-hydroxy quinoline in hydrochloric acid medium, *Materials Chemistry and Physics* , 107: 44–50.
- AMAR, H., BENZAKOUR, J., DERJA, A., VILLEMIN, D., 2003. A corrosion inhibition study of iron by phosphonic acids in sodium chloride solution, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 558:131- 139.
- AMAR, H., BENZAKOUR, J., DERJA, A., VILLEMIN, D., 2006. Piperidin-1-yl-phosphonic acid and (4- phosphono- piperazin- 1-yl) phosphonic acid: A new class of iron corrosion inhibitors in sodium chloride 3% media. *Applied Surface Science*, 252: 6162–6172.
- BAROUNİ, K., BAZZİ, L., SALGHİ, R., MİHİT, M., HAMMOUTİ, B., ALBOURİNE, A., EL ISSAMİ, S., 2008. Some amino acids as corrosion inhibitors for copper in nitric acid solution. *Materials Letters*, 62: 3325-3327.
- BENALI, O., LARABI, L., HAREK, Y., 2010. Inhibiting effects of 2-mercapto-1-methylimidazole on copper corrosion in 0,5M sulfuric acid. *Journal of Saudi Chemical Society*, 14: 231-235.
- EL AZHAR, M., MERNARI, B., TRAISNEL, M., BENTISS, F., 2001. Corrosion inhibition of mild steel by the new class of Inhibitors (2,4 –bis (n-pridyl - 1,3,4- thiadiazoles in acidic media. *Corrosion Science* , 43: 2229 -2238
- ERBİL, M., 1985. *Korozyon I. Segem*, Ankara.
- ERBİL, M., 1984. *Korozyon İnhibitöleri ve İnhibitör Etkinliklerinin Saptanması Segem*, Ankara.
- ERBİL, M., 1987. Alternatif Akım (A.C) Yöntemiyle Korozyon Hızı Belirlenmesi. *Doğa*, 3: 100-111.
- GAMAL K. GOMMA, 1998. Effect of Compounds on Corrsion of Copper in Acid Medium, *Materials Chemistry And Physics* 56, 27-34.

- HAMED, E., 2010. Studies of the corrosion inhibition of copper in Na₂SO₄ solution using polarization and electrochemical impedance spectroscopy. Materials Chemistry and Physics , Inpress.
- KHADOM, A. A., YARO, A. S., KADUM, A.A. H., 2010. Corrosion inhibition by naphthylamine and phenylenediamine for the corrosion of copper-nickel alloy in hydrochloric acid. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 41:122-125 .
- LARABI, L., BENALI, O., MEKELLECHE, S.M., HAREK, Y., 2006. 2-Mercapto-1-methylimidazole as corrosion inhibitor for copper in hydrochloric acid. Applied Surface Science, 253: 1371-1378.
- MA, H., SONG, T., SUN, H., LI, X., 2008. Experimental and theoretical elucidation on the inhibition mechanism of 1-methyl-5-mercapto-1,2,3,4-tetrazole self-assembled films on corrosion of iron in 0.5 M H₂SO₄ Solutions. Thin Solid Films, 516: 1020–1024.
- MORETTI, G., GAGO, G., GUIDI, F., CAPOBIANCO, G., QUARTARONE, G., 2000. Tryptophan: An inhibitor with a Low Environmental Impact” Proceedings of the 9th European Symposium on Corrosion Inhibitors (9 SEIC) Ann. Univ. Ferrara, N.S., Sez.V., Suppl.N.11. Italy, 669-711.
- QIN, T. T., LI, J., LUO, H. Q., LI, M., LI, N. B., 2011. Corrosion inhibition of copper by 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole monolayer in acidic solution. Corrosion Science, 53: 1072-1078.
- QUARTARONE, G., BATTILANA, M., BONALDO, L., 2008. Investigation of the inhibition effect of indole-3- carboxylic acid on the copper corrosion in 0,5M H₂SO₄. Corrosion Science, 50: 3467-3474.
- SHERIF, E. M., ERASMUS, R.M., COMINS, J.D., 2008. Inhibition of copper corrosion in acidic chloride pickling solutions by 5-(3- aminophenyl)-tetrazole as a corrosion inhibitor. Corrosion Science, 50: 3439- 3445.
- SINGH, A.K., QURAISHI, M.A., 2009. Effect of 2,20 benzothiazolyl disulfide on the corrosion of mild steel in acid media. Corrosion Science ,51: 2752–2760.

- SOLMAZ, R., GARDAŞ, G., YAZICI, B., ERBİL, M., 2008. Adsorption and corrosion inhibitive properties of 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole on mild steel in hydrochloric acid media. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 312 : 7–17.
- SOLMAZ, R., ALTUNBAŞ ŞAHİN, E., DÖNER, A., KARDAŞ, G., 2011. The investigation of synergistic inhibition effect of rhodanine and iodide ion on the corrosion of copper in sulphuric acid solution. *Corrosion Science*, 53: 3231-3240.
- STUPNISEK- LISAC, E., GAZIVODA, A., MADZARAC, M., 2002. Evaluation of Non-Toxic Corrosion Inhibitors For Copper in Sulphuric Acid, *Electrochimical Acta*, 47, 4189-4194.
- SZÖCS, E., VASTAG, G., SHABAN, A., KALMAN, E., 2005. Electrochemical behaviour of an inhibitor film formed on copper surface. *Corrosion Science*, 47: 893-908.
- TIAN, H., LI, W., HOU, B., 2011. Novel application of a hormone biosynthetic inhibitor for the corrosion resistance enhancement of copper in synthetic seawater. *Corrosion Science*, 53: 3435-3445.
- TRACHLI, B., KEDDAM, M., TAKENOUTI, H., SRHIRI, A., 2002. Protective effect of electropolymerized 3-amino 1,2,4-triazole towards corrosion of copper in 0.5M NaCl, *Corrosion Science*, 44: 997–1008.
- ÜNERİ, S., 1998. *Korozyon ve Önlenmesi*, Poyraz Ofset, Ankara.
- ZHANG, D., CAI, Q., HE, X., GAO, L., KIM, G. S., 2009. The corrosion inhibition of copper in hydrochloric acid solutions by a tripeptide compound. *Corrosion Science*, 51: 2349-2354.
- ZHANG DA-QUAN, GAO Lİ-XİN, ZHOU GUO-DİNG., 2004. Inhibition of copper corrosion in aerated hydrochloric acid solution by heterocyclic compounds containing a mercapto group, *Corrosion Science*, 3031-3040.
- ZHANG, D., GAO, L., ZHOU, G., 2005. Inhibition of copper corrosion by bis-(1,1'-benzotriazoly)- α,ω -diamide compounds in aerated sulfuric acid solution. *Applied Surface Science*, 252: 4975-4981.

ÖZGEÇMİŞ

18/09/1985 yılında Mersin’de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Mersin’de tamamladı. 2003 yılında başladığı Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü’nden 2007 yılında mezun oldu ve aynı yıl Çukurova Üniversitesi Kimya Anabilim dalında yüksek lisansa başladı. Evli ve bir çocuk annesidir.