

**T.C.
BİNGÖL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**B2 VİTAMİNİNİN BAKIRIN KOROZYONUNA İNHİBİTÖR
ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
EMEL SAKIZCIOĞLU**

KİMYA

**TEZ DANIŞMANI
Prof. Dr. İbrahim Y. ERDOĞAN**

**İKİNCİ TEZ DANIŞMANI
Prof. Dr. Ramazan SOLMAZ**

BİNGÖL-2017

**T.C.
BİNGÖL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**B2 VİTAMİNİNİN BAKIRIN KOROZYONUNA İNHİBİTÖR
ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Emel SAKIZCIOĞLU

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Bu tez 16.08.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile kabul edilmiştir.

**Prof. Dr.
Latif KELEBEKLİ
Jüri Başkanı**

**Prof. Dr.
Ramazan SOLMAZ
Üye**

**Prof. Dr.
İbrahim Y. ERDOĞAN
Üye**

**Doç. Dr.
Mahmut TOPRAK
Üye**

**Doç. Dr.
Murat SOYLU
Üye**

Yukarıdaki sonucu onaylarım

**Prof. Dr. İbrahim Y. ERDOĞAN
Enstitü Müdürü**

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans eğitimim boyunca bilgilerinden faydalandığım, tecrübeleriyle beni yönlendiren insani ve ahlaki değerleri ile de örnek edindiğim, yanında çalışmaktan onur duyduğum ve çalışmalarım esnasında yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, tez çalışmalarımın tamamlanabilmesi için gerekli desteği veren değerli hocam Sayın Prof. Dr. İbrahim Yasin ERDOĞAN'a,

Yüksek Lisans eğitimim boyunca bana tez çalışmalarımın her aşamasında çalışma imkanı sağlayan ve her türlü desteği veren, yardımları ile beni yönlendiren ve cesaretlendiren değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ramazan SOLMAZ'a

Çalışmalarımda desteklerini esirgemeyen yüksek lisans arkadaşım Meral BALIK'a, doktora öğrencisi Abdullah SALCI'ya

Bingöl Üniversitesi Kimya Bölümüne ve Merkezi Laboratuvar çalışanlarına,

Çalışmalarıma destek sağlayan ve bana burs veren TÜBİTAK'a (215M021) ve yine çalışmalarımı destek sağlayan BÜBAP birimine (BAP-FEF.2016.00.013),

Eğitimim boyunca maddi manevi açıdan her zaman yanımda olan gereken desteğini hiç bir zaman esirgemeyen anneme, babama, ablama ve eşime çok teşekkür ederim.

Emel SAKIZCIOĞLU

BİNGÖL 2017

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
ÖZET.....	x
ABSTRACT.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	11
3. MATERYAL VE YÖNTEMLER.....	16
3.1. Materyal.....	16
3.2. Yöntem.....	18
3.2.1. Elektrotlarının Hazırlanması.....	18
3.2.1.1. Bakır Elektrotlar.....	18
3.2.1.2. Platin Elektrot.....	20
3.2.1.3. Referans Elektrot.....	20
3.2.2. Çözeltilerin Hazırlanması.....	20
3.2.3. Elektrotların Karakterizasyonu.....	21
3.2.3.1. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM).....	21
3.2.3.2. Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX).....	21
3.2.3.3. Atomik Kuvvet Mikroskopu (AFM).....	22
3.2.3.4. Temas Açısı Ölçümleri.....	22
3.2.3.5. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	22
3.2.4. Korozyon Deneyleri.....	22

3.2.4.1. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS).....	23
3.2.4.2. Lineer Polarizasyon Direnci (LPR).....	23
3.2.4.3. Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri (PPE).....	23
3.2.4.4. Açık Devre Potansiyelinin Zamanla Değişimi.....	23
3.2.4.5. Kronoamperometri (CA).....	24
3.2.4.6. Dönüşümlü Voltametri (CV).....	24
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	25
4.1. Açık Devre Potansiyelinin Zamanla Değişimi.....	25
4.2. Akım-Potansiyel Eğrileri.....	26
4.3. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi.....	31
4.4. Lineer Polarizasyon Direnci.....	34
4.5. Adsorpsiyon İzotermi.....	36
4.6. Elektrot Yüzeyindeki Filmin Kararlılığı.....	37
4.7. Korozyon Direnci ve Metal Yüzeyindeki Filmin Kararlılığının Zamanla Değişimi.....	39
4.8. Elektrotların Karakterizasyonu.....	44
4.9. VB2'nin Korozyon İnhibitörü Olarak Etkisinin Kendi Kendine Oluşan Tek Tabakalı Filmin Korozyon İnhibisyon Etkisi İle Kıyaslanması.....	50
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	53
	56
KAYNAKLAR.....	
ÖZGEÇMİŞ.....	60

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

AFM	: Atomik kuvvet mikroskopu
cm	: Santimetre
CV	: Dönüşümlü voltametri
°C	: Santigrat derece
E	: Elektrot potansiyeli
EDX	: Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi
EIS	: Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
E_{ocp}	: Açık devre potansiyeli
eV	: Elektron volt
g	: Gram
I	: Akım
K	: Kelvin
L	: Litre
log	: Logaritma
LPR	: Lineer polarizasyon direnci
M	: Molarite
m	: Metre
mA	: Miliamper
mV	: Milivolt
mL	: Mililitre
μm	: Mikrometre
n	: Elektron sayısı
nm	: Nanometre
Ω	: Elektriksel direnç
R_a	: Birikintilerin direnci
R_d	: Difüz tabaka direnci
R_p	: Polarizasyon direnci

R_s	: Çözelti direnci
R_t	: Yük transfer direnci
S	: Yüzey alanı
s	: Saniye
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
T	: Sıcaklık
V	: Volt
VB2	: B2 vitamini
% IE	: İnhibisyon etkinliği

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Homojen korozyona uğramış metal (URL-1 2017).....	2
Şekil 1.2.	Seçimli korozyona uğramış bir alaşım (URL-2 2017)	3
Şekil 1.3.	Taneler arası korozyona uğramış bir bıçak (URL-3 2017).....	3
Şekil 1.4.	Çukurcuk korozyonuna uğramış bir lavabo (URL-4 2017)	4
Şekil 1.5.	Erozyon korozyonuna uğrayan bir boru (URL-5 2017).....	5
Şekil 1.6.	Galvanik korozyona uğrayan demir cıvatalar (URL-6 2017).....	5
Şekil 1.7.	B2 Vitamini (Riboflavin).....	9
Şekil 3.1.	Çalışma elektrotu olarak kullanılan bakır elektrotların hazırlanması...	19
Şekil 3.2.	SEM-EDX sistemi.....	21
Şekil 3.3.	Temas açısı ölçüm cihazı.....	22
Şekil 4.1.	Bakır elektrotun inhibitörsüz (○) ve 0,1 mM VB2 içeren (●) %3,5 NaCl çözeltisinde açık devre potansiyellerinin zamanla değişimi.....	25
Şekil 4.2.	Bakırın inhibitörsüz (○) ve 0,1 mM VB2 içeren (●) %3,5 NaCl çözeltilerinde 1 saat sonunda elde edilen anodik potansiyodinamik polarizasyon eğrileri (a) ve aynı eğrilerin Tafel bölgesinin büyütülmüş grafiği (b).....	28
Şekil 4.3.	Bakırın inhibitörsüz (○) ve 0,1 mM VB2 içeren (●) %3,5 NaCl çözeltilerinde 1 saat sonunda elde edilen anodik potansiyodinamik polarizasyon eğrileri (a) ve aynı eğrilerin Tafel bölgesinin büyütülmüş grafiği (b).....	30
Şekil 4.4.	Erbil tarafından önerilen impedans eğrilerinin şematik yaklaşımı (Erbil 2002).....	32
Şekil 4.5.	Bakır elektrotun inhibitörsüz (○) ve 0,1 mM VB2 içeren (●) %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat sonunda elde edilen Nyquist (a) ve Bode (b) eğrileri.....	33
Şekil 4.6.	Kaplanmamış bakırın %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat sonunda LPR tekniği ile elde edilen akım-potansiyel eğrisi.....	35

Şekil 4.7.	VB2'nin %3,5 çözeltisindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	37
Şekil 4.8.	Bakırın inhibitör içermeyen ve 0,1 mM VB2 içeren %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat sonunda -0,1 V'ta elde edilen CA eğrileri.....	38
Şekil 4.9.	Bakırın inhibitör içermeyen ve 0,1 mM VB2 içeren %3,5 NaCl çözeltilerinde 1 saat sonunda elde edilen CV eğrileri.....	39
Şekil 4.10.	Bakırın inhibitör içermeyen ve 0,1 mM VB2 içeren %3,5 NaCl çözeltilerinde değişik daldırma süreleri sonunda elde edilen Nyquist eğrileri.....	40
Şekil 4.11.	Bakırın inhibitör içermeyen ve 0,1 mM VB2 içeren %3,5 NaCl çözeltilerinde 1 ve 120 saat sonunda elde edilen anodik ve katodik PPE eğrileri.....	42
Şekil 4.12.	Bakırın inhibitör içermeyen ve 0,1 mM VB2 içeren %3,5 NaCl çözeltisinde 1 ve 120 saat sonunda -0,1 V'ta elde edilen CA eğrileri...	43
Şekil 4.13.	Bakırın inhibitör içermeyen ve 0,1 mM VB2 içeren %3,5 NaCl çözeltilerinde 1 saat sonunda elde edilen CV eğrileri.....	43
Şekil 4.14.	Parlatılmış saf bakır ve 0,1 mM VB2 içeren %3,5 NaCl çözeltisine 120 saat daldırılmış bakır yüzeylerinin fotoğrafları.....	44
Şekil 4.15.	Kaplanmamış ve yüzeyi ince zımpara kağıdı ile parlatılmış bakır elektrotun x1000 ve x10000 büyütmelerde alınmış SEM görüntüleri (Solmaz ve Demir, 2016).....	45
Şekil 4.16.	Bakır elektrotun inhibitörsüz (a) ve 0,1 mM VB2 içeren %3,5 NaCl çözeltilerinde 120 saat sonunda x1000 ve x10000 büyütmelerde alınmış SEM görüntüleri, 0,1 mM VB2 içeren %3,5 NaCl çözeltisinde 120 saat sonunda alınmış 2D AFM görüntüsü.....	46
Şekil 4.17.	Bakır elektrotun EDX spektrumu (Solmaz ve Demir, 2016).....	47
Şekil 4.18.	120 saat %3,5 NaCl çözeltisi ile muamele edilmiş bakırın EDX spektrumu ve O ve Cl elementlerinin yüzeydeki dağılımları (EDX-haritalama) (Solmaz ve Demir, 2016).....	48
Şekil 4.19.	120 saat 0,1 mM VB2 içeren %3,5 NaCl çözeltisi ile muamele edilmiş bakırın elektrotta C, N, O ve Cl elementlerinin yüzeydeki dağılımları (EDX-haritalama) (Solmaz ve Demir, 2016).....	48

Şekil 4.20.	Korozif ortama daldırılmamış bakır (a) ve 120 saat 0,1 mM VB2 içeren %3,5 NaCl çözeltisine daldırılmış bakır yüzeylerinin temas açıları.....	49
Şekil 4.21.	24 saat 0,1 mM VB2 içeren %3,5 NaCl çözeltisine daldırılmış bakır yüzeyinde oluşan VB2 filmin termal davranışı.....	50
Şekil 4.22.	Bakır elektrotun 0,1 mM VB2 içeren %3,5 NaCl çözeltisinde ve 0,1 mM VB2 içeren etanol içinde 24 saat süre ile VB2-SAM kaplanmış bakırın (Solmaz ve Demir, 2016) %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri.....	51

B2 VİTAMİNİNİN BAKIRIN KOROZYONUNA İNHİBİTÖR ETKİSİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Bu tez çalışmasında, bakırın %3,5 NaCl çözeltisindeki korozyonuna B2 vitamininin inhibitör etkisi incelenmiştir. İnhibitör uygulamasından elde edilen bulgular aynı molekülün bakır yüzeyindeki kendi kendine biriken tek tabakalı filminin inhibisyon etkisi ile kıyaslanarak pratik uygulamalar için en uygun koruma yöntemi önerilmiştir. Korozyon test çalışmaları farklı derişimlerde inhibitör içeren ve inhibitörsüz %3,5 NaCl çözeltisinde yapılmıştır. Bunun için elektrokimyasal impedans spektroskopisi, potansiyodinamik polarizasyon eğrileri, açık devre potansiyelinin zamanla değişimi ve lineer polarizasyon direnci yöntemleri kullanılmıştır. Bakır yüzeyinde oluşan inhibitör filminin kararlılığı dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri teknikleri kullanılarak incelenmiştir. İnhibitör moleküllerinin bakır yüzeyindeki dağılımları enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi kullanılarak belirlenmiştir. Belirli bir süre korozif ortama maruz bırakılan bakır yüzeyleri taramalı elektron mikroskopi ve atomik kuvvet mikroskopu teknikleri ile incelenmiştir. Yüzeyde oluşan inhibitör filminin termal dayanımı termogravimetrik analiz yöntemi ile incelenmiştir. İnhibitör içeren ve inhibitörsüz %3,5 NaCl çözeltisinde bekletilmiş bakır yüzeyinin hidrofilik/hidrofobik özellikleri temas açısı ölçümleri ile belirlenmiştir. Sonuçlar, B2 vitaminin %3,5 NaCl çözeltisinde bakırın korozyon hızını önemli ölçüde yavaşlatarak iyi bir inhibisyon sağladığını göstermiştir. B2 vitamininin molekülleri bakır yüzeyinde sıkı, homojen dağılımlı ve zamanla kararlı hale gelen bir inhibitör filmi oluşturmaktadır. B2 vitamini inhibitör olarak kullanıldığında kısa süreli daldırmalarda çok yüksek inhibisyon sağlayamazken, daldırma süresinin artması ile yüzeydeki filmin sıkılaşması/kalınlaşması sonucu oldukça iyi bir koruma sağlamıştır. Uzun süreli daldırmalarda yüzeydeki bu koruyucu filmin iyileşmesi ile inhibitör uygulaması, vitamin B2'nin kendi kendine biriken tek tabakalı film uygulaması ile hemen hemen aynı korumayı sağlamaktadır.

Anahtar Kelimeler: Bakır, korozyon, inhibitör, kendiliğinden oluşan tek tabaka, B2 vitamini.

INVESTIGATION OF THE INHIBITOR EFFECT OF VITAMIN B2 ON THE CORROSION OF COPPER

ABSTRACT

In this thesis study, inhibitory effect of vitamin B2 on the corrosion of copper in 3.5% NaCl solution in the absence and presence of different inhibitor concentrations was studied. The data obtained from inhibitor applications were compared to that of self-assembled monolayer of the same molecule and a suitable protection method for practical applications was proposed. For this, electrochemical impedance spectroscopy, potentiodynamic polarization, change of open circuit potential with time and linear polarization resistance methods were used. The stability of inhibitor film, which was formed on the copper surface, was investigated with the help of cyclic voltammetry and chronoamperometry techniques. The distribution of inhibitor molecules over the copper surface was determined with energy dispersive X-ray spectroscopy. The surface of the copper which was exposed to the corrosive medium for a certain time was examined with scanning electron microscopy and atomic force microscopy techniques. Surface hydrophilic/hydrophobic properties of the copper surface exposed to 3.5% NaCl solution in the presence of the inhibitor was investigated. Thermal stability of the surface inhibitor film was investigated by thermogravimetric analysis. The results shown that vitamin B2 provide a good inhibition and reduces sufficiently corrosion rate of brass in 3.5% NaCl solution. Vitamin B2 molecules form a compact, homogenous distributed, stable and time protective film on the copper surface. Although, vitamin B2 could not provide sufficient protection ability at short exposure time, an excellent protection was obtained at long exposure time due to formation of a thicker/compact film over the surface. Because of formation of this improved inhibitor film, inhibitor application of vitamin B2 provide almost the same protection ability when compared to that of self-assembled monolayer of this compound.

Keywords: Copper, corrosion, inhibitor, self-assembled monolayer, vitamin B2.

1. GİRİŞ

Metallerin büyük çoğunluğu doğada, çok uzun yıllar boyunca korunabilecekleri kararlı bileşikleri halinde bulunur. Bu metal içerikli bileşikler çeşitli yöntemler ile işlenerek saf halde metaller veya alaşım halinde metal karışımları üretilmektedir. Malzeme, sermaye, enerji, emek ve bilgi bir araya gelmek suretiyle bileşiklerden metallerin üretimi mümkün olabilir. Üretilen metallerin birçoğu, daha kararlı bileşikleri haline dönme eğiliminde olduklarından dolayı buldukları ortamlar ile etkileşerek metal özelliklerini kaybetmektedirler. Metaller reaksiyona girerek önce iyon ve daha sonra bileşik haline dönüşmeğe çalışırlar, yani geri dönüşümü mümkün olmayan kimyasal değişime uğrayarak vasıflarını kaybederler.

Metallerin çeşitli kimyasal veya elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda metal vasıflarını kaybetmeleri ve bunun sonucunda ortaya çıkan zarar korozyon olarak tanımlanır. Korozyon sonucu metaller geri dönüşümsüz bir şekilde yok olmakta, önemli çevre kirlilikleri oluşmakta ve ülke ekonomileri büyük zararlar görmektedir. Birçok olumsuz etkisinden dolayı korozyonun önlenmesine yönelik çalışmaların yapılması zorunluluk haline gelmiştir.

Korozyon esas itibariyle iyon içeren bir sulu çözelti içinde bulunan metalik malzemede, metal-elektrolit ara yüzeyinde meydana gelen elektron transferi sonucu gerçekleşir. Bu bir elektrokimyasal reaksiyondur ve farklı potansiyellere sahip alanların oluşmasıyla bir pil meydana gelir. Pozitif potansiyele sahip bölgeler anot, negatif potansiyele sahip bölgeler katot olarak davranır. Anotta oksitlenme sonucu metal iyonları oluşur ve elektronlar açığa çıkar. Metal yükseltgenir ve çözünür. Yani korozyon anotta gerçekleşir. Elektronlar metal yüzeyinden katoda akar. Katotta biriken elektronlar, katotta oluşan indirgenme reaksiyonu ile harcanır. Bu elektrokimyasal reaksiyonlar, anot ve katotta aynı anda yürür (Erbil 2012; Özabdal 2014).

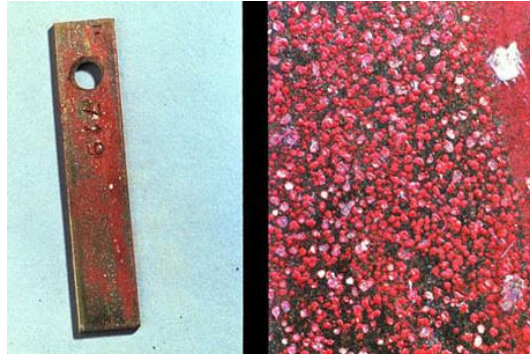
Anot ve katotta elektrokimyasal reaksiyon sonucu meydana gelen ürünler zaman zaman karşılaşır, reaksiyona girmeleri sonucunda gözle görülebilir yeni korozyon ürünleri oluşabilir. Örneğin; demir ile temas eden bir su içerisinde anodik reaksiyon sonucu oluşan demir iyonları katoda doğru hareket ederken, katodik reaksiyon sonucunda oluşan ters yönde hareket eden hidroksil iyonları ile karşılaşır. Bu iyonlar birleşerek demir (II) hidroksit oluştururlar ve oluşan bu bileşik hemen oksijenle birleşerek, demir pası olarak adlandırılan demir (III) hidroksit oluşturur. Korozyon ürünleri başta demir hidroksit veya oksitleri başlıca korozyon ürünleri olmakla birlikte ortamdaki kirletici artıklar da korozyon ürünleri içinde yer alır. Bu bileşikler çözeltinin oksijen oranına, alkalitesine ve karıştırılmasına bağlı olarak demir yüzeyinden uzakta ya da korozyonun daha da ilerlemesini önleyecek bir konumda oluşabilir (Erbil 2012).

Birçok korozyon türü olmakla birlikte genel olarak birbirinden ayırt edilebilen başlıca 6 korozyon çeşidi vardır. Bunlar; homojen dağılımlı, seçimli, taneler arası, çukurcuk, erozyon ve galvanik korozyondur. Bu korozyonlar birlikte gerçekleşebilirler. Bunlar içinde homojen dağılımlı en yaygın korozyon türüdür. Korozyon sonucu metal kalınlığı her noktada aynı miktarda azalır (Şekil 1.1). Bu korozyon metal kaybı en fazla olan korozyon türü olmasına karşın izlenme ve kontrolündeki kolaylıklardan dolayı en az korkulan korozyon türüdür. Yüzey kaplamaları, katodik koruma, ortama korozyon hızını sınırlayıcı kimyasalların ilavesi gibi koruma yöntemleriyle kolaylıkla önlenbilir (Doruk 2014; Yılmaz 2016).



Şekil 1.1. Homojen korozyona uğramış metal (URL-1 2017)

Seçimli korozyon, bir alaşım içinde bulunan elementlerden birinin korozyona uğraması sonucu oluşan korozyon olayıdır (Şekil 1.2). Bu korozyona verilecek en iyi örnek, pirinç alaşımı içinde bulunan çinkonun bakırdan önce korozyona uğramasıdır. Başlangıçta sarı renkli olan bu alaşım, gittikçe kırmızımsı bir renge dönüşür. Bu olay çözelti içinde oksijen olmadan da yürüyebilir. Pirinç giderek mukavemetini kaybeder. Katodik koruma veya ortama inhibitör eklenmesi ile bu tip korozyon önlenebilir (Üneri 1998).



Şekil 1.2. Seçimli korozyona uğramış bir alaşım (URL-2 2017)

Taneler arası korozyon, bazı koşullarda tanelerin ara yüzeylerinin reaksiyonlara yatkın olması sonucu örgü sınırlarındaki ya da bunlara bitişik yerlerde meydana gelen yerel aşınmalara verilen isimdir. Bu tip korozyonun en belirgin özelliği kütle azalmasının çok az olmasına rağmen korozyon hızının örgü sınırları bölgelerinde çok yüksek olmasıdır (Şekil 1.3). Korozyon zamanla örgü sınır bölgelerinde alaşımın tüm kesiti boyunca ilerleme gösterir. Malzemenin dış görünüşünde fazla değişiklik görülmez, ancak korozyon sonucunda alaşım dayanım gücünü kaybeder (Üneri 1998).



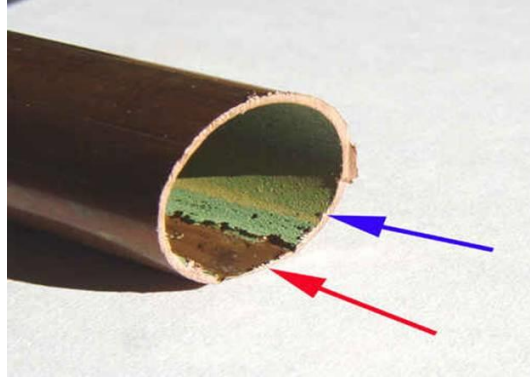
Şekil 1.3. Taneler arası korozyona uğramış bir bıçak (URL-3 2017)

Çukurcuk korozyonu, tamamen bölgesel oyukların oluştuğu korozyon çeşididir. Yüzeyde küçük küçük oyuklar ve çukurlar oluşur (Şekil 1.4). Bu korozyon türünde metalin küçük bir kısmı korozif ortamın yoğun saldırısına maruz kalınca diğer kısımlara göre anodikleşmesi sonucu ortaya çıkar ve malzeme bölgesel korozyona uğrar. En gizlice meydana gelen korozyon çeşididir. Metal yüzeyinde oluşan bu delikler küçük olduğundan dolayı fark edilemeyebilir veya önemsenmeyebilir fakat uzun vadede yıkıcı sonuçlar meydana gelebilir (Üneri 1998). Ni, Cr veya Mo içeren alaşımlar veya inhibitör kullanılarak bu korozyon türü önlenir.



Şekil 1.4. Çukurcuk korozyonuna uğramış bir lavabo (URL-4 2017)

Erozyon korozyonunda, metal yüzeyinden korozyona uğrayan ürünlerin bağıl hareketten dolayı sürekli olarak silinmesiyle kütle kaybı gerçekleşir (Şekil 1.5). Metal yüzeyinden çeşitli akışkanların akması gibi çeşitli nedenlerle meydana gelen mekanik etkiyle birlikte korozif ortamın sürekli değişmesi ile gerçekleşir. Hareketli korozif ortam ile temas halinde olan her metal ya da alaşım korozyona uğrayabilir. Bu tür korozyon daha çok akışkanların içinden geçtiği borularda, özellikle dirsek kısımlarında görülür. Çap genişletmeleri gibi doğru şekilde yapılan dizaynlar, dayanıklı malzemelerin kullanılması ve çeşitli kaplamalarla bu korozyon engellenebilmektedir (Üneri 1998).



Şekil 1.5. Erozyon korozyonuna uğrayan bir boru (URL-5 2017)

Galvanik korozyon, bir metal bir başka metalle veya iletken olup metal olmayan herhangi bir maddeyle aynı çözelti içinde temas halinde olduğunda gerçekleşen bir korozyon türüdür (Şekil 1.6). Burada daha aktif metal anodik, daha pasif olan metal katodik davranış sergiler. Bu esnada oluşan korozyonu gerçekleştiren temel güç potansiyelce birbirinden farklı iki metalin eşleşmesi ile oluşan galvanik bağlantıdır. Galvanik bağlantı esnasında, korozyon direnci yüksek olan metalin korozyonu azalır yüzeyi katodik hale gelirken, korozyon direnci düşük olan metalin korozyonu artar ve yüzey anodik hale gelir. Burada, daha az soy olan metallerin alanlarını küçük tutarak veya metallerin kontağını tamamen yalıtarak, boyama yapılırken daha soy metalin yüzeylerini boyayıp daha az soy tarafın etkilenmesi sağlanarak, kontak noktalarının dirençleri yükseltilerek, inhibitör kullanılarak, katodik koruma malzemeleri (çinko, magnezyum gibi kurban anotlar) kullanılarak galvanik korozyon engellenebilir (Üneri 1998).



Şekil 1.6. Galvanik korozyona uğrayan demir cıvatalar (URL-6 2017)

İnsanoğlu metal üzerine bina edilmiş bir medeniyette yaşamaktadır. Köprüler, binalar, otomobiller, trenler, uçaklar, gemiler, limanlar, petrol-doğalgaz boruları, motorlar gibi birçok yerde çeşitli metal, alaşım veya çelikler kullanılmaktadır. Bilişim sektöründen, tarıma, endüstriden, mimariye kadar metaller her alanda kullanılmaktadır. Bu metallerin ömürleri ne olursa olsun, başta korozyon olmak üzere, bir şekilde farklı mahiyette ve hızda çevreleriyle etkileşime girmektedir. Korozyon metalleri kendilerinin oksitlerine ve diğer korozyon ürünlerine dönüştürerek yok eder. Bu yok olma küresel metal rezervlerinin de harcanmasına ve azalmasına sebep olur. Çevrecilerin önemli kaygılarından birisi de bu rezervlerin tükenmesi ve korozyon ürünlerinin çevreye olumsuz etkileridir. Bu bağlamda metal bir ürünün, yapının servis ömrünü uzatmak ve etkili bir geri dönüşüm mekanizması, metal rezervlerinin ekonomik kullanılması açısından önem taşır. Bu hedeflerin gerçekleştirilmesinin zorluğu nedeniyle korozyon üzerine araştırma ve geliştirme yapan bilim adamları ve mühendisler hummalı bir çalışma içindedirler (McCafferty 2010).

Korozyon üzerine çalışmalar yapan bilim adamlarının aşması gereken çeşitli zorluklar vardır. Bunların en başında çevreye zararlı yüzey işlemlerinin yerini alabilecek yeni koruyucu yüzey işlemlerinin ve doğaya dost korozyon inhibitörlerinin geliştirilmesi gelmektedir. Korozyon korumada kullanılan ve küresel rezervlerinin hızla tükendiği bilinen kritik metallerin kullanımını azaltmak için konvansiyonel dökme alaşımların yerini alabilecek daha az malzeme gerektiren koruyucu yüzey kaplama alaşımlarının geliştirilmesi de aşılması gereken önemli bir husustur. Kritik metalleri içermeyen veya çok daha az içeren yeni nesil paslanmaz çeliklerin geliştirilmesi de önemlidir. Metallerde delikler oluşmasına neden olan klor iyonlarının pasif oksit tabakalarını kırması olayının mekanizmasının anlaşılması önemlidir. Kaplamadaki herhangi bir hasarı tespit edebilen ve otomatik olarak o hasarı onarmak için organik bir molekül gönderebilen ve kaplamayı devamlı tamir ederek korozyonu önleyebilen yeni akıllı organik kaplamaların geliştirilmesi oldukça zorlayıcı bir çalışma alanıdır. Metallerin ve korozyon koruma kaplamalarının uzun vade dayanımlarını ve servis ömürlerini tahmin edebilmek için yapılan kısa süreli deneylerin, simülasyonların verilerini daha doğru şekilde değerlendirebilecek yazılımlar geliştirilmesi de aşılması gereken bir diğer husustur. (McCafferty 2010).

Korozyon hızının belirlenmesi önemli bir husustur. Korozyon hızını belirlemek için incelenen korozyonun oluştuğu koşulları ve korozyon mekanizmasını bilmek gerekir (Erbil 2012). Korozyon hızını belirlemek üzere çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Korozyon hızı lineer polarizasyon, Tafel ekstrapolasyonu, alternatif akım impedans, gaz ölçüm ve kütle kaybı yöntemleri kullanılarak belirlenebilir.

Korozyon sonucunda madde ve enerji kaybı ekonomik açıdan dezavantajlı olduğu gibi korozyon ürünleri de insan ve çevre sağlığı açısından ciddi zararlar oluşturmaktadır (Solmaz vd 2011; Hegazy et al. 2012, 2013). Korozyonu önlemek amacıyla çeşitli yöntemler kullanılmakla birlikte bunlar içinde inhibitörlerin kullanımı en pratik ve etkin yöntemlerden biridir (Kardaş and Solmaz 2006; Hegazy et al. 2013).

Korozyon inhibitörleri inorganik ve organik inhibitörler olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadır. İnorganik korozyon inhibitörleri genellikle metalleri oksitleyerek metal yüzeyinde koruyucu bir oksit filmi ya da metalin zor çözünen bir tuzunu oluşturarak etkin olmaktadır. Bunların içerisinde en yaygın kullanılanları kromatlardır. Ancak bunların oksitleyici özelliklerinden dolayı ortamdaki derişimlerinin sürekli kontrol edilmesi gerekmektedir. Çünkü düşük derişimlerde korozyonun daha da hızlanmasına neden olmaktadır. Kromatlar, insan ve çevre açısından oldukça zararlı kimyasallardır. Son yıllarda birçok ülkede kromatların inhibitör olarak kullanımları çevreye verdikleri zarardan dolayı yasalar ile yasaklanmıştır. Bununla birlikte, inorganik korozyon inhibitörlerinin büyük çoğunluğu zararlı etkilerinden dolayı son yıllarda yasaklanmaya başlanmıştır. Ayrıca bu tür inhibitörler belirli bir derişimden sonra korozyonu daha da arttırdıklarından tehlikeli olabilmektedirler. Dolayısı ile inorganik inhibitörlere alternatif korozyon inhibitörleri geliştirme çalışmaları son yıllarda bu alanda çalışan bilim insanlarının yaygın çalışma konusu olmuştur (Fuchs–Godec and Zerjav 2015). Bu kimyasallara alternatif olarak çevreye zararlı olmayacak inorganik korozyon inhibitörlerinin kullanılması ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır. Bunların içerisinde Lantan, seryum gibi bazı inhibitörler metallerin korozyon dayanımlarını önemli ölçüde arttırmalarına karşın fiyatlarının yüksek olması pratik kullanımlarını sınırlamaktadır.

Bir diğer korozyon inhibitörü olan organik korozyon inhibitörleri ise genellikle metal yüzeyine adsorplanarak yüzeyde koruyucu bir film oluşturmaktadırlar. P, N, S ve O

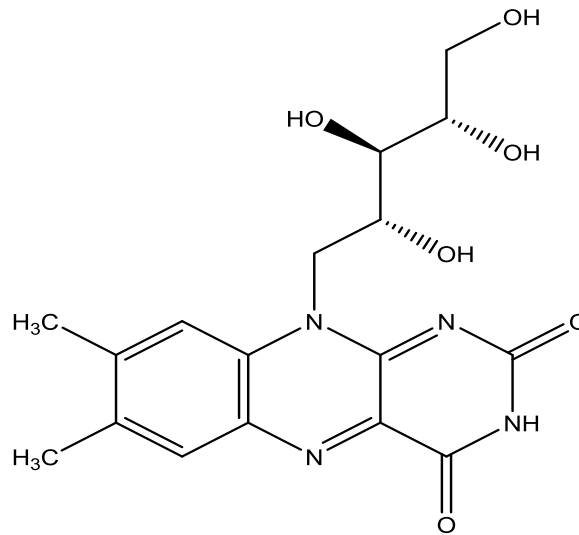
atomları içeren moleküllerin metal yüzeyine daha iyi adsorplandıkları ve dolayısı ile oldukça etkin inhibitörler olduğu bilinmektedir (Khaled 2010; Amin et al. 2011; Fuchs–Godec et al. 2013). Son yıllarda çalışmalar N, S, O gibi aktif merkezlere sahip organik moleküllerinin asidik ortamda korozyon inhibitörleri olarak kullanımları üzerine yoğunlaşmıştır (Behpour et al. 2009; Singh 2012). Kullanılan organik inhibitörlerin çoğunun toksik olması, insan ve çevreye zararlı etkileri nedeniyle bu alandaki çalışmalar çevre dostu moleküllerin kullanılması üzerine yoğunlaşmaktadır. Geliştirilecek inhibitörlerin yüksek etkinliğe sahip olmaları, ucuz olmaları ve özellikle de insan ve çevreye olumsuz etkilerinin olmaması gerekmektedir.

Endüstride en çok kullanılan metallere bakıldığında bakır yüksek elektrik ve termal iletkenliği sayesinde kimya ve mikroelektronik endüstrisinde en çok kullanılan önemli bir elementtir (Ehteshamzade et al. 2006; Whelan et al. 2003; Caprioli et al. 2011). Ancak bakır klorürlü, nem ve hava gibi korozyon ortamlarında çok kolay metalik iletkenliğini kaybetmektedir (Jennings et al. 1998; Caprioli et al. 2013).

Sanayide büyük öneme sahip bakırın, korozyon sonucu yüzeyinde oluşan oksitlerden dolayı mekanik özelliği ve iletkenliği olumsuz şekilde etkilenir. Ayrıca bu korozyon ürünleri insan ve çevre sağlığı açısından önemli zararlara neden olmaktadır. Bundan dolayı bakırın korozyondan korunması son derece önemlidir. Yıllardır bilim insanları özveriyle çalışmalar sonucunda bakırın korozyonunu önlemek için çeşitli araştırmalar ve çalışmalar yapmaktadır. Bu çalışmalar içerisinde en çok kullanılan yöntem ise organik inhibitörlerin kullanılmasıdır. Ancak kullanılan inhibitörlerin çoğunun insan sağlığı ve çevreye olumsuz etkileri, ekonomik olmamaları nedeniyle çalışmalar bu dezavantajların giderilmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Doğal organik ürünler, hem sağlıklı hem de ekonomik olup bu amaçla gelecek için en önemli kullanım potansiyeli bulunan kimyasallardır.

Bitkisel ve hayvansal gıdaların yapısında bulunan ve bazı mikroorganizmalar tarafından sentezlenen B2 vitamini (VB2) (riboflavin) aynı zamanda sağlık açısından son derece önemli olan bir moleküldür (Şekil 1.7). Süt serumunda, sarı-yeşil, suda çözünen ve floresan özelliği olan bu maddenin varlığı 1879 yılında anlaşılmış, 1934 yılında yumurta beyazından izole edilmiş ve ancak 1935 yılında sentezlenerek saf halde elde edilebilmiştir

(Spallholz 1989; Moran and Scrimgeour 1994). Yapısal formülü Şekil 1.7’de verilen riboflavinin kimyasal adı 6,7-dimetil-9-D-Ribitil-izoalloksazin’dir. Formülü $C_{17}H_{20}N_4O_6$, mol kütlesi 376,36 g/mol’dür. Isıya karşı oldukça dayanıklı olan bu molekülün erime noktası 271-293 °C, parçalanma noktası 278-282 °C’dir.



Şekil 1.7. B2 Vitamini (Riboflavin)

VB2’nin kimyasal yapısında bulunan N ve O atomları ve benzen halkası gibi çok sayıda adsorpsiyon aktif merkezlere sahip olması sayesinde metallerin yüzeyinde oldukça kararlı filmler oluşturarak metalleri korozyona karşı koruması beklenmektedir. Ayrıca VB2 doğa dostu diğer bir ifadeyle yeşil inhibitör olacağından dolayı bu çalışmada kullanılmıştır. VB2’nin bakırın korozyondan korunması için inhibitör olarak kullanılması daha önce rapor edilmemiş olup bu tez çalışması, bu konuda yapılan ilk çalışma niteliğinde olacaktır.

Bu tez çalışmasında, bakır metalinin NaCl çözeltisindeki korozyonuna VB2’nin inhibitör etkisi incelendi. Çalışma ortamı olarak günlük yaşamda karşılaşılan en yaygın korozif ortamlardan biri olan deniz suyunu temsilen %3,5’lik NaCl çözeltisi seçilmiştir. Deneyler VB2 içermeyen NaCl ve değişik derişimlerde VB2 içeren NaCl çözeltilerinde yapıldı. VB2’nin inhibitör etkisi elektrokimyasal impedans spektroskopisi, dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri yöntemleri ile belirlendi. Bakırın inhibitör içeren ve içermeyen ortamlardaki yüzeyi taramalı elektron mikroskopu (SEM), enerji dağılımlı X-ışını

spektroskopisi (EDX), atomik kuvvet mikroskopu (AFM), temas açısı ve termogravimetrik analiz (TGA) yöntemleri ile yapıldı. Ayrıca pratik uygulamalarda değer kazanması için en etkin VB2 derişiminde bakırın korozyon dayanımının zamanla değişimi belirlendi. Çalışma sonunda inhibitör uygulaması deneylerinden elde edilen bulgular daha önce aynı maddenin kendi kendine biriken tek tabakalı filmi için rapor edilen sonuçlar (Solmaz ve Demir 2016) ile kıyaslanmıştır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Solmaz (2014), B grubu vitaminlerinden B1 vitamininin demirin yüzeyindeki kararlılığı ve inhibisyon mekanizmasını çalışmıştır. İnhibitörlü ve inhibitörsüz HCl çözeltilerine daldırılmış çelik numunelerin yüzeyleri AFM, SEM ve EDX teknikleri ile incelenmiştir. Metal yüzeyinde oluşan B1 vitamini filminin korozif ortamdaki kararlılığı elektrokimyasal impedans spektroskopisi, dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri teknikleri ile belirlenmiştir. İnhibitör filmi metal yüzeyine oldukça homojen bir şekilde dağılmakta ve korozif ortamda oldukça kararlı bir davranış sergilemektedir.

Fuchs–Godec vd (2013), doğa dostu diğer bir ifadeyle yeşil inhibitör olarak C vitamini (Askorbik Asit) kullanarak, bu vitaminin paslanmaz çeliğin farklı derişimlerde HCl çözeltilerindeki korozyonuna inhibisyon etkisini çalışmışlardır. Bu çalışmada potasyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi teknikleri kullanılmıştır. C vitamininin paslanmaz çeliğin korozyonunu yavaşlattığını belirlemişlerdir.

Çevre dostu inhibitör olarak E vitamininin (α -tokoferol) Cu ve Cu40Zn yüzeylerine inhibisyon etkisini incelendi (Fuchs–Godec and Zerjav 2015). İnhibitörlü ve inhibitörsüz stearik asidin etanol çözeltilerine daldırılmış Cu ve Cu40Zn numunelerin yüzey modifikasyonları incelendi. Yüzey morfolojileri, ıslanabilirlik ve korozyon direnci SEM, su temas açısı, potentiodynamik polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi teknikleri ile karakterize edildi. Korozif ortam olarak, 25 °C’de yapay olarak hazırlanmış asit yağmuru kullanıldı. Temas açısının belirgin bir şekilde artması, biyomimetik morfolojinin suyu metal yüzeyinden etkili bir şekilde ittiğini gösterdi. Elektrokimyasal ölçümler, E vitamininin ek olarak hazırlanan hidrofobik tabakanın korozyona karşı inhibitör özelliklerini geliştirdiğini gösterdi. İnhibitör etkinliği % 99’dan fazla artış gösterdi.

Bakır metali üzerinde karbazol (CZ) ve N-vinilkarbazol (NVC) SAM filmleri oluşturulmuş ve 0,5 M NaCl çözeltisinde korozyon dirençleri incelenmiştir (Wang et al. 2003). Karbazol halkasına vinil grubunun bağlanması aromatik halkanın delokalizasyonunu arttırarak filmin korozyon dayanımını arttırmaktadır. NVC filmleri bakır yüzeyine açılı bir şekilde yönlenerak tutunmaktadır. NVC filmleri CZ'ye göre daha kısa sürede oluşmaktadır. Bu filmler, bakır yüzeyine Cu-N bağı üzerinden tutunmaktadır.

4-(9H-floren-9-ylmetil)-fenil-metantiol, [4-(2-nitro-9H-floren-9-ylmetil)-fenil]-metantiol ve [4,4'-(2-nitro-9H-floren-9,9-diyl) bis metilen bis(4,1-fenilen)] - dimetanetiol moleküllerinin altın yüzeyinde kendi kendine biriken tek tabakalı filmler oluşturduğunu belirlenmiştir (Ekinci vd. 2008). Karakterizasyon çalışmaları, temas açısı ölçümleri ve ATR-FTIR sonuçları, tek tabakalı filmlerin paketlenmiş ve iyi düzenlenmiş bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Araştırmacılar, tiollerin yüzey özelliklerini taramalı tünelleme mikroskopu kullanarak Au(111) üzerinde çalmışlardır. Moleküler skala görüntüleri SAM'lerin her ikisinin de oldukça iyi düzenlenmiş tabakalar oluşturduğunu ortaya çıkarmıştır. SAM'ler için yüzey floresans spektrumları aynı maddelerin asetonitril çözeltisinde ölçülen spektrumlarına kıyasla kırmızıya kaydığını, üstelik SAM'deki floroforların uyarılmış halleri hem enerji transferi hem de elektron transfer prosesi yoluyla metal destek ile kuençleştiğini ve böylece maddelerin emisyon şiddetinin azaldığını rapor etmişlerdir. Altın yüzeylerde SAM'lerin elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri ile belirlenmiştir. Sonuçlar, SAM'lerin moleküler yapılarının SAM içindeki elektron transfer davranışında önemli rol oynadığını göstermiştir. Diğer bir çalışmada (Wu et al. 2014) oligo(phenylene-ethynylene) moleküllerinin Au(111) yüzeyinde kendi kendine biriken tek tabakalı filmler oluşturduğunu belirlenmiştir.

N,N'-etilen-bis(salisildenimin) ve N,N'-orto-fenilen-bis (salisildenimin) Schiff bazlarının bakır metali üzerinde SAM filmlerini oluşturulmuş, HCl ve NaCl'deki korozyon inhibisyon etkileri incelenmiştir (Ehteshamzade et al. 2006). Schiff bazlarının derişimlerinin artması ile elde edilen SAM filmlerinin inhibisyon etkisi artmıştır. Her iki Schiff bazının yüzeye tutunması Langmuir adsorpsiyon izotermine uymaktadır. Filmler, 1-dodekantiol ve propantiol ile modifiye edildiğinde kompleks film yüzeyi daha da kapatarak korozyon direncini önemli ölçüde arttırmaktadır.

Solmaz (2010), 0,5 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin korozyonuna 5-((E)-4-phenylbuta-1,3-dienylideneamino)-1,3,4-thiadiazole-2-thiol'ün inhibisyon etkisini çeşitli elektrokimyasal ve spektroskopik teknikleri kullanarak incelemiştir. Çalışılan inhibitörün çeliğin asidik ortamdaki korozyonunu önemli ölçüde azalttığı belirlenmiştir. Yüksek etkinlik, inhibitör molekülünün metal yüzeyine adsorplanarak koruyucu bir film oluşturması ile açıklanmıştır.

Khaled (2010), bakır metalinin nitrik asit çözeltisi içindeki korozyonuna bazı aminoasitlerin inhibisyon etkilerini deneysel ve teorik olarak çalışmıştır. Bu kimyasalların korozif ortama eklenmesinin bakırın korozyon hızını önemli ölçüde azalttığını belirlemiştir.

Solmaz vd (2011), 2-((5-merkapt-1,3,4-tiadiazol-2-ylimino)methyl) fenol şif bazı (MTMP)'nin yumuşak çeliğin korozyonu üzerine inhibisyon etkisini 0,5 M HCl çözeltisinde çalıştı. Elde edilen sonuçlar, 0,5 M HCl çözeltisinde (MTMP)'nin iyi bir inhibitör olduğunu göstermiştir. Polarizasyon ölçümleri (MTMP)'nin karışık tip inhibitör olarak davrandığını ve katodik reaksiyon kontrollü olduğunu göstermiştir. İnhibisyon veriminin inhibitör konsantrasyonuna bağlı olduğu ve 1,0 mM (MTMP)'nin varlığında % 97'ye ulaşıldığı belirtilmiştir. (MTMP)'nin yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonunun langmuir adsorbsiyon izotermine uyduğu bulunmuştur.

Hegazy vd (2013), yeni bir yüzey aktif madde, N-(2-(2-mercaptoacetoxy)ethyl)-N,N-dimethyl dodecan-1-aminium bromide, sentezleyerek karbon çeliğinin 1,0 M HCl çözeltisinde korozyonuna inhibisyon etkisini farklı sıcaklıklarda değişik teknikler kullanarak incelemiştir. İnhibitörün etkinliğinin sıcaklıkla biraz azaldığını belirlemiştir. İnhibitör karma inhibitör olarak etki etmektedir. Çalışılan molekülün metal yüzeyine kimyasal olarak tutunduğu deneysel verilerden belirlenmiştir.

Singh (2012), 3-(4-((Z)-indolin-3-ylideneamino)phenylimino)indolin-2-one Schiff bazının yumuşak çeliğin korozyonuna inhibisyon etkisini 1,0 M HCl çözeltisinde değişik elektrokimyasal teknikleri kullanarak incelemiştir. Çalışılan bileşiğin yumuşak çeliğin korozyonu için çok iyi bir inhibitör olduğunu ve bileşiğin karma inhibitör olarak

davrandığını belirlemiştir. Bileşiğin metal yüzeyine adsorpsiyonu Langmuir adsorpsiyon izotermine uymaktadır.

Solmaz (2014), 5-(4-Dimetilaminobenziliden)rodanin'in (DABRh) 0,5 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin yüzeyine adsorpsiyonunu ve korozyon inhibisyon mekanizmasını çalışmıştır. Bu amaçla çok sayıda elektrokimyasal teknik ve taramalı elektron mikroskopu kullanılmıştır. Metalin sıfır yük potansiyeli belirlenerek adsorpsiyon mekanizması ayrıca tartışılmıştır. Elde edilen deneysel bulgular DABRh'ın asidik ortamda yumuşak çeliğin korozyonuna karşı çok iyi bir korozyon inhibitörü olduğunu göstermiştir. İnhibisyon, sıcaklığın azalması ve inhibitör derişiminin artması ile artmaktadır. İnhibitör daha çok katodik mekanizmaya etki etmekle birlikte karma inhibitör olarak etki etmektedir. Yüksek inhibisyon etkisi DABRh moleküllerinin metal/çözelti ara yüzeyine adsorplanması ve koruyucu bir film oluşturması ile açıklanmıştır. Kronoamperometri ölçümleri yüzeyde oluşan filmin oldukça kararlı ve yüzeyde iyi tutunduğunu göstermiştir. İnhibitörün metal yüzeyine adsorpsiyonu Langmuir modeline uymaktadır. DABRh moleküllerinin metal yüzeyine tutunması elektrostatik etkileşimler ve molekül yapısında bulunan ortaklanmamış elektron çiftleri ile metalin boş d orbitalleri arasında koordine kovalent bağ oluşumu ile gerçekleşmektedir.

Khalid vd (2015), N-(2-karboksiletiletilyofnil)-b-Alanin (I), etoksillenmiş b-Alanin N-[o-[(2-karboksi)tiyotiyofenil] (II) ve etoksillenmiş b-Alanin N-[o-[(2-amidoetil)tiyofenil] (III) bileşiklerini sentezleyerek karbon çeliğinin 1 M HCl çözeltisindeki korozyonunu önlemek amacı ile inhibitör olarak kullanmışlardır. Bu amaçla çeşitli elektrokimyasal teknikler kullanılmış ve bazı kuantum kimyasal hesaplamalar yapılmıştır. Deneysel bulgular 3 bileşiğin de etkin korozyon inhibitörleri olduklarını göstermiştir. İnhibisyon etkinlikleri derişim ile artmaktadır. İnhibitörler karma etki göstererek hem anodik hem de katodik reaksiyonların hızlarını yavaşlatmaktadır. Elektrokimyasal ölçümler ve teorik hesaplamalar son derece uyumlu çıkmıştır.

Chidiebere vd (2015), Q235 çeliğinin HCl ve H₂SO₄ çözeltilerindeki korozyonuna askorbik asitin (AA) inhibisyon etkisini çeşitli elektrokimyasal ve prob teknikler ile incelenmişlerdir. Potansiyodinamik polarizasyon ölçümlerinden AA'nın her iki çözeltide

de karma inhibitör etkisi gösterdiği belirlenmiştir. İmpedans ölçümleri AA'nın metal yüzeyine adsorplandığını göstermiştir. AA korozyon potansiyeline etki etmediği halde anodik ve katodik akımları yavaşlatmaktadır. AFM ve SEM ölçümlerine göre AA metal yüzeyinde koruyucu bir film oluşturmaktadır. İnhibitör ilavesi çukur oluşumunu ve porozite faktörünü azaltmakta ve metalin aktif olarak çözünme hızını yavaşlatmaktadır. HCl çözeltisinde direnç zamanla artmakta, 72. saatte maksimuma ulaştıktan sonra bir miktar tekrar azalmaktadır. Buna karşın H₂SO₄ çözeltisinde çözelti ile temas süresi arttıkça direnç azalmaktadır. Çalışma kapsamında kuantum kimyasal hesaplamalar ile AA'nın metal yüzeyine adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

B2 Vitamini (VB2): Bakır elektrot yüzeyine SAM filmi oluşturmada kullanılmıştır. Mol kütlesi 376,36 g/mol'dür.

NaCl: Korozyon test çözeltisinin (% 3,5'lik NaCl) hazırlanmasında kullanılmıştır.

Etanol: Cam malzemelerin ve elektrotların temizlenmesinde kullanılmıştır.

H₂SO₄: Pt elektrotun elektrokimyasal olarak temizlenmesinde kullanılmıştır.

Aseton: Cam malzemelerin temizlenmesinde kullanılmıştır.

Potasyum dikromat (teknik): Cam malzemelerin temizlenmesinde kullanılmıştır.

Azot Gazı: Elektrotların kurutulmasında kullanılmıştır.

Poliester: Bakır elektrotların ölçüm yapılmayan kısımlarının kapatılmasında kullanılmıştır.

Destile Su: Korozyon test çözeltisinin hazırlanmasında, elektrot ve diğer malzemelerin temizlenmesinde kullanılmıştır.

Ultra Saf Su: Referans elektrotun iç çözeltisinin (3 M KCl) hazırlanmasında kullanılmıştır.

Bakır (Cu) Metali: Elektrokimyasal çalışmalarda çalışma elektrotu olarak kullanılmıştır.

Gümüş-Gümüş Klorür Elektrot (Ag, AgCl/KCl, 3 M): Elektrokimyasal çalışmalarda referans elektrot olarak kullanılmıştır.

Platin (Pt) Metali: Elektrokimyasal çalışmalarda karşı elektrot olarak kullanılmıştır.

Su banyosu (Nüve): Çözeltilerin sıcaklıklarının ayarlanmasında kullanılmıştır.

Distile/Ultra Saf Su Cihazı (GFL 2004/Human Power I): Çalışmalarda kullanılan destile/ultra saf suyu üretmek amacı ile kullanılmıştır.

Etüv (Nüve): Elektrotların kurutulması işlemlerinde kullanılmıştır.

Desikatör: Elektrotların muhafaza edilmesi için kullanılmıştır.

Manyetik Karıştırıcı: Çözeltileri karıştırmak için kullanılmıştır.

Mekanik Parlatici (Imro Propol-VTD): Çalışma elektrotların yüzeylerinin parlatılmasında kullanılmıştır.

Elektrokimyasal Cam Hücre: Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılmıştır.

Ultrasonik Banyo (Elma S60H Elmasonic): Çalışma elektrotunun yüzeyinin temizlenmesi ve VB2'nin çözülmesi için kullanılmıştır.

Kronometre: Çalışma süresini ölçmek için kullanılmıştır.

Potansiyostat-Galvanostat (CHI 660D ve CHI 6096E): Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) (JEOL 6510): Elektrotların morfolojilerinin, yüzey yapılarının incelenmesinde kullanılmıştır.

Enerji Dağılımlı X-Ray Spektroskopisi (EDX) (JEOL 6510): VB2-SAM-modifiye edilmiş bakır elektrotların yüzeylerinin elementel analizlerinde kullanılmıştır.

Atomik Kuvvet Mikroskopu (Nanoteknoloji Park System XE-100): Elektrotların yüzey yapılarının ve pürüzlülüklerinin incelenmesinde kullanılmıştır.

Temas Açısı Ölçüm Cihazı (Biolin Scientific, Theta Lite): Bakır yüzeyinin hidrofobik/hidrofilik özelliklerinin belirlenmesinde kullanılmıştır.

D.C. Doğru Akım Kaynağı (GW INSTEK): Platin elektrotların yüzeylerinin elektrokimyasal olarak temizlenmesinde kullanılmıştır.

Metal Testere: Çalışma elektrotlarının kesilmesi için kullanılmıştır.

Analitik Terazî (Denver Instrument S1-234): Kimyasalların tartılmasında kullanılmıştır.

Zımpara Kağıtları (Değişik gritlerde): Çalışma elektrotlarının yüzeylerinin parlatılmasında kullanılmıştır.

Termal Analiz Cihazı (TGA/DSC/STA) (PERKİN ELMER 6000/4000): VB2-SAM filmlerin termal davranışlarının belirlenmesinde kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

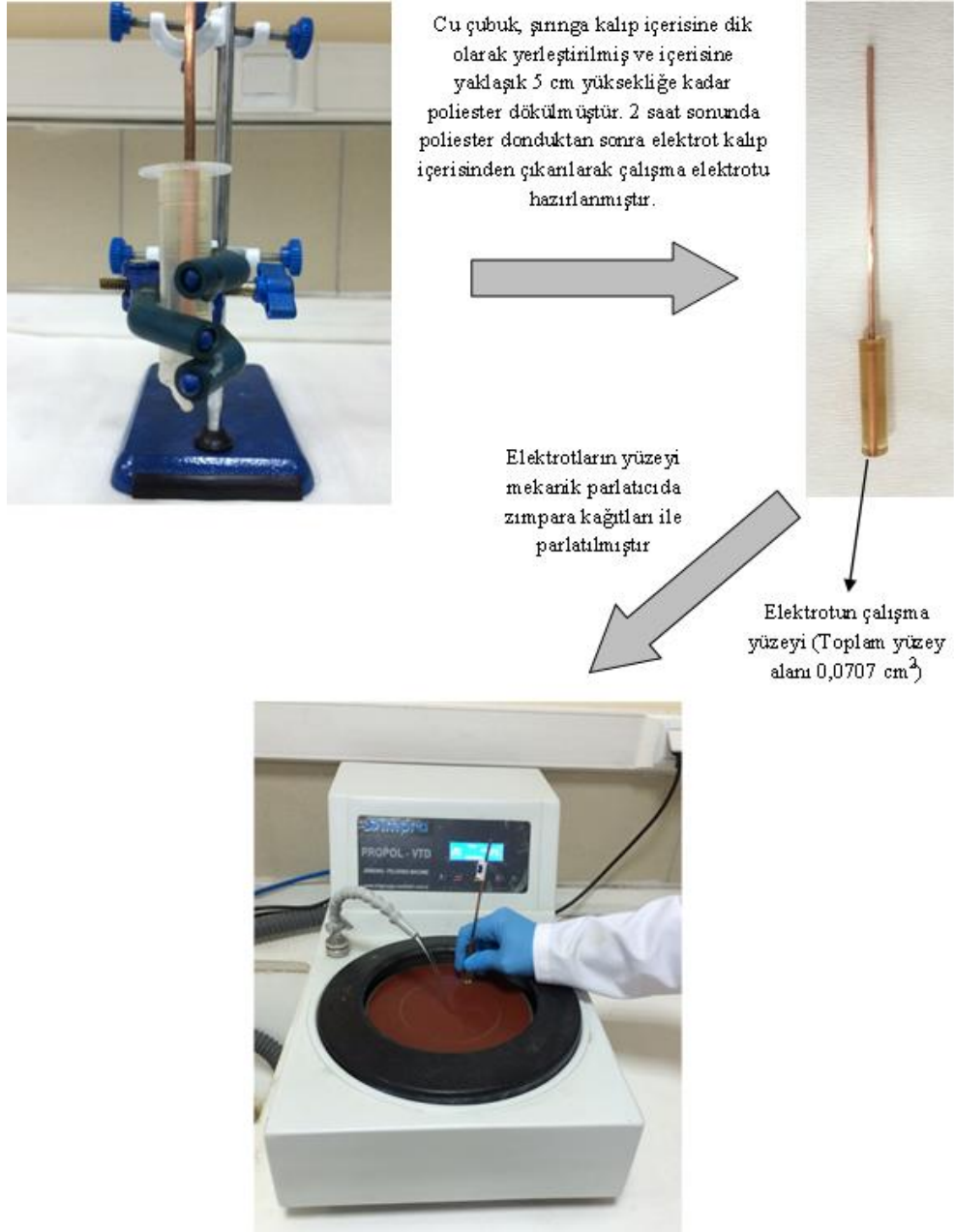
3.2.1. Elektrotların Hazırlanması

Elektrokimyasal ölçümler üç elektrot tekniği ile yapılmıştır. Cu, Pt (%99.999 saflıkta) ve gümüş-gümüş klorür (Ag/AgCl) elektrotlar sırası ile çalışma elektrotu, karşı elektrot ve referans elektrot olarak kullanılmıştır.

3.2.1.1. Bakır Elektrotlar

SAM filmlerin oluşturulacağı bakır metali çalışma elektrotu olarak kullanılmıştır. Bakır elektrotlar, silindirik şeklindeki ve 3 mm çapındaki bakır çubuklardan yaklaşık 20 cm uzunluğunda kesilip sadece ölçümlerin yapılacağı ucu açıkta kalacak şekilde poliester içerisine gömülerek hazırlanmıştır (Şekil 3.1). Çalışma elektrotu olarak kullanılacak bakırın çözelti ile temas eden yüzey alanı $0,0707 \text{ cm}^2$ dir (Solmaz ve Demir 2016).

Elektrotların çözelti ile temas edecek açık yüzeyleri deneylerden önce mekanik parlaticıda 320-2000 gritlik zımpara kağıtları ile parlatılmıştır. Sonrasında, elektrot yüzeyi saf su ile yıkanarak kurutulmuş, mutlak etanol ile yıkanmış ve mutlak etanol içerisinde 3-4 dakika ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Bu şekilde parlatmadan sonra yüzeyde kalan partiküller yüzeyden uzaklaştırılmış ve temiz bir yüzey elde edilmiştir. Yüzeyde kalan partiküllerden arındırıldıktan sonra elektrot, ultrasonik banyodan çıkarılmış, elektrotun yüzeyi tekrar mutlak etanol ile yıkanmış, kurutulmuş ve zaman kaybetmeden korozyon test çözeltisine daldırılmıştır.



Şekil 3.1. Çalışma elektrotu olarak kullanılan bakır elektrotların hazırlanması (Solmaz ve Demir, 2016)

Platin elektrotlar, 2 cm^2 yüzey alanına sahip $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 0.1 \text{ mm}$ boyutlarındaki levhalar Pt tel ile bakır kabloya bağlanmış ve ölçüm yapılacak yüzey alanı dışarıda, bakır kablo tamamen kapatılacak şekilde cam içerisine gömülerek hazırlanmıştır. Platin elektrotun yüzeyi ölçümlerden önce $1:1 \text{ HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinde yaklaşık 5 dakika bekletilmiş ve kimyasal olarak temizlenmiştir. Referans elektrotun iç çözeltisi potansiyelin sabit tutulması amacı ile periyodik olarak temizlenmiş ve taze hazırlanmış 3 M KCl çözeltisi ile doldurulmuştur (Solmaz ve Demir 2016).

3.2.1.2. Platin Elektrot

Elektrokimyasal ölçümlerde karşı elektrot olarak Pt (% 99,999 saflıkta) kullanılmıştır. Platin elektrot ölçümlerden önce 1:1 HNO₃:H₂O çözeltisinde bir süre bekletilmiş ve saf su ile yıkanmıştır. Daha sonra 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde hidrojen gazının çıktığı uygun bir katodik sabit potansiyel veya akım uygulanarak elektrokimyasal olarak temizlenmiştir. Pt yüzeyinin temiz olduğundan emin olmak için Pt'in 0,5 M H₂SO₄ çözeltisindeki standart dönüşümlü voltamogramı alınarak kontrol edilmiştir. Tez çalışmaları süresince bu işlem kontrol amaçlı tekrarlanmıştır (Solmaz ve Demir 2016).

3.2.1.3. Referans Elektrot

Ag/AgCl (3 M KCl) referans elektrot olarak kullanılmıştır. Referans elektrotlar satın alınmıştır. Referans elektrotların çözeltisi zamanla kirlenebileceğinden veya içerisindeki çözelti derişimi değişebileceğinden potansiyelinde değişmeler olabilmektedir. Bu nedenle belirli periyotlarla çözeltisi dökülmüş, içi iyice yıkanmış ve yeni hazırlanmış 3 M KCl çözeltisi ile tekrar doldurulmuştur. Çözeltisi doldurulduktan sonra elektrot potansiyeli, deneylerde kullanılmamış ve referans amaçlı kullanılan (potansiyelin sabit olduğu varsayılan) başka bir elektrot ile kıyaslanarak aynı potansiyel elde edildiği tespit edilmiştir. 3 M KCl çözeltisi hesaplanan miktarda analitik saflıkta KCl yaklaşık 90 mL ultra saf suda çözülmüş ve bir süre kaynatılmıştır. Soğutulduktan sonra başka bir yerde kaynatılıp soğutulmuş saf su ile 100 mL'ye tamamlanarak hazırlanmıştır.

3.2.2. Çözeltilerin Hazırlanması

Korozyon deneyleri deniz suyunu temsilen inhibitör içermeyen ve içeren %3,5 NaCl çözeltisinde yapılmıştır. Analitik saflıkta 35 g NaCl destile bir miktar saf suda çözülmüş ve 1 L'lik balon jode 1 L'ye saf su ile tamamlanarak hazırlanmıştır. Mevsimsel sıcaklık değişimleri göz önünde bulundurularak bütün korozyon testleri termostat/kriyostat veya su banyosu ile 25°C'de sabit tutulmuştur. Korozyon ölçümleri atmosfere açık koşullarda ve test çözeltisi karıştırılmadan yapılmıştır.

3.2.3. Elektrotların Karakterizasyonu

3.2.3.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Saf bakır ve inhibitör içermeyen ve içeren %3,5 NaCl çözeltileri ile belirli bir süre muamele edilmiş bakır elektrotların yüzeyleri SEM ile değişik büyütmelerde incelenmiştir.

3.2.3.2. Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX)

SEM analizlerinin yapıldığı aynı bakır elektrotların yüzeylerinin elementel analizleri SEM cihazı ile kombine çalışan EDX ile yapılmıştır (Şekil 3.2). Bazı elementlerin metal yüzeyindeki dağılımları ayrıca belirlenmiştir (EDX-haritalama). Böylece filmlerin yüzeydeki homojen/heterojen dağılımları hakkında bilgi edinilmiştir.



Şekil 3.2. SEM-EDX sistemi

3.2.3.3. Atomik Kuvvet Mikroskopu (AFM)

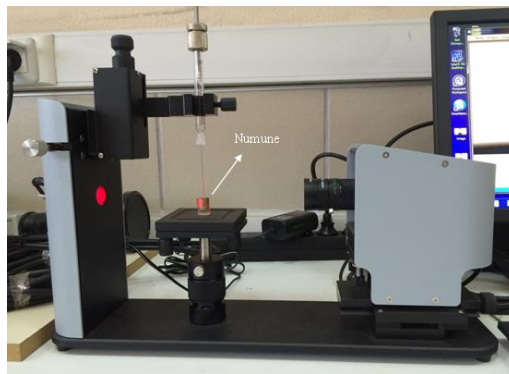
Korozif ortam ile muamele edilmiş bakır elektrotların yüzey yapıları SEM analizlerine ilave olarak AFM ile incelenmiştir.

3.2.3.4. Temas Açısı Ölçümleri

Bakır örneklerin yüzeylerinin hidrofobik/hidrofilik özellikleri temas açısı ölçümleri ile belirlenmiştir (Şekil 3.3). Ölçümler saf su kullanılarak yapılmıştır.

3.2.3.5 Termogravimetrik Analiz (TGA)

TGA ölçümleri Pyriss Diamond TG/DTA Perkin-Elmer thermal analysis ve Pyriss 7.0 data-processing sistem kullanılarak azot atmosferinde ve oda sıcaklığından başlayarak filmlerin tamamen parçalandığı sıcaklığa kadar 10°C/dakika tarama hızı ile yapılmıştır. TGA analizleri için bakır yüzeyinde oluşmuş inhibitör filmi neşter yardımı ile yüzeyden mekanik olarak sökülerek biriktirilmiştir.



Şekil 3.3. Temas açısı ölçüm cihazı (Solmaz ve Demir 2016)

3.2.4. Korozyon Deneyleri

Bakırın korozyon davranışı deniz suyunu temsilen %3,5 NaCl çözeltisinde 25°C'de aşağıda verilen teknikler ile incelenmiştir. Elektrokimyasal ölçümlerinde üç elektrot

tekniki kullanılmıştır (Çalışma elektrotu olarak bakır, referans elektrot olarak Ag/AgCl (3 M KCl) ve karşı elektrot olarak Pt).

3.2.4.1. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS)

Test çözeltilisine, çalışma elektrotu olarak bakır elektrotlar, karşı elektrot olarak platin (Pt) ve referans elektrot olarak Ag/AgCl (3 M KCl) daldırılmış ve elektrot potansiyeli dengeye geldikten sonra ölçümler açık devre potansiyelinde 100 kHz frekanstan başlayarak 5 mV genlik ile yapılmıştır.

3.2.4.2. Lineer Polarizasyon Direnci (LPR)

EIS ölçümleri biter bitmez aynı sitemde LPR ölçümleri yapılmıştır. Lineer polarizasyon direnci belirleme ölçümleri açık devre potansiyelinden 10 mV daha negatif potansiyelden başlanarak +10 mV daha pozitif potansiyele kadar 1 mV s⁻¹ tarama hızı ile yapılmıştır. Elde edilen akım-potansiyel eğrilerin eğiminden polarizasyon dirençleri (R_p) hesaplanmıştır.

3.2.4.3. Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri (PPE)

LPR ölçümleri biter bitmez aynı sitemde yapılmıştır. Ölçümler açık devre potansiyelinden itibaren anodik veya katodik potansiyellere doğru 1 mV s⁻¹ tarama hızı ile yapılmıştır (Anodik ve katodik eğriler ayrı ayrı alınmıştır). Elde edilen yarı logaritmik $\log i-E$ eğrilerinden bazı elektrokimyasal parametreler hesaplanmıştır (Anodik ve katodik eğriler ayrı ayrı alınmıştır).

3.2.4.4. Açık Devre Potansiyelinin Zamanla Değişimi ($E_{ocp}-t$)

Açık devre potansiyelinin zamanla değişimi ile korozyonun başlaması ve ilerlemesi mekanizmaları, ayrıca filmin anodik veya katodik reaksiyonlardan hangilerini nasıl etkilediği hakkında önemli bilgiler edinilebilmektedir. Bu ölçümlerde çalışma elektrotu olarak bakır elektrotlar, karşı elektrot olarak Pt ve referans elektrot olarak da Ag/AgCl

test çözeltilisine daldırılmış ve bakır elektrotların açık devre potansiyeli %3,5 NaCl çözeltilisinde referans elektrota karşı ölçülerek zamana karşı grafiğe geçirilmiştir.

3.2.4.5. Kronoamperometri (CA)

Bakır elektrotun inhibitör içermeyen ve içeren %3,5 NaCl çözeltilerinde açık devre potansiyeli dengeye geldikten sonra (1 saat) bakırın aktif olarak çözüldüğü 0,1 V potansiyel 1 saat boyunca sisteme uygulanmış ve geçen akım grafiğe geçirilmiştir.

3.2.4.6. Dönüşümlü Voltametri (CV)

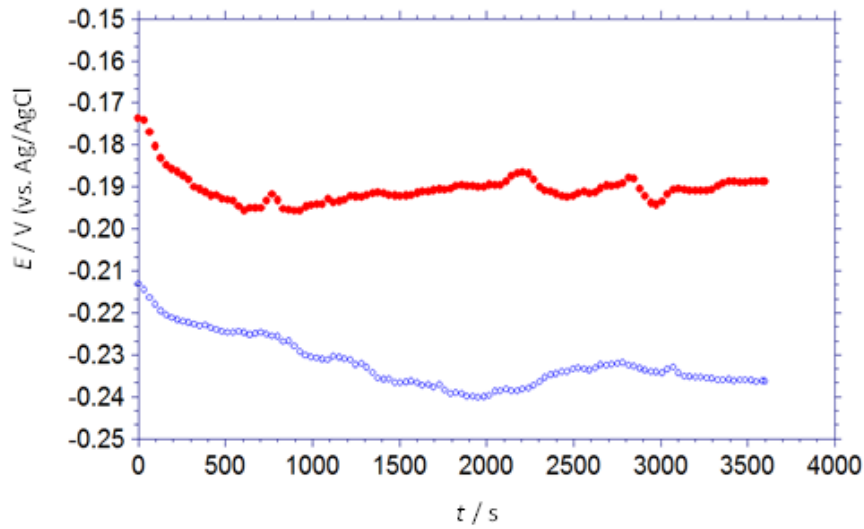
Bakır elektrotun inhibitör içermeyen ve içeren %3,5 NaCl çözeltilerinde açık devre potansiyeli dengeye geldikten sonra (1 saat) %3,5 NaCl çözeltilisinde hidrojen ve oksijen gazı çıkış potansiyelleri aralığında 10 mV s^{-1} tarama hızı ile CV ölçümleri yapılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Açık Devre Potansiyelinin Zamanla Değişimi

Bakırın korozyon davranışı %3,5 NaCl çözeltisinde değişik elektrokimyasal ölçümlerle belirlenmiştir.

Açık devre potansiyelinin zamanla değişimi ($E_{ocp}-t$) inhibitörler veya organik filmlerin metal yüzeyine adsorpsiyonu, metal yüzeyindeki kararlılığı, korozyonun başlaması, ilerlemesi ve mekanizması hakkında önemli bilgiler verebilmektedir. Ayrıca, elektrokimyasal ölçümlerin sağlıklı ve güvenilir olabilmesi için öncelikle açık devre potansiyelinin dengeye gelmiş olması gerekmektedir. Bu nedenle elektrokimyasal ölçümlerden önce inhibitörsüz ve inhibitörlü ortamlarda bakır elektrotların açık devre potansiyellerinin zamanla değişimi takip edilmiştir. Çalışılan bütün elektrotlarda yaklaşık 1 saat sonunda açık devre potansiyeli dengeye ulaşmıştır. İnhibitörsüz ve 0,1 mM inhibitör içeren ortamlardaki değişimler Şekil 4.1’de grafiğe geçirilmiştir.



Şekil 4.1. Bakır elektrotun inhibitörsüz (○) ve 0,1 mM VB2 içeren (●) %3,5 NaCl çözeltisinde açık devre potansiyellerinin zamanla değişimi

Elektrot potansiyelinin yaklaşık 1 saat sonunda dengeye geldiği bu eğrilerden görülebilmektedir. Elde edilen $E_{ocp}-t$ eğrileri incelendiğinde inhibitörsüz ortamdaki bakırın E_{ocp} değeri -0,213 V'tan başlayarak daha negatif değerlere kaymıştır. Klorür iyonları metal yüzeylerinde pasif filmlerin oluşumunu çözümler bileşikler oluşturarak çözme özelliğine sahiptir. Bu nedenle bu tür çözeltilerde metaller zor kararlı hale gelmekte ve yüzey daima aktif durumdadır. Bu durum kaplanmamış bakır için elde edilen eğriden de açık bir şekilde görülebilmekte olup potansiyel değeri salınımlar göstermektedir. Yaklaşık 1 saat sonunda potansiyel hemen hemen sabit kalmıştır. 0,1 mM inhibitör içeren ortamda bakır elektrotta başlangıç E_{ocp} değeri -0,174 V'tur. Bu elektrotun potansiyeli zamanla daha negatif potansiyellere kaymakta ve yaklaşık 500 s'den itibaren hemen hemen dengeye gelmektedir. 1 saat sonundaki potansiyeli -0.184 V olup kaplanmamış bakıra göre daha negatiftir. İnhibitörsüz ortamla kıyaslandığında potansiyelin daha pozitif potansiyellere kayması, filmin yüzeyde pasif bir fiziksel bariyer etki yaptığını göstermektedir. Bu elektrotta da potansiyelin başlangıçta bir miktar negatife kayması, film gözeneklerinden bir miktar klorür iyonlarının yüzeye difüzyonundan veya filmin katodik reaksiyonu daha fazla kontrol etmesinden kaynaklanabilir. İnhibitörlü ortamda elektrotta potansiyelin çok kısa süre içerisinde dengeye gelmiş olması ve zamanla oldukça kararlı olması filmin yüzeyde oldukça sıkı, koruyucu ve kararlı bir yapı oluşturduğunu göstermektedir.

Yukarıda açıklanan nedenlerden dolayı diğer elektrokimyasal ölçümler Cu elektrotlar korozif ortama daldırılıp dengeye geldikten 1 saat sonra yapılmıştır.

4.2. Akım-Potansiyel Eğrileri

Bakır elektrotların %3,5 NaCl çözeltisindeki elektrokimyasal davranışları yarı-logaritmik akım-potansiyel eğrileri (Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri, PPE) ile elde edilmiştir. Bu çalışmada, yüzeydeki filmin potansiyelden etkilenerek değişmemesi için 1 saat sonunda açık devre potansiyelinin (E_{ocp}) dengeye gelmesinden sonra, E_{ocp} 'den daha anodik veya daha katodiğe doğru ayrı ayrı eğriler elde edilmiştir. Her eğri için yeni bir elektrot kullanılmıştır.

Bakır elektrotların inhibitör içermeyen ve 0,1 mM VB2 içeren %3,5 NaCl çözeltilerinde 1 saat sonunda elde edilen anodik PPE eğrileri Şekil 4.2'de verilmiştir. Diğer VB2 derişimlerinde de benzer eğriler elde edilmiştir. Ancak, eğrilerin daha açık gösterilebilmesi ve açıklanabilmesi için burada sadece 0,1 mM derişimdeki eğriler verilmiştir.

Klorür içeren çözeltiler içinde bakırın anodik çözünmesi, Cu'nun, Cu (I)'e ve daha sonra çözünür Cu (II)'ye oksidasyonu olarak literatürde belirtilmektedir (Sherif vd. 2006; Antonijevic vd. 2009; Zhang vd. 2009). Klorür çözeltilisinde bakırın anodik çözünme mekanizması Eşitlik 4.1 ve 4.2'de verilmiştir (Liao vd. 2011).

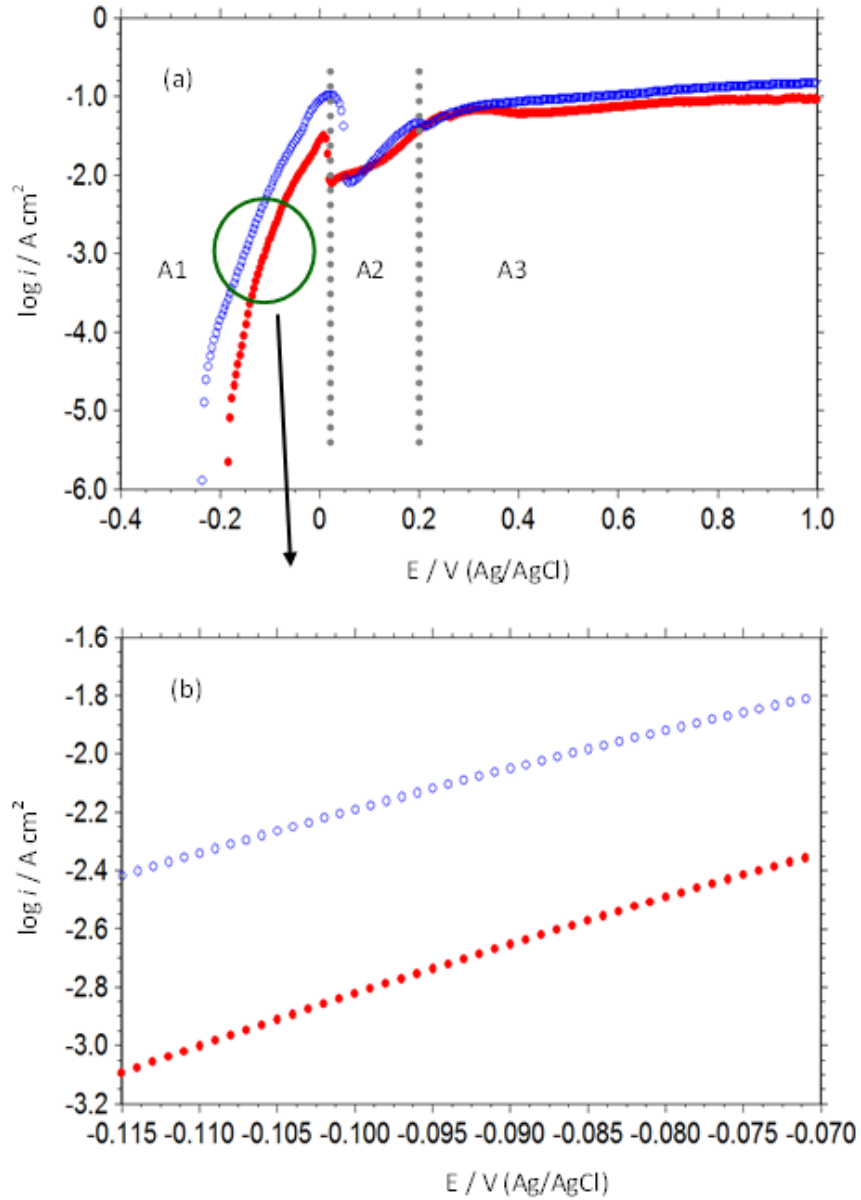


Oluşan CuCl_2^- kompleksi daha sonra çözünür bakır (II), bakır oksit veya hidrosiklorüre yükseltgenmektedir. Ters yöne taramada, bakır yüzeyinde adsorplanmış CuCl ürünü Eşitlik 4.3'teki denklemde görüldüğü gibi metalik bakıra kısmen indirgenmektedir. Yüzeydeki çözünür CuCl_2^- türlerinin de indirgenmesi söz konusu olabilmektedir.



İnhibitörsüz ortamda bakır elektrotun %3,5 NaCl çözeltilisinde 1 saat sonunda ölçülen E_{ocp} değeri -0,236 V'tur. Açık devre potansiyelinden daha anodik potansiyellere doğru potansiyelin artırılması ile birlikte (Şekil 4.2.a) anodik akımın hızlı bir şekilde arttığı görülmektedir (A1 bölgesi). Akımdaki artış bakırın hızla çözünmesinden (Cu/Cu (I) dönüşümü) kaynaklanmaktadır. A1 bölgesinde oldukça geniş bir alanda E -log*i* değişimi doğrusal olup Tafel davranışı gösterdiği açık bir şekilde görülmüştür. Doğrusal değişim bakırın çözünmesinin aktivasyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Anodik eğrilerin Tafel bölgesi büyütülerek Şekil 4.2.b'de verilmiştir.

Potansiyelin daha da arttırılması ile yaklaşık 0,02 V'ta bir pik oluşmaktadır (A1 ve A2 kesişme noktası). Bu pikin akım yoğunluğu $103,1 \text{ mA cm}^{-2}$ olarak ölçülmüştür. Bu potansiyelden itibaren düşük çözünürlüklü bakır (I) klorürün yüzeyi kapatmasından dolayı akım tekrar azalmıştır. Ancak CuCl_2^- oluşumu ile birlikte akım tekrar artarak yaklaşık +0,2 V dolayında ikinci bir pik vermiştir (A2 bölgesi). Bu pikin akım yoğunluğu $45,97 \text{ mA cm}^{-2}$ 'dir. Bu potansiyelden itibaren Bakır (II) oluşumu ile birlikte akım tekrar artmıştır (A3 bölgesi).

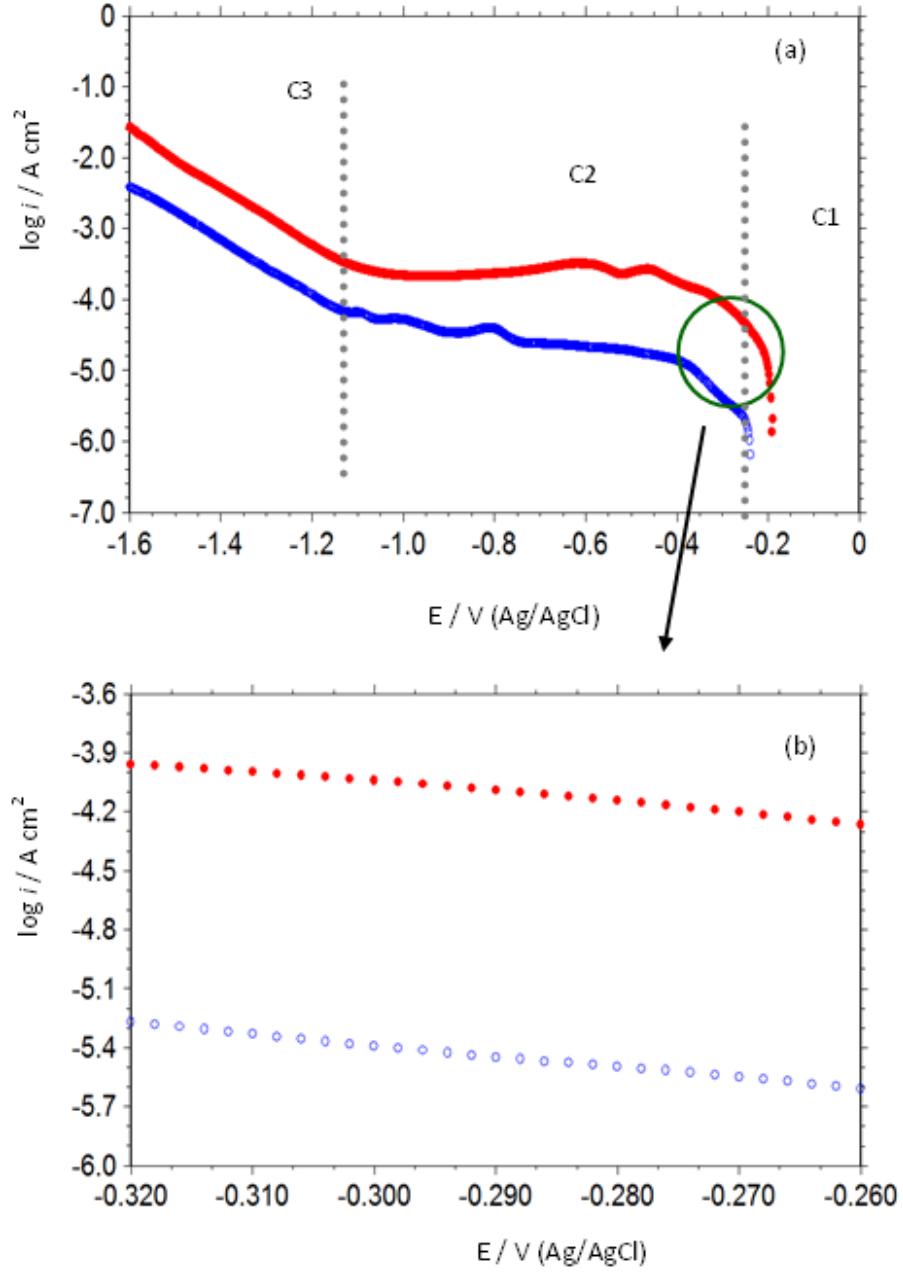


Şekil 4.2. Bakırın inhibitörsüz (\circ) ve 0,1 mM VB2 içeren (\bullet) %3,5 NaCl çözeltilerinde 1 saat sonunda elde edilen anodik potansiyodinamik polarizasyon eğrileri (a) ve aynı eğrilerin Tafel bölgesinin büyütülmüş grafiği (b)

İnhibitörsüz ortamdaki bakır elektrot ile kıyaslandığında ortama 0,1 mM VB2 eklendiğinde 1 saat sonundaki E_{ocp} değeri daha pozitif potansiyellere kaymıştır (-0,184 V). Bu davranış, $E_{ocp}-t$ eğrilerinden gözlenen davranış ile paralellik göstermekte olup yüzeyde bariyer etkisi gösteren koruyucu bir filmin varlığını göstermektedir. Şekil 4.2.a ve b'den de net bir şekilde görülebileceği gibi akımın inhibitörlü ortamda oldukça azalması inhibitör filminin koruyucu özelliğinden kaynaklanmaktadır. Bakır metali, korozif iyonların yüzeye ulaşabildiği kadar çözüneceği söylenebilir. A1 ve A2 bölgelerinin sonunda oluşan piklerin şiddetinin azalması, filmin bakırın yükseltgenme reaksiyonlarını yavaşlattığının işaretidir. Şekil 4.2.b'de açık bir şekilde görülebileceği gibi yarı-logaritmik akım-potansiyel eğrilerinin bu potansiyelde paralel olması, inhibitör filminin reaksiyonun mekanizmasını değiştirmeden inhibisyon sağladığını göstermektedir. Dolayısı ile film, yüzeyi kapatabildiği ölçüde korozyon hızı azalacaktır. Yüzeyde oluşan VB2 filminin A3 bölgesinde çok yüksek potansiyellere kadar bu özelliğini koruması, yüzeydeki filmin oldukça kararlı olduğunu göstermektedir. İnhibitör uygulamalarında, yüksek potansiyellerde metalin aşırı çözünmesinden dolayı genellikle film yüzeyden atmakta/deforme olmaktadır. Dolayısı ile filmin bu özelliği önemli bir avantaj olarak değerlendirilebilir (Solmaz ve Demir 2016).

Bakır elektrotların inhibitör içermeyen ve 0,1 mM VB2 içeren %3,5 NaCl çözeltilerinde 1 saat sonunda elde edilen katodik PPE eğrileri Şekil 4.3.a'da ve bu eğrilerin Tafel bölgesine yakın bölgelerinin büyütülerek elde edilmiş doğrusal eğriler Şekil 4.3.b'de verilmiştir. İnhibitörsüz ortamda bakır elektrotun potansiyelinin E_{ocp} 'den itibaren daha katodik potansiyellere doğru artırılması ile gözlenen akım artışı çözelti içerisindeki oksijen moleküllerinin indirgenmesinden kaynaklanmaktadır (C1). Bu bölgede her ne kadar belirli bir potansiyel aralığında $E-\log i$ değişimi doğrusal olsa da tam olarak Tafel davranışı gözlenmemiştir (Teorik olarak açık devre potansiyelinden 50 mV aşırı gerilimden itibaren akımın 10 kat arttığı bölgede doğrusallığın gözlenmesi). Dolayısı ile bakır katodik bölgede Tafel davranışı göstermemiştir. Bununla birlikte bu bölgede gözlenen doğrusal değişim, bakır yüzeyinde çözünmüş oksijenin indirgenmesinin aktivasyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Katodik eğrilerin Tafel bölgesi büyütülerek Şekil 4.3.b'de verilmiştir. Yaklaşık -0,40 V ile -1,175 V aralığında (C2 Bölgesi) akım hemen hemen sabit kalmıştır. Bu davranış, reaksiyonun bu potansiyel aralığında difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Yani reaksiyon hızı, oksijen

moleküllerinin çözeltide çözülmesi ve elektrot yüzeyine difüzyon hızına bağlıdır. -1,175 V'tan itibaren tekrar gözlenen akım artışı elektrot yüzeyinde hidrojen gazının da oluşmaya başlamasından kaynaklanmaktadır (C3 Bölgesi) (Solmaz ve Demir 2016).



Şekil 4.3. Bakırın inhibitörsüz (\circ) ve 0,1 mM VB2 içeren (\bullet) %3,5 NaCl çözeltilerinde 1 saat sonunda elde edilen anodik potansiyodinamik polarizasyon eğrileri (a) ve aynı eğrilerin Tafel bölgesinin büyütülmüş grafiği (b)

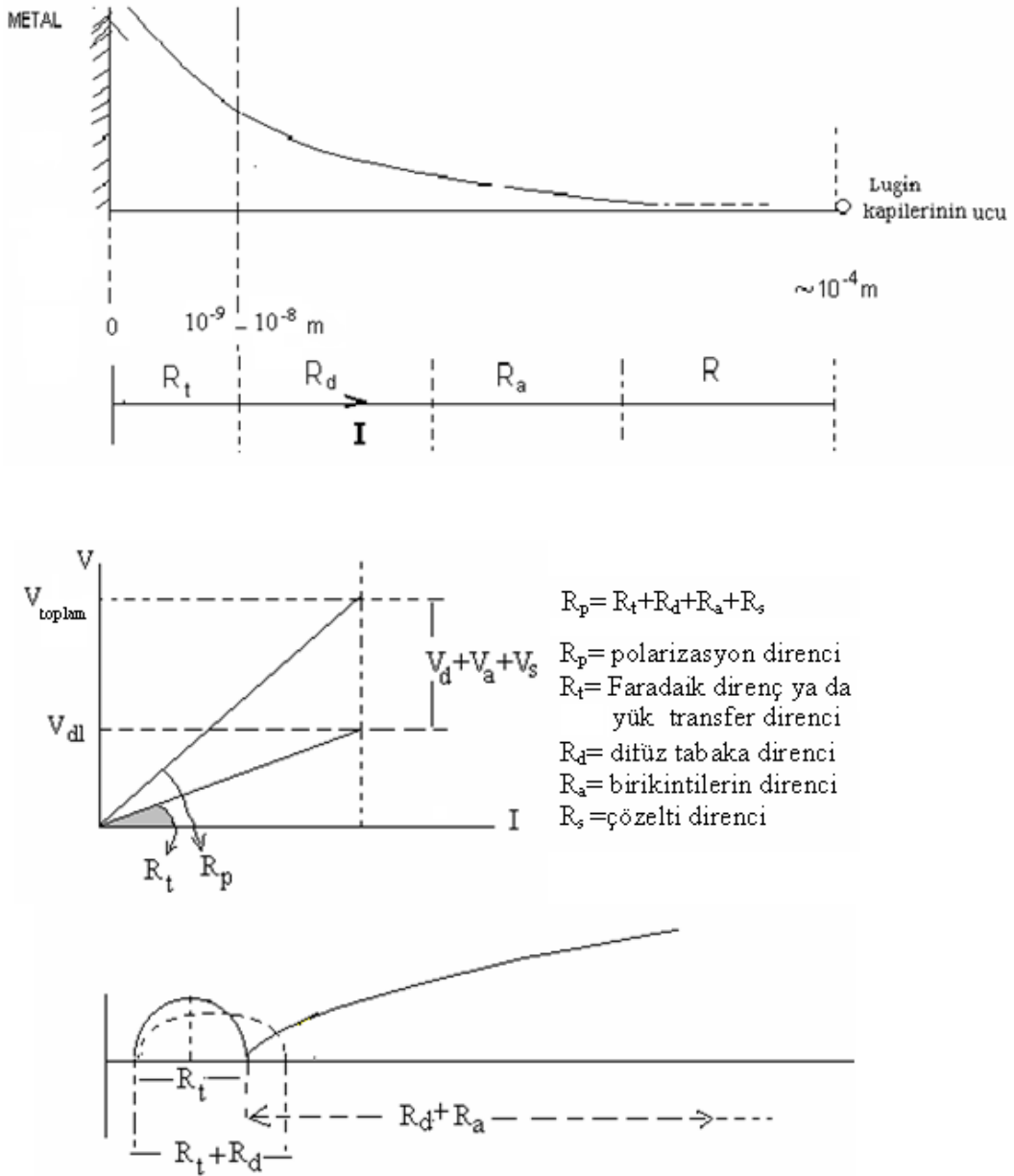
Ortama inhibitör ilave edilmesi ile bütün potansiyelerde akım yoğunluğu son derece azalmıştır. Bu etki, filmin oksijen indirgenme ve hidrojen gazı oluşumu reaksiyonlarını

yavaşlattığını göstermektedir. Hem oksijen indirgenme (C1 Bölgesi) hem de hidrojen gazı oluşumu (C3 Bölgesi) reaksiyonlarına karşılık gelen yarı logaritmik eğrilerin hemen hemen bir birine paralel olması, filmin bu iki reaksiyonun mekanizmasına etki etmediğini göstermektedir. Dolayısı ile VB2 filminin yüzeyi kapatarak iyonların yüzeye difüzlenerak indirgenmesini yavaşlatarak etki ettiği söylenebilir. Yani, yüzey kapanabildiği ölçüde inhibisyon sağlanmaktadır (Solmaz ve Demir 2016).

4.3. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi

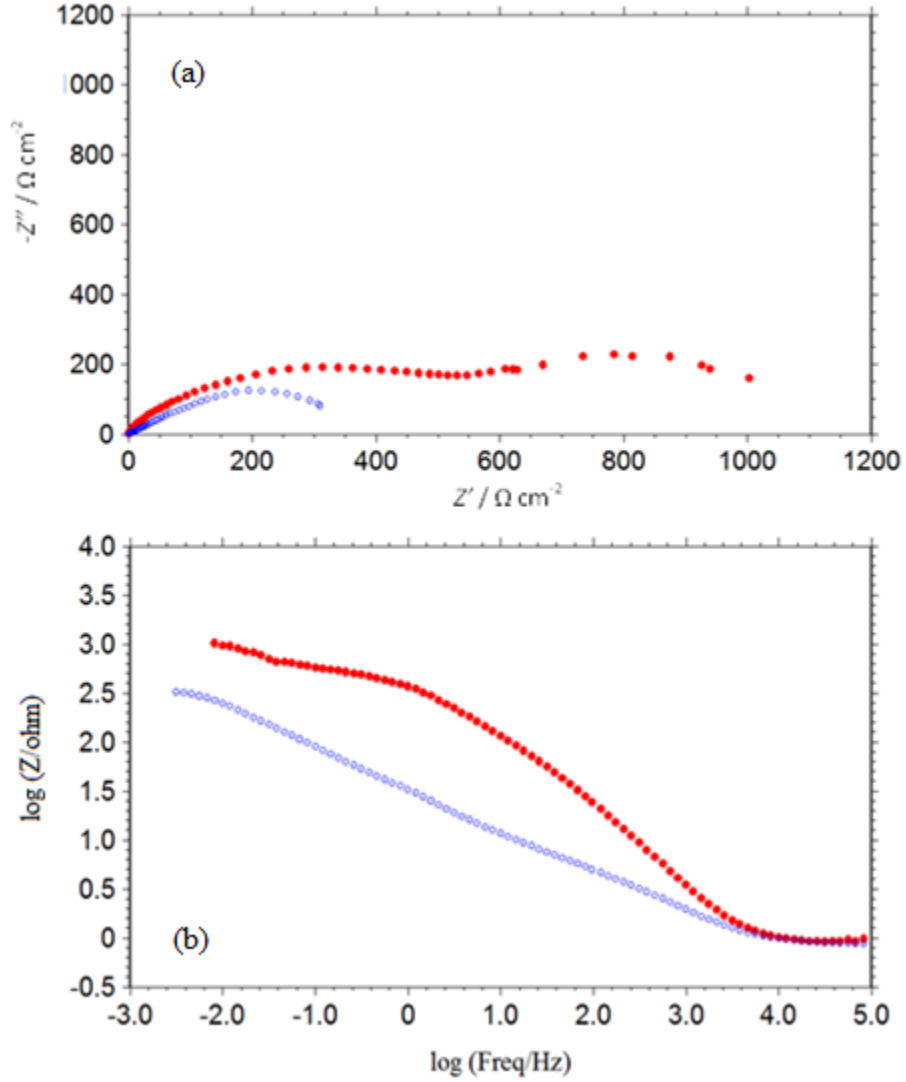
Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) tekniği, metal yüzeylerinin incelenmesinde özellikle korozyon çalışmalarında son dönemlerde oldukça yaygın kullanılmaktadır. Bu teknikte metale küçük genlikli alternatif akım (veya potansiyel) uygulanmakta ve metalin davranışları incelenmektedir. Doğrusal akım (veya potansiyel) uygulanmadığından yüzey polarize olmamakta ve bozulmamaktadır. Bu durum son derece avantajlar sağlamaktadır. Metal yüzeyine uygulanan küçük genlikli alternatif akım yüzey yapısını fazla değiştirmedeğinden metalin direnci ve yüzey yapısı ile ilgili daha doğru sonuçlar elde edilebilmektedir. Bu yöntem ile belirlenen direnç polarizasyon direnci olup, buna ilave olarak yük transfer direnci, yüzeydeki kaplama veya film direnci ve iyon difüzyonuna karşı gösterilen dirençler ile ilgili ayrıca bilgi edinilebilmektedir. Bu çalışmada elde edilen impedans eğrilerini açıklamak için Erbil tarafından ileri sürülen yarım-elips modeli kullanılmıştır (Erbil 1987, 1988, 2002).

Metal/çözelti ara yüzeyi Şekil 4.4'te görüldüğü gibi tasarlanabileceği ileri sürülmüştür (Erbil 2002). Metal/çözelti ara yüzeyi ile çift tabaka bölgesinin sınırı (OHP) metalin yüzeyinden yaklaşık 10^{-9} - 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 (çözelti direncini minimize etmek amacı ile referans elektrot genellikle Lugin kapileri içerisine koyulur) 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.



Şekil 4.4. Erbil tarafından önerilen impedans eğrilerinin şematik yaklaşımı (Erbil 2002)

Bakır elektrotun inhibitörsüz ve 0,1 mM VB2 içeren %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.5.a'da ve Bode eğrileri Şekil 4.5.b'de verilmiştir. Nyquist eğrilerinin başlangıç ve bitiş noktalarının x eksenine ekstrapolasyonu (eğrinin çapı) polarizasyon direncini vermektedir. Şekil 4.5.a incelendiğinde ortama inhibitör ilave edildiğinde metalin polarizasyon direnci önemli ölçüde artmıştır. Direncin artması VB2 moleküllerinin bakır yüzeyine güçlü adsorpsiyonu ve koruyucu bir film oluşturması ile açıklanmıştır.



Şekil 4.5. Bakır elektrotun inhibitörsüz (\circ) ve 0,1 mM VB2 içeren (\bullet) %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat sonunda elde edilen Nyquist (a) ve Bode (b) eğrileri

İnhibitör içeren ortamda elde edilen eğride, biri yüksek frekans bölgesinde diğeri düşük frekans bölgesinde olmak üzere iki yarım daire oluşmuştur. Birinci yarım daire, yük transfer direnci ve düfüs tabaka dirençleri toplamında, ikinci yarım daire ise film direnci inhibitör filmi direnci, bakırın yüzeyde oluşan korozyon ürünlerinin oluşturduğu direnç ve yüzeydeki diğeri birikintilerin toplam direncine karşılık gelmektedir. İki yarım dairenin bir birinden kısmen ayrışması yüzeyde oluşan filmin çok sıkı olmamasından veya yüzeye çok sıkı bağlanamamasından kaynaklanmaktadır. VB2 filminin direnç analizleri lineer polarizasyon direnci yöntemi ile belirlenmiştir.

4.4. Lineer Polarizasyon Direnci

Organik filmlerin korozyon dirençlerini belirlemek için kullanılan bir diğer önemli teknik lineer polarizasyon direncidir (LPR). LPR tekniğinde, hemen hemen doğrusal bir değişimin gözlemlendiği elektrotun açık devre potansiyeline çok yakın potansiyel aralığında düşük bir potansiyel tarama ile akım-potansiyel eğrileri elde edilir (Şekil 4.6). Elde edilen akım-potansiyel eğrilerinin eğiminden polarizasyon dirençleri (R_p) hesaplanmıştır (Eşitlik 4.4).

$$R_p = \frac{SdE}{di} \quad (4.4)$$

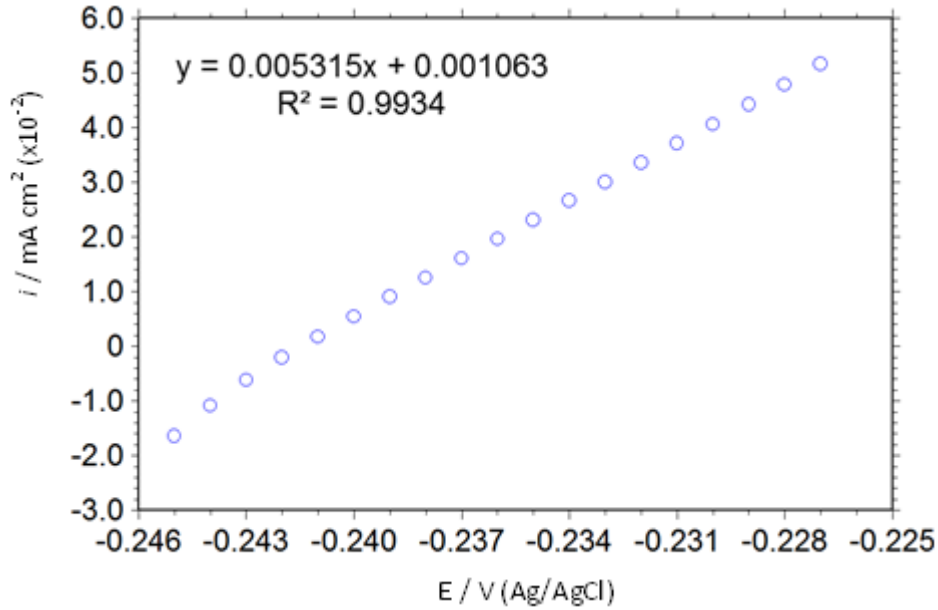
Burada R_p , S , E ve i sırası ile elektrotun polarizasyon direnci, yüzey alanı sisteme uygulanan potansiyel ve sistemden geçen akımdır.

Belirlenen R_p değerlerinden SAM filmlerinin inhibisyon etkinliği (%IE) Eşitlik (4.5) kullanılarak hesaplanmıştır.

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

Burada R_p ve R_p' sırası ile kaplanmamış ve Rh-SAM modifiye edilmiş bakır elektrotun korozyon ortamındaki polarizasyon direncidir. LPR tekniğinde hesaplanan direnç sistemdeki bütün dirençlerin toplamıdır.

Bakır elektrotun %3,5 NaCl çözeltisine 1 saat daldırıldıktan sonra elde edilen akım-potansiyel eğrisi Şekil 4.6'da verilmiştir. Elde edilen eğrinin R^2 değeri 1'e oldukça yakın olup yöntemin doğruluğunu elde edilen sonuçların güvenilirliğini göstermektedir.



Şekil 4.6. Kaplanmamış bakırın %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat sonunda LPR tekniği ile elde edilen akım-potansiyel eğrisi

Tablo 4.1. İnhibitör içermeyen ve değişik derişimlerde VB2 içeren %3,5 NaCl çözeltilerinde LPR ölçümlerinden belirlenen R_p ve %IE değerleri

C_{VB2} (mM)	R_p (Ω cm ²)	%IE
Kaplanmamış Bakır	188	
0,001	465	59,57
0,005	481	60,92
0,01	522	63,99
0,05	589	68,08
0,1	722	73,96

İnhibitör içermeyen ve değişik derişimlerde VB2 içeren %3,5 NaCl çözeltilerinde 1 saat sonra LPR tekniği ile belirlenen R_p değerleri ve Eşitlik 4.5'ten hesaplanan %IE değerleri Tablo 4.1'de verilmiştir. Elde edilen veriler incelendiğinde derişimin artması ile inhibisyon etkinliğinin yavaş bir şekilde arttığı görülmektedir. Etkinlikteki artışın derişimle yavaş artması, düşük derişimlerde dahi inhibitörün yüzeyi neredeyse kapattığını

göstermektedir. Bakır elektrotun inhibitörsüz ve çalışılan en yüksek derişimdeki R_p değerleri sırası ile 188 ve 722 $\Omega \text{ cm}^2$ olup bu derişimde VB2'nin korozyon inhibisyon etkinliği %74 olarak hesaplanmıştır. Yüksek inhibisyon etkinliği, yüzeyi oldukça iyi kapatan, daha sıkı ve yoğun bir filmin oluşması ile açıklanabilir. Daha yüksek VB2 derişimlerinde, inhibitörün çalışılan ortamda çok iyi çözülememesinden dolayı çalışılmamıştır. Bu nedenle, çözünme limitleri ve pratik uygulamalar için için önemli olan ekonomik faktörler de dikkate alınarak VB2 üst derişimi 0,1 mM ile sınırlandırılmıştır.

4.5. Adsorpsiyon İzotermi

Organik inhibitörler genellikle metal yüzeylerine adsorplanarak koruyucu bir film oluşturmakta ve korozyonu önlemektedirler. Bu nedenle korozyon inhibitörlerinin adsorpsiyon mekanizmalarının bilinmesi son derece önemlidir. LPR ölçümlerinden değişik derişimlerde elde edilen verilerden VB2 moleküllerinin bakır yüzeyine adsorpsiyonu için çeşitli adsorpsiyon izotermi denenmiş ve en iyi Langmuir izotermine uyduğu belirlenmiştir (Şekil 4.7). Langmuir izotermi aşağıdaki eşitlik ile verilmektedir.

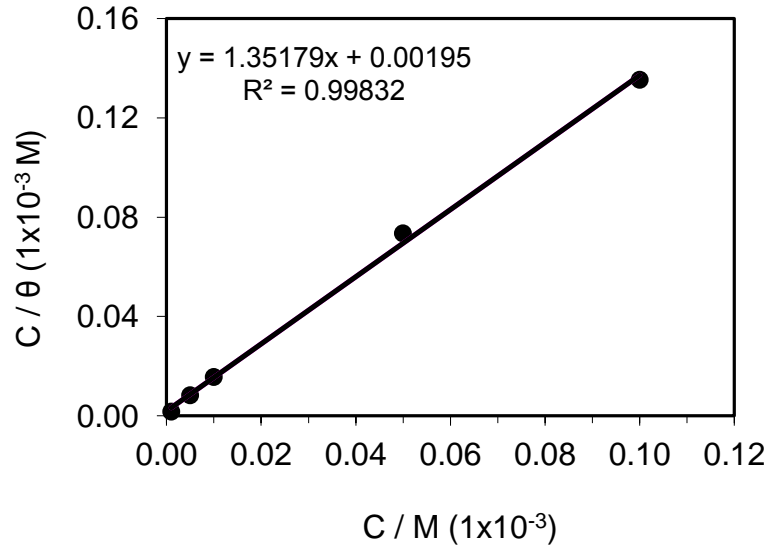
$$\frac{C_{(inh)}}{\theta} = \frac{1}{K_{(ads)}} + C_{(inh)} \quad (4.6)$$

Burada, C_{inh} inhibitor derişimi ve K_{ads} adsorpsiyon-desorpsiyon denge sabitidir. Adsorpsiyon standart enerjisi ile K_{ads} aşağıdaki eşitlik ile birbirlerine bağlıdır.

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln(55.5 K_{ads}) \quad (4.7)$$

Şekil 4.7'de verilen eğrinin R^2 değeri 1'e oldukça yakın olup VB2 moleküllerinin NaCl çözeltisinden bakır yüzeyine adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uyduğunu göstermektedir. Buna göre, VB2 molekülleri metal yüzeyinde tek tabakalı bir inhibitör filmi oluşturmakta ve metal yüzeyinde adsorplanmış inhibitör molekülleri arasındaki etkileşim ihmal edilmiştir. Elde edilen eğrinin eğimi 1'e yakın olup bu varsayımı desteklemektedir.

Şekil 4.7’de verilen adsorpsiyon izoterminden K_{ads} değeri 512821 M^{-1} olarak hesaplanmıştır. K_{ads} değerinin pozitif ve yüksek çıkması adsorpsiyonun son derece güçlü olduğunu göstermektedir. Eşitlik (4.7) yardımı ile ΔG°_{ads} değeri $-42,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. ΔG°_{ads} değerinin negatif olması adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Bütün organik moleküllerin metal yüzeylerine adsorpsiyonlarının kendiliğinden olduğu bilinmektedir. ΔG°_{ads} değerinin -40 kJ mol^{-1} den daha yüksek olması adsorpsiyonun daha çok kimyasal etkileşimler ile gerçekleştiğini göstermektedir. Kimyasal adsorpsiyon molekül yapısındaki aktif merkezler ile metalin d orbitalleri arasındaki etkileşimler ile gerçekleşmektedir. Bununla birlikte, fiziksel etkileşimler kimyasal etkileşimin başlangıç aşaması olup kimyasal etkileşimlere ilave olarak fiziksel etkileşimlerin katkısında olduğu söylenebilir.

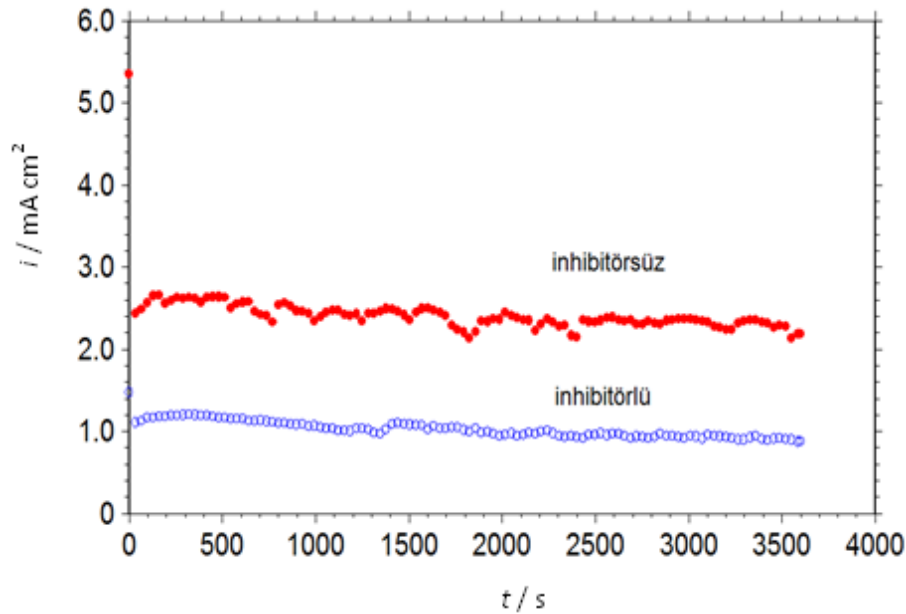


Şekil 4.7. VB2'nin %3,5 çözeltisindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi

4.6. Elektrot Yüzeyindeki Filmin Kararlılığı

İnhibitör uygulamalarında, metal yüzeyinde oluşan filmlerin elektrokimyasal ve fiziksel kararlılıkları uygulama açısından son derece önemlidir. Bu nedenle, en yüksek korumanın sağlandığı 0,1 mM derişimde bakır yüzeyinde oluşan filmin kararlılığı dönüşümlü voltametri (CV) ve kronoamperometri (CA) teknikleri ile incelenmiştir.

Bakırın inhibitörsüz ve 0,1 mM inhibitör içeren korozif ortamlarda -0,1 V (PPE eğrilerinden belirlenen ve bakırın çözünmesine karşılık) potansiyelde elde edilen CA eğrileri Şekil 4.8’de verilmiştir.

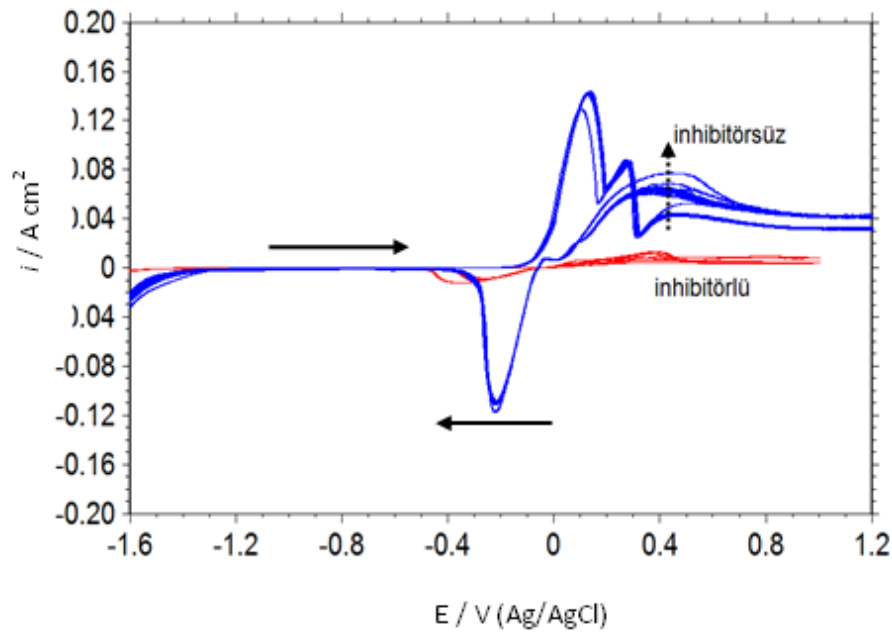


Şekil 4.8. Bakırın inhibitör içermeyen ve 0,1 mM VB2 içeren %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat sonunda -0,1 V'ta elde edilen CA eğrileri

Elde edilen CA eğrileri incelendiğinde anodik potansiyel altında inhibitörsüz ortamda bakır elektrotta daha yüksek akım yoğunluğu oluşmakta ve akımlar kararlı olmayıp sallantılar göstermektedir. Buna karşın, ortama inhibitör ilavesi ile akım yoğunlukları önemli ölçüde azalmış ve zamanla hemen hemen sabit kalmıştır. Bu veriler bakır yüzeyindeki VB2 filminin elektrokimyasal olarak son derece kararlı olduğunu göstermektedir.

İnhibitör filminin elektrokimyasal dayanımı dönüşümlü voltametri (CV) ile ayrıca belirlenmiştir. Karşılaştırmak amacı ile benzer deneyler inhibitörsüz ortamdaki bakır elektrotta da elde edilmiştir. İnhibitörsüz ortamda bakır elektrotun CV eğrisinde (Şekil 4.9), 0,145 V ve 0,300 V (Ag/AgCl)'larda sırasıyla akım yoğunluğu değerleri 244,5 mA cm⁻² ve 137 mA cm⁻² olan iki oksidasyon pikleri vardır. Klorür içeren çözeltiler içinde bakır anodik çözünmesi, Cu'nun, Cu (I)'e ve daha sonra çözünür Cu (II)'ye oksidasyonu olarak literatürde belirtilmektedir (Sherif vd. 2008; Antonijevic vd. 2009; Zhang vd.

2009). Geri dönüşte $-0,240$ V'ta $188,4$ mA cm^{-2} akım yoğunluklu indirgenme piki bakır iyonlarının metalik bakıra indirgenmesine karşılık gelmektedir. Anodik ve katodik akım yoğunluğu değerlerinin $0,1$ mM VB2 içeren ortamda son derece azaldığı görülmektedir. Bu sonuç, inhibitör filminin bakırın hem yükseltgenme hem de indirgenme tepkimesini büyük ölçüde engellediğini ve metalin yüzeyini klorür iyonlarının saldırısına karşı etkili bir şekilde koruduğunu göstermektedir (Liao vd. 2011).



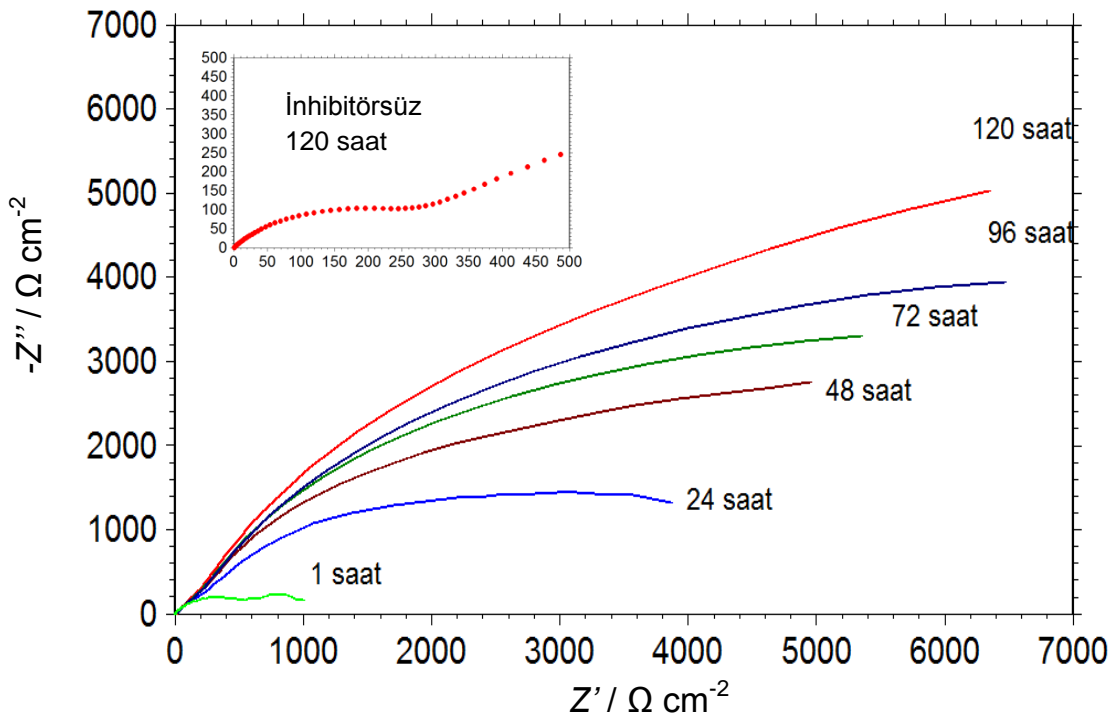
Şekil 4.9. Bakırın inhibitör içermeyen ve $0,1$ mM VB2 içeren $\%3,5$ NaCl çözeltilerinde 1 saat sonunda elde edilen CV eğrileri (Tarama hızı: 10 mV/s; Sweep segment: 10)

4.7. Korozyon Direnci ve Metal Yüzeyindeki Filmin Kararlılığının Zamanla Değişimi

Pratik uygulamalarda önem kazanması için korozyon inhibitörlerinin koruma yeteneklerini zamanla kaybetmemeleri gerekmektedir. VB2 bileşiğinin NaCl çözeltisinde bakırın korozyonuna inhibitör etkisinin zamanla değişimi değişik elektrokimyasal yöntemler ile incelenmiştir.

Bakırın inhibitör içermeyen ve $0,1$ mM VB2 içeren korozif ortamlarda değişik daldırma sürelerinde EIS ölçümleri alınmış ve elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.10'da

verilmiştir. 120 saat sonunda inhibitörsüz ortamda elde edilen Nyquist eğrisi incelendiğinde yüksek frekans bölgesinde difüz tabaka direnci ve yük transfer direncine karşılık gelen bir yarım daire oluşmuştur. Düşük frekans bölgesinde ise tam olarak kapanmayan açılı bir çizgi görülmektedir. Düşük frekans bölgesinde gözlenen çizgisel davranış, korozyon hızının bakır yüzeyinde oluşan korozyon ürünlerinin oluşturduğu birikintilerin korozif iyonların yüzeye difüzyonu tarafından kontrol edildiğini göstermektedir.



Şekil 4.10. Bakırın inhibitör içermeyen ve 0,1 mM VB2 içeren %3,5 NaCl çözeltilerinde değişik daldırma süreleri sonunda elde edilen Nyquist eğrileri

İnhibitörlü ortamda elde edilen eğrilerin bütün daldırma sürelerinde inhibitörsüz ortamdaki farklı bir davranış gösterdiği görülmektedir. 1 saat sonunda elde edilen eğri ile kıyaslandığında 24 saat sonunda özellikle düşük frekans bölgesindeki yarım dairenin çapının son derece arttığı görülmektedir. Eğrinin çapının artması yüzeydeki filmin direncinin arttığını göstermektedir. Film direncinin 1 saat sonunda elde edilen direnç ile kıyaslandığında önemli ölçüde artması yüzeydeki VB2 filminin daha da sıkılaştığını veya kalınlaştığını göstermektedir. Daldırma süresinin artması ile film daha da

sıkılaşılmaya/kalınlaşmaya devam etmekte ve bakırın bu ortamdaki direncini daha da arttırmaktadır.

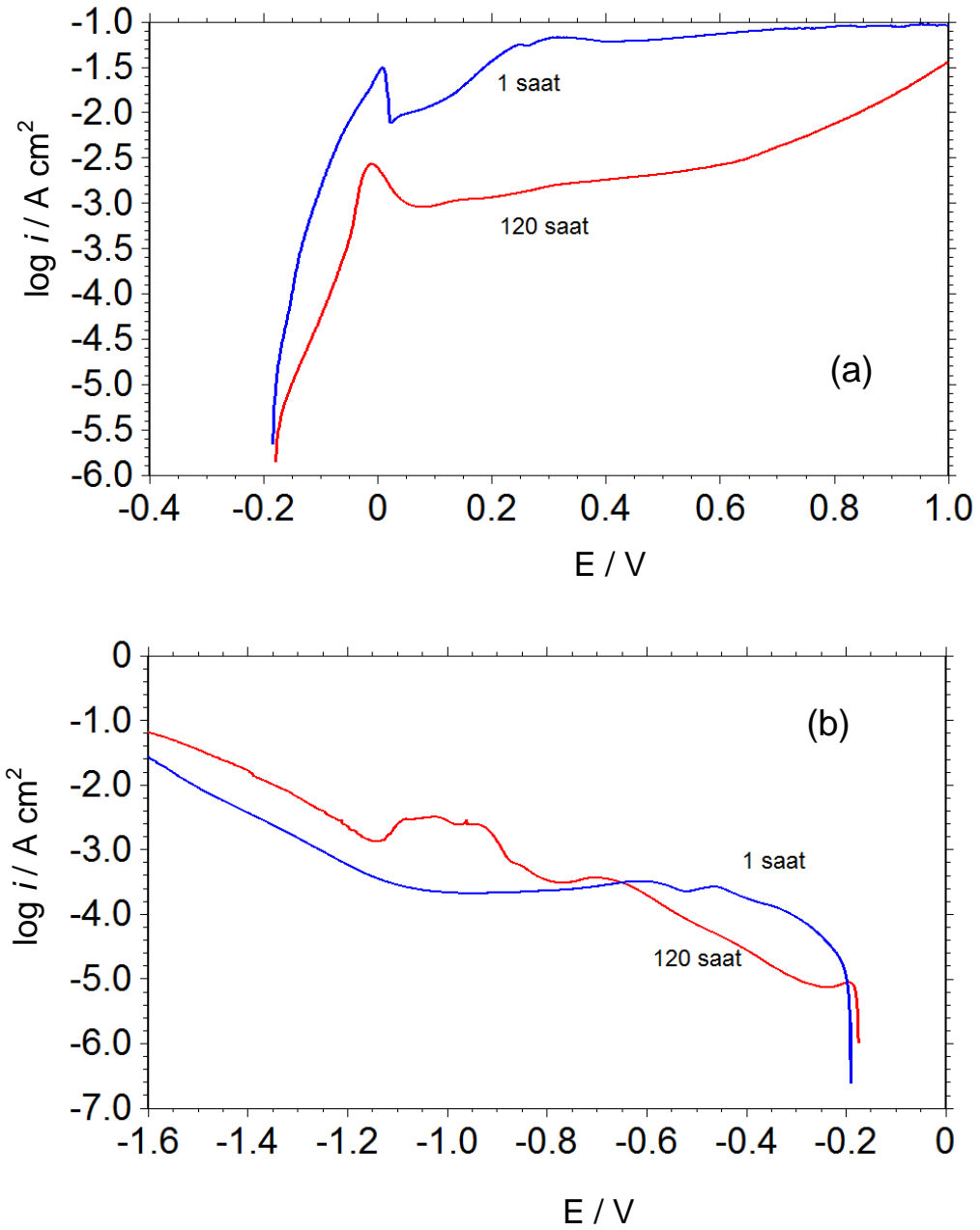
İnhibitör içermeyen ve değişik derişimlerde VB2 içeren %3,5 NaCl çözeltilerinde değişik daldırma süreleri sonunda LPR tekniğı ile belirlenen R_p değerleri ve Eşitlik 4.5'ten hesaplanan %IE değerleri Tablo 4.2'de verilmiştir. Elde edilen veriler incelendiğinde daldırma süresinin artması ile inhibisyon etkinliğinin ilk 24 saatte oldukça hızlı bir şekilde arttığı ve daha sonra da yavaş bir şekilde arttığı %94'e yaklaştığı görülmektedir. Dolayısıyla, organik inhibitörlerin inhibisyon etkilerinin genellikle zamanla azaldığı dikkate alındığında VB2'nin zamanla çok iyi bir koruma sağladığı ve pratik uygulamalar için güvenli bir şekilde kullanılabilceğı söylenebilir. VB2'nin korozif ortamda zamanla mükemmel korozyon inhibisyon etkinliği göstermesi, zamanla bakır yüzeyini oldukça iyi kapatan, sıkı ve yoğun bir filmin oluşması ile açıklanabilir.

Tablo 4.2. İnhibitör içermeyen ve 0,1 mM VB2 içeren %3,5 NaCl çözeltilerinde değişik daldırma süreleri sonunda LPR ölçümlerinden belirlenen R_p ve %IE değerleri

C_{VB2} (mM)	Zaman (Saat)	R_p (Ω cm ²)	%IE
İnhibitörsüz	24	330	
	48	273	
	72	284	
	96	310	
	120	283	
0,1 mM	24	2706	87,80
	48	3824	92,86
	72	3956	92,80
	96	4472	93,07
	120	4679	93,95

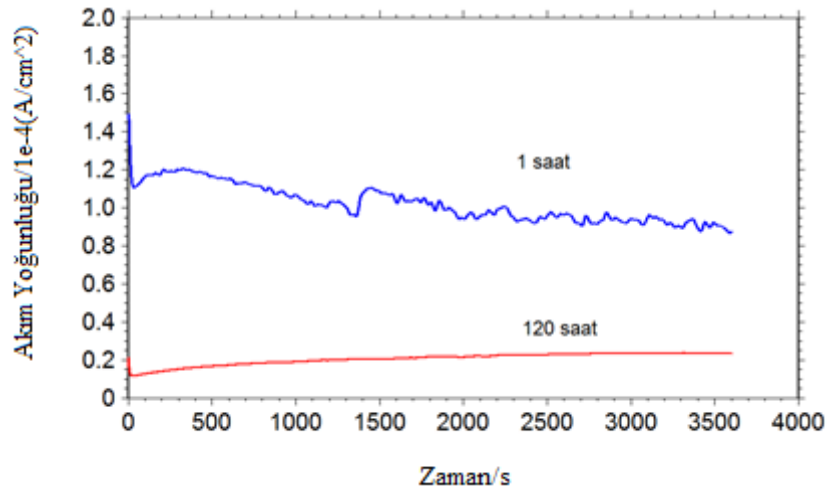
120 saat sonunda 0,1 mM VB2 içeren ortamda elde edilen anodik ve katodik PPE eğrileri 1 saat sonunda elde edilen eğriler ile kıyaslamalı olarak Şekil 4.11'de verilmiştir. Elde edilen eğriler incelendiğinde daldırma süresinin artması ile filmin koruma performansı daha da artmıştır. Bu sonuçlar EIS ve LPR verileri ile son derece uyumludur. Katodik

PPE eğrilerinde -1,0 V dolayında 120 saat sonunda elde edilen eğride gözlenen yüksek akımlı pik, zamanla yüzeyde biriken oksitlerin indirgenmesinden kaynaklanabilmektedir. Bu potansiyelden sonra akım yoğunluğunun 1 saat sonunda elde edilen eğriye göre daha yüksek olması, oksijenin indirgenmesi sonucu filmin etkisini kaybetmesi veya yüzeyde oluşan organik film/korozyon ürünlerinin hidrojen gazı oluşumunu katalizlemesi ile açıklanabilir.

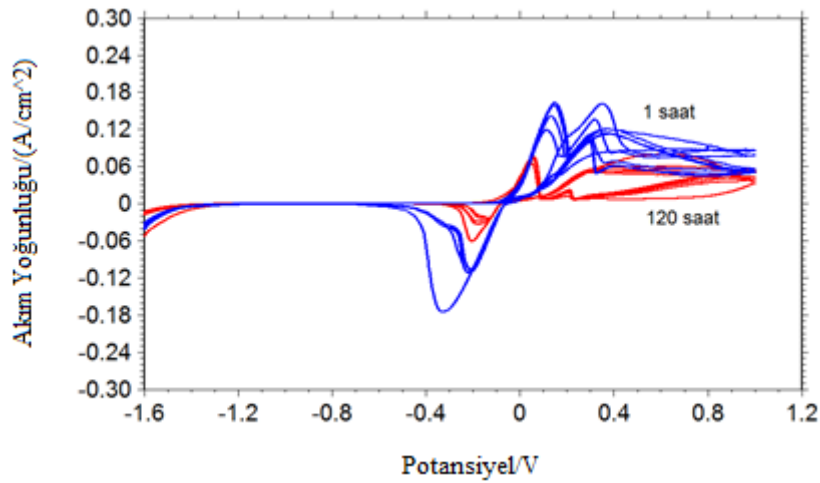


Şekil 4.11. Bakırın inhibitör içermeyen ve 0,1 mM VB2 içeren %3,5 NaCl çözeltilerinde 1 ve 120 saat sonunda elde edilen anodik ve katodik PPE eğrileri

120 saat sonunda bakır yüzeyinde oluşan filmin kararlılığı daha CV ve CA teknikleri ile incelenmiş ve kısa süreli daldırmalar için elde edilen veriler ile kıyaslanmıştır. 120 saat daldırma süresi sonunda -0,1 V potansiyelde (PPE eğrilerinden belirlenen ve bakırın aktif olarak çözüldüğü potansiyel) 3600 s boyunca elde edilen CA eğrisi Şekil 4.12’de verilmiştir. Kıyaslamak amacı ile 1 saat sonunda elde edilen eğri de aynı grafikte verilmiştir. Kısa süreli daldırmalar ile kıyaslandığında, 120 saat sonunda elde edilen eğride hem akım yoğunluğu önemli ölçüde azalmış hemde akımdaki salınımlar azalmıştır. Bu veriler, daldırma süresinin artması ile oluşan filmin daha koruyucu ve kararlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.12. Bakırın inhibitör içermeyen ve 0,1 mM VB2 içeren %3,5 NaCl çözeltisinde 1 ve 120 saat sonunda -0,1 V'ta elde edilen CA eğrileri

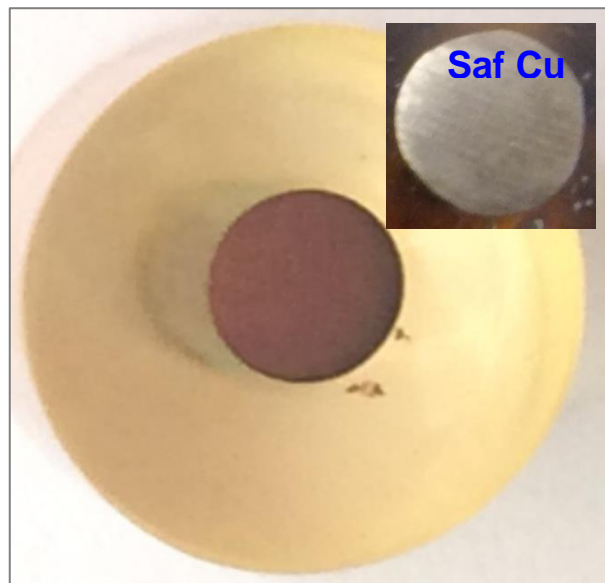


Şekil 4.13. Bakırın inhibitör içermeyen ve 0,1 mM VB2 içeren %3,5 NaCl çözeltilerinde 1 saat sonunda elde edilen CV eğrileri (Tarama hızı: 10 mV/s; Sweep segment: 10)

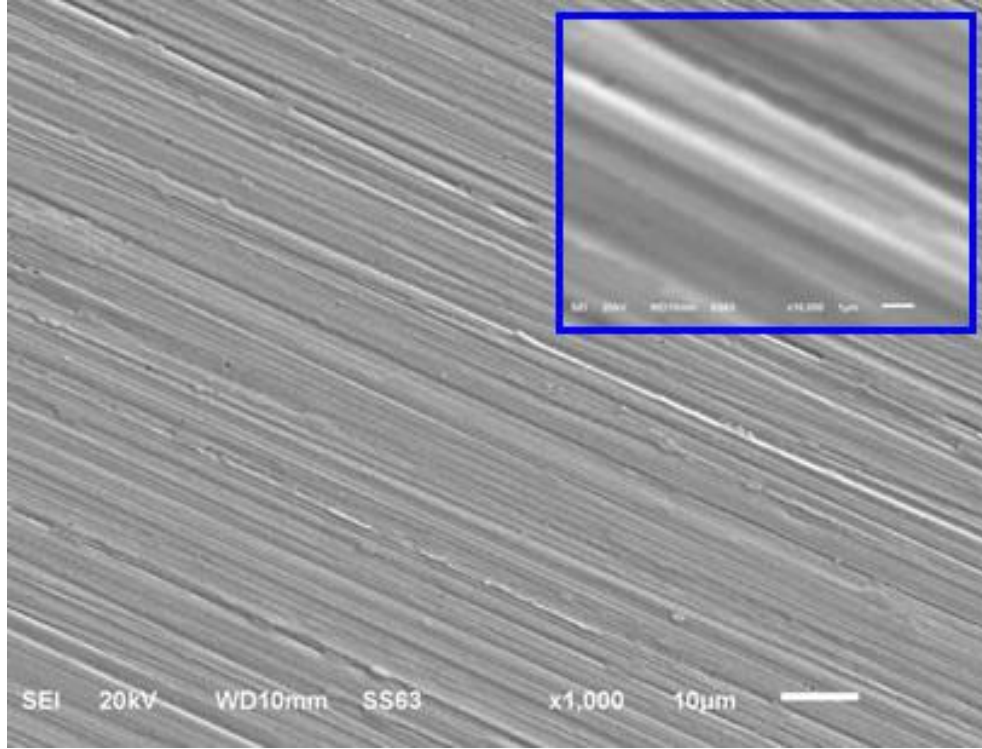
1 ve 120 saat daldırma süreleri sonunda elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.13'de verilmiştir. Elde edilen veriler incelendiğinde CA ölçümlerine benzer davranışlar görülmekte olup 120 saat sonunda elde edilen voltamogramda akım yoğunluğu önemli ölçüde azalmış ve segment sayısının artması ile akımdaki değişim azalmıştır. CA ve CV ölçümleri 120 saat sonunda bakır yüzeyinde oluşan VB2 filminin daha koruyucu ve elektrokimyasal olarak daha kararlı olduğunu göstermiştir.

4.8. Elektrotların Karakterizasyonu

Elektrokimyasal ölçümler, bakırın VB2 içeren ortamda daldırma süresinin artması ile direncinin arttığını ve yüzeyde filmin kalınlaştığını ve sıkılaştığını göstermişti. VB2 içeren ortama daldırılmış bakırın yüzeyinde açık sarı-kahverenginden mor-kahverengiye dönüşen ve zamanla koyulaşıp sıkışalan bir filmin oluştuğu çıplak göz ile gözlenmiştir. 0,1 mM VB2 içeren %3,5 NaCl çözeltisine 120 saat daldırılmış bakırın fotoğrafı Şekil 4.14'de verilmiştir. Kıyaslamak amacı ile parlatılmış ve korozif ortama daldırılmamış saf bakırın fotoğrafı da aynı şeklin içinde verilmiştir. Şekil 4.14'de verilen resimler incelendiğinde VB2 içeren ortamda oldukça sıkı ve koruyucu bir filmin oluştuğu görülebilmektedir. Bu film, elektrokimyasal ölçümlerde belirlenen VB2'nin yüksek inhibisyon etkisini göstermektedir.



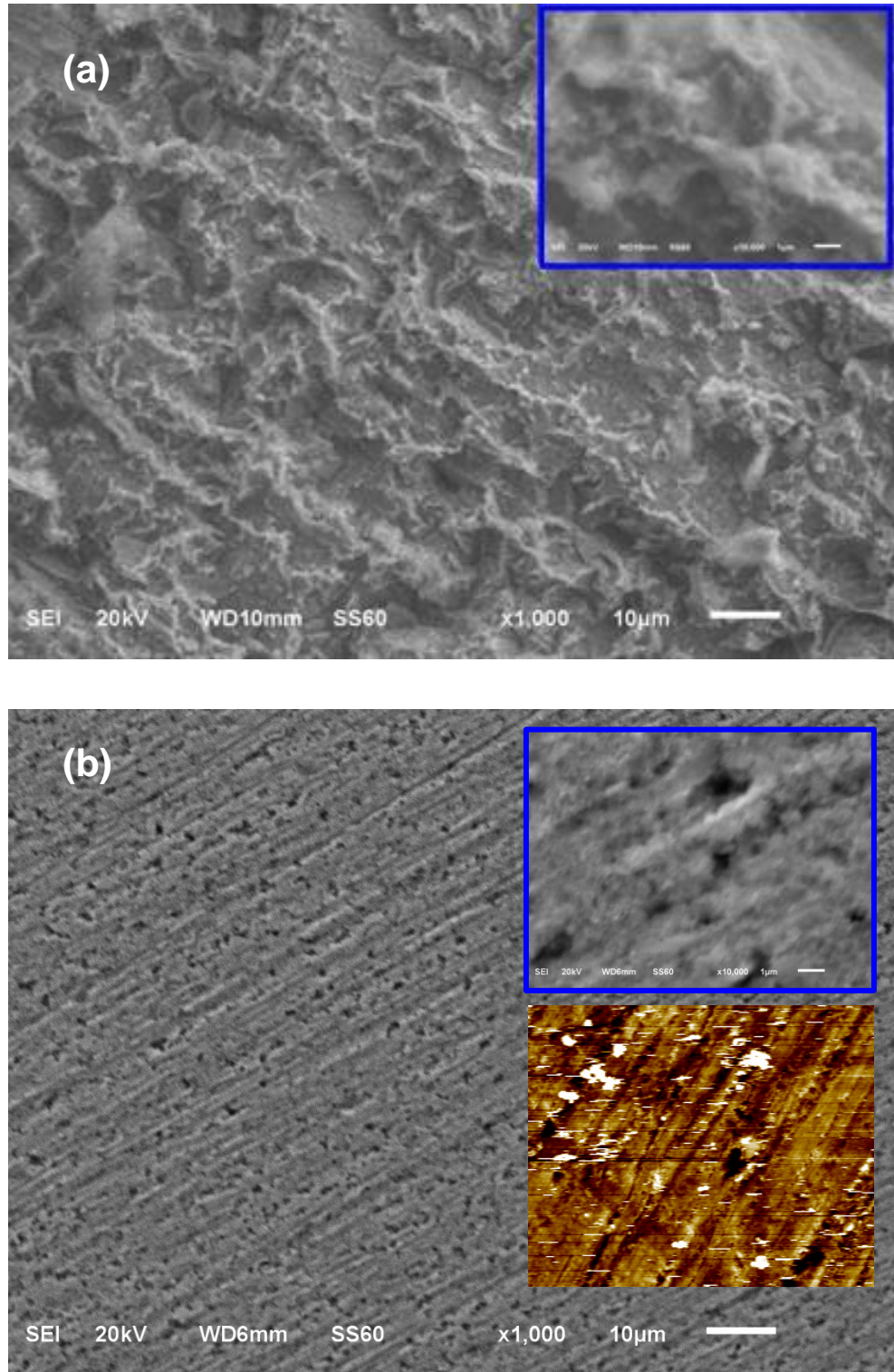
Şekil 4.14. Parlatılmış saf bakır ve 0,1 mM VB2 içeren %3,5 NaCl çözeltisine 120 saat daldırılmış bakır yüzeylerinin fotoğrafları



Şekil 4.15. Kaplanmamış ve yüzeyi ince zımpara kağıdı ile parlatılmış bakır elektrotun x1000 ve x10000 büyütmelerde alınmış SEM görüntüleri (Solmaz ve Demir, 2016)

Kaplanmamış ve yüzeyi ince zımpara kağıdı ile parlatılmış bakır yüzeyinin değişik büyütmelerde alınmış SEM görüntüleri Şekil 4.15’de verilmiştir. Şekilden de görülebileceği gibi çıplak bakır yüzeyinde zımpara kağıdı ile aşındırmadan kaynaklanan sıyrıklar ve çizgiler oluşmaktadır.

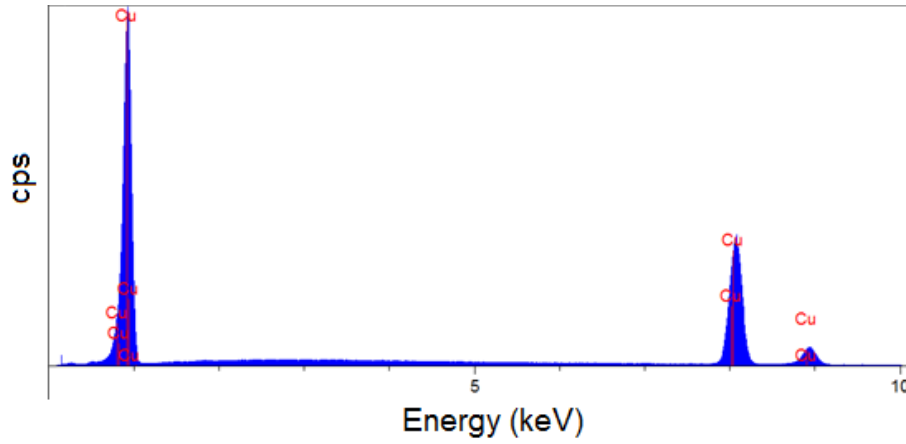
Bakır elektrotun 120 saat inhibitör içermeyen ve içeren korozif ortamlar ile muamele edildikten sonraki SEM görüntüleri Şekil 4.16.a ve b’de verilmiştir. Şekil 4.15 ile kıyaslandığında inhibitör içermeyen ortamda bakır elektrotun yüzeyinin oldukça korozyona uğradığı, yüzeyde çok derin ve geniş çukurların oluştuğu ve yüzeyde korozyon ürünleri (muhtemelen bakırın oksit, hidroksit ve klorür tuzları) biriktiği görülmektedir. Ortama VB2 ilave edildiğinde yüzeyi tamamen ve homojen kapatan kalın bir filmin oluşmuştur. Filmin yüzeyin tamamını kapatması, korozyonun homojen bir şekilde korunması açısından son derece önemlidir.



Şekil 4.16. Bakır elektrotun inhibitörsüz (a) ve 0,1 mM VB2 içeren %3,5 NaCl çözeltilerinde 120 saat sonunda x1000 ve x10000 büyütmelerde alınmış SEM görüntüleri, 0,1 mM VB2 içeren %3,5 NaCl çözeltisinde 120 saat sonunda alınmış 2D AFM görüntüsü

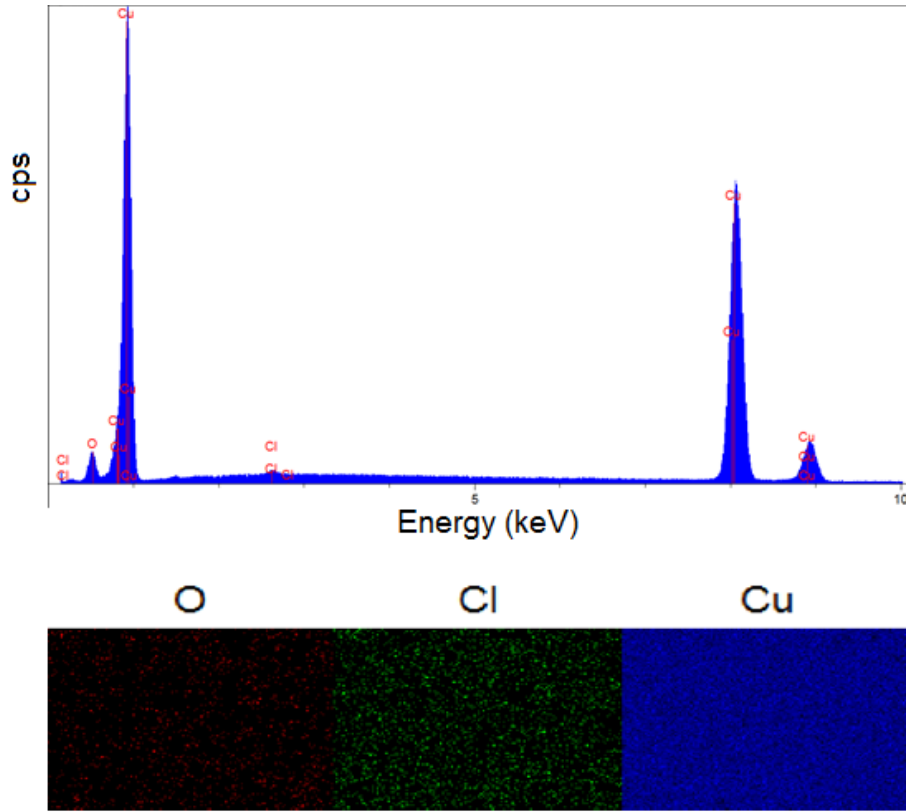
SEM analizlerine ilave olarak bakırın yüzey analizi AFM ile de yapılmıştır. Ancak, özellikle inhibitörsüz ortamda yüzeyin çok pürüzlü olması nedeni ile AFM görüntüleri sağlıklı alınamamıştır. SEM görüntüleri ile kıyaslamak için 0,1 mM VB2 içeren %3,5 NaCl çözeltisinde 120 saat sonunda alınmış 2D boyutlu AFM görüntüsü Şekil 16.b'de verilmiştir. Elde edilen AFM görüntüsünün SEM görüntüsü ile son derece uyumlu olduğu ve yüzeyde koruyucu bir VB2 filmi oluştuğunu göstermektedir.

Bakır yüzeylerin elementel analizleri SEM cihazı ile kombine çalışan EDX ile yapılmıştır.

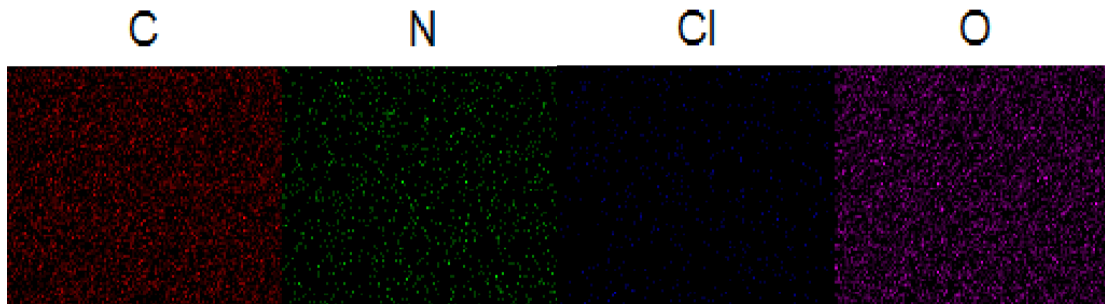


Şekil 4.17. Bakır elektrotun EDX spektrumu (Solmaz ve Demir, 2016)

Tez çalışmaları kapsamında kullanılan bakır numunelerin firma tarafından sertifikalandırılmış ve ölçülmüş kimyasal bileşiminin %99,98 ile %99,99 aralığında olduğu belirtilmiştir. Şekil 4.17'de verilen spektrumda Cu dışında herhangi bir pike rastlanmamıştır. Dolayısı ile inhibitörlü ortamda gözlenecek N veya C elementleri yüzeyde VB2 moleküllerinin dolayısı ile inhibitör filminin varlığını gösterecektir.



Şekil 4.18. 120 saat %3,5 NaCl çözeltisi ile muamele edilmiş bakırın EDX spektrumu ve O ve Cl elementlerinin yüzeydeki dağılımları (EDX-haritalama) (Solmaz ve Demir, 2016)



Şekil 4.19. 120 saat 0,1 mM VB2 içeren %3,5 NaCl çözeltisi ile muamele edilmiş bakırın elektrotta C, N, O ve Cl elementlerinin yüzeydeki dağılımları (EDX-haritalama) (Solmaz ve Demir, 2016)

Korozif ortam ile 120 saat muamele edilmiş bakırın EDX spektrumu ve bazı metallerin yüzeydeki dağılımları Şekil 4.18'de verilmiştir. 120 saat sonunda elektrot yüzeyinde gözlenen klor ve oksijen, yüzeyde meydana gelen korozyondan dolayı bakırın klorür ve oksit bileşiklerinden kaynaklanmaktadır (Solmaz ve Demir, 2016).

İnhibitör içeren ortama 120 saat daldırılmış bakır elektrotta bazı metallerin yüzeydeki dağılımları (EDX haritalama) Şkile 4.19'da verilmiştir. Bu elektrotta yüzeyde C ve N elementlerinin gözlenmesi yüzeyde VB2 filminin varlığını göstermektedir. O ve Cl elementlerin varlığı ise yukarıda açıklandığı gibi VB2 filminin gözeneklerinde/kapanmayan bölgelerde oluşan bakırın oksit ve klorür tuzlarından kaynaklanmaktadır. Cl ve O miktarları bu elektrotta azalmış olup VB2 filminin bakırın korozyonunu yavaşlattığını göstermektedir.

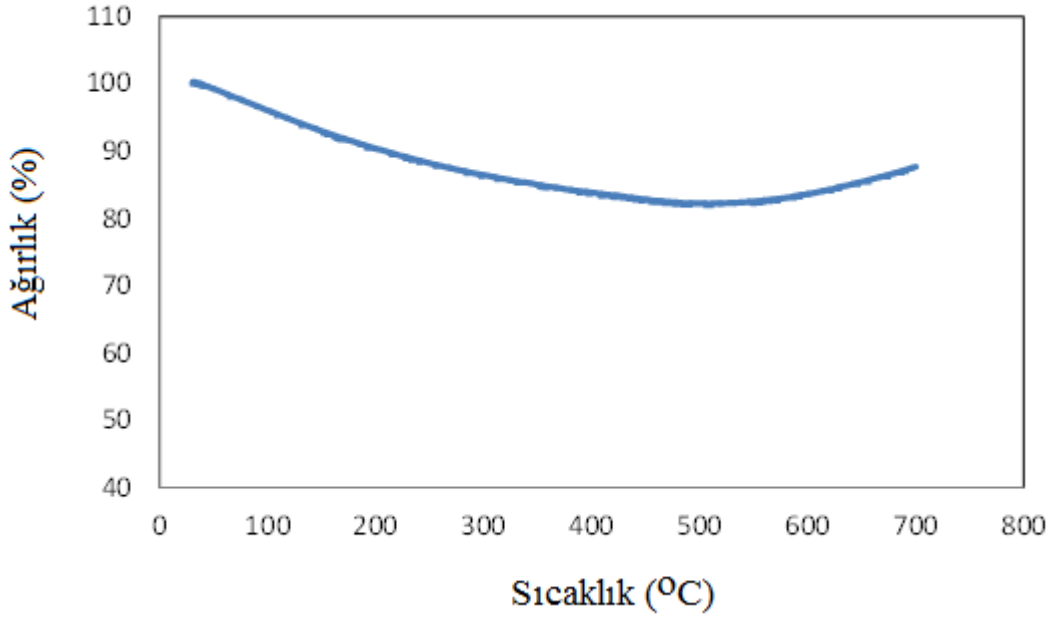
Bakır yüzeyinin hidrofobik/hidrofilik özellikleri ve VB2 moleküllerin yüzeydeki yönelmeleri hakkında bilgi edinmek amacı ile 120 saat inhibitör içeren korozif ortama daldırılmış bakır yüzeyinin temas açısı ölçülmüş ve elde edilen veriler Şekil 4.20'de verilmiştir. Kıyaslamak amacı ile saf bakırın ölçümleri de aynı şekilde verilmiştir. Korozif ortama daldırılmamış bakırın ortalama temas açısı 54,8 iken inhibiötör içeren korozif ortam ile muamele edilmiş yüzeyin temas açısı 39,7'ye düşmüştür. VB2 içeren ortamda yüzey oldukça hidrofilik olup VB2 moleküllerinin yüzeye tutunurken hidrofilik grupların daha çok çözeltiliye doğru yönlendiğini göstermektedir. Bakır yüzeyinde oluşmuş oksit ve klorür bileşikleri hidrofilik yapının diğer nedenleri olarak değerlendirilebilir.



Şekil 4.20. Korozif ortama daldırılmamış bakır (a) ve 120 saat 0,1 mM VB2 içeren %3,5 NaCl çözeltisine daldırılmış bakır yüzeylerinin temas açıları

Metal yüzeylerinde hazırlanacak filmin termal özellikleri farklı alanlarda uygulanabilmeleri açısından önem arz etmektedir. Bu nedenle, en iyi etkinlik gösteren VB2 derişiminde bakır yüzeyinde oluşan organik inhibitör filmin termal davranışı TGA ile incelenmiştir. Bakır yüzeyinde oluşan film yüzeyden mekanik olarak sökülmüş ve analiz edilmiştir (Bu amaçla çok sayıda film sentezlenmiş ve biriktirilmiştir). Elde edilen veriler Şekil 4.21'de verilmiştir. Şekilden de görülebileceği gibi VB2 filmi polimerlere

benzer bir davranış göstermiştir. Yaklaşık 300°C'ye kadar gözlenen kütle azalması bakır ile kompleks oluşturmamış veya zayıf bağlanmış moleküllerin, bu sıcaklıktan sonraki kütle azalması ile Cu ile kompleks oluşturmuş daha kararlı VB2 filminin parçalanmasına karşılık gelmektedir. 500°C'den itibaren gözlenen kütle artışı muhtemelen filmle birlikte sökülmiş Cu partiküllerinin oksitlenmesinden kaynaklanmaktadır (Solmaz ve Demir, 2016).



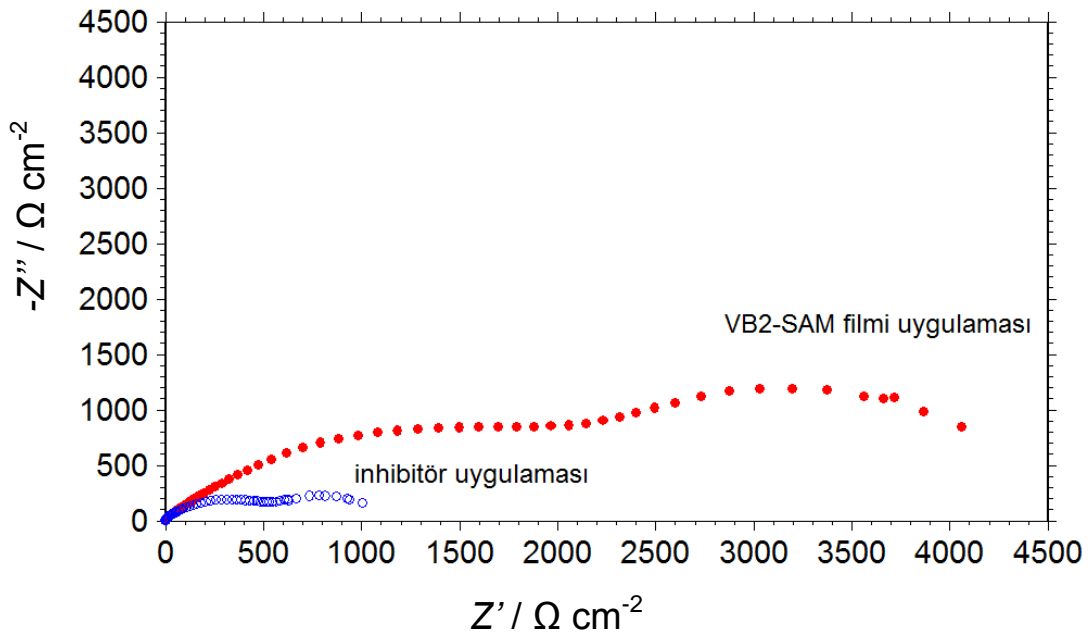
Şekil 4.21. 24 saat 0,1 mM VB2 içeren %3,5 NaCl çözeltisine daldırılmış bakır yüzeyinde oluşan VB2 filmin termal davranışı

4.9. VB2'nin Korozyon İnhibitörü Olarak Etkisinin Kendi Kendine Oluşan Tek Tabakalı Filmin Korozyon İnhibisyon Etkisi İle Kıyaslanması

Organik inhibitörler değişik derişimlerde doğrudan korozif ortama eklendiği gibi değişik yöntemlerle metal yüzeyinde filmleri oluşturularak ta korozyondan önleme amaçlı kullanılabilir. İkinci yöntemin en yaygın olanları polimerlerdir. Son yıllarda organik bileşiklerin kendi kendine biriken tek tabakalı filmleri (SAM) hazırlanarak korozyonda korunma uygulamalarında kullanılmaktadır. Özellikle nano boyutta olmaları nedeni ile çok az miktar ile koruma sağlanması en önemli avantajlarından. Korozyon inhibitörü olarak ise genellikle birkaç mM seviyesinde uygulanmaktadır. Çalışmanın bu bölümünde VB2'nin inhibitör veya SAM uygulamaları kıyaslanmış ve NaCl ortamında

pratik uygulamalar için en uygun yöntem önerilmiştir. VB2-SAM çalışmaları ile ilgili detaylı bilgi yüksek lisans öğrencisinin bursiyer ve ikinci tez danışmanının yürütücü olduğu TÜBİTAK projesinde verilmiştir (Solmaz ve Demir 2016).

Bakır elektrotun 0,1 mM VB2 içeren %3,5 NaCl çözeltisinde ve 0,1 mM VB2 içeren etanol içinde 24 saat süre ile VB2-SAM kaplanmış bakırın %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.22’de verilmiştir. Elde edilen eğrilerden görülebileceği gibi VB2-SAM kaplanmış bakırın aynı koşullardaki korozyon direnci daha yüksektir.



Şekil 4.22. Bakır elektrotun 0,1 mM VB2 içeren %3,5 NaCl çözeltisinde ve 0,1 mM VB2 içeren etanol içinde 24 saat süre ile VB2-SAM kaplanmış bakırın (Solmaz ve Demir, 2016) %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri

Her iki koşulda 1 saat daldırma sonunda bakır elektrotların polarizasyon direnci LPR yönteminden 722 ve 3176 $\Omega \text{ cm}^2$ olarak belirlenmiştir. Korozyon inhibisyon etkileri ise sırası ile %73,96 ve %94,08 olarak hesaplanmıştır. Aynı yöntemle 120 saat sonunda inhibisyon etkinlikleri sırası ile %93,5 ve %94,70 olarak belirlenmiştir. Daldırma süresinin artması ile iki yöntemde de inhibisyon etkinlikleri oldukça yüksek ve birbirine yakın çıkmıştır. Korozyon ortamına VB2 inhibitör olarak eklendiğinde zamanla etkinliğin yükselmesi, ortamda bulunan VB2 moleküllerinin bakırın yüzeyine tutunmaya devam

ederek daha sıkı/kalın bir film oluşturması ile açıklanabilir. VB2-SAM kaplanmış bakır korozif ortama daldırıldığında inhibisyon etkisi hem kısa hem de uzun süreli daldırmalarda hemen hemen aynı ve oldukça yüksek çıkmıştır. Bu davranış yüzeydeki filmin oldukça dayanıklı olduğunu göstermiştir. VB2-SAM filminin yüzeyde elektrokimyasal ve termal olarak son derece dayanıklı olduğu belirlenmiştir (Solmaz ve Demir, 2016). Elde edilen bulgulardan, kısa süreli daldırmalarda, inhibitör filminin yeteri kadar koruyucu olmaması nedeni ile pratik uygulamalar için inhibitör uygulaması yöntemi uygun görülmemektedir. 24 saatten daha uzun süreli daldırmalarda ise son derece etkin ve uyum bir yöntem olduğu belirlenmiştir. VB2-SAM filmi uygulaması ise korozif ortam ile kısa veya uzun süreli daldırmalarda son derece etkin ve koruyucu bir yöntem olarak önerilebilir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, bakırın %3,5 NaCl çözeltisindeki korozyonuna Vitamin B2 (VB2)'nin inhibitör etkisi deneysel olarak incelenmiştir. Elde edilen bulgular VB2-SAM filmi uygulaması ile kıyaslanarak pratik uygulamalar için uygun yöntem önerilmiştir. Bu amaçla değişik elektrokimyasal, spektroskopik ve mikroskopik teknikler kullanılmıştır. İnhibitör uygulamalarında elde edilen deneysel bulgulardan bazı elektrokimyasal ve termodinamik hesaplamalar yapılarak korozyon ve inhibisyon mekanizmaları açıklanmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- 1) VB2 bileşiği bakırın %3,5 NaCl çözeltisindeki yüksek korozyon hızını yavaşlatmıştır.
- 2) İnhibisyon etkisi derişime bağılı olarak değişmiştir. Derişimin artması ile inhibisyon etkinliği artmakta ve 0,1 mM derişimde %74'e çıkmaktadır. Bu davranış VB2 moleküllerinin metal yüzeyine adsorplanarak etki ettiğini göstermiştir. Daha yüksek derişimlerde VB2'nin iyi çözünmemesinden dolayı çalışılmamıştır.
- 3) VB2 hem anodik metal çözünme reaksiyonunun hem de katodik hidrojen gazı çıkışı reaksiyonunun hızını yavaşlatmaktadır.
- 4) Hem oksijen indirgenme hem de hidrojen gazı oluşumu reaksiyonlarına karşılık gelen yarı logaritmik eğrilerin hemen hemen bir birine paralel olması, filmin bu iki reaksiyonun mekanizmasına etki etmediğini göstermektedir. Dolayısı ile VB2 moleküllerinin yüzeyi kapatmakta ve iyonların yüzeye difüzlenerek indirgenmesini yavaşlatarak etki ettiği söylenebilir. Yani, yüzey kapanabildiği ölçüde inhibisyon sağlanmaktadır.
- 5) VB2 molekülleri Langmuir izotermine uygun olarak bakır yüzeyine adsorplanmaktadır. Termodinamik parametreler adsorpsiyonun daha çok kimyasal etkileşimlerle ve son derece güçlü olduğunu göstermiştir.

- 6) Korozyon ortamında, bakır yüzeyinde oluşan inhibitör filmi elektrokimyasal olarak son derece kararlıdır. Bu davranış, pratik uygulamalar için son derece önemlidir.
- 7) VB2 bileşiği kısa süreli daldırmalarda çok iyi etkinlik gösterememesine karşın daldırma süresinin artması ile yüzeyde oluşan filmin kalınlaşması ve/veya sıkılaşması ile çok daha iyi inhibisyon sağlamaktadır. 120 saat sonunda inhibisyon etkinliği %90'ı aşmaktadır. 120 saat sonunda dahi yüzeyde oluşan film elektrokimyasal olarak son derece kararlı olmaktadır.
- 8) VB2 içeren korozyon ortamına daldırılmış bakırın yüzeyinde açık sarı-kahverenginden mor-kahverengine dönüşen ve zamanla koyulaşarak sıkılaşan bir filmin oluştuğu gözlemlenmiştir.
- 9) SEM görüntüleri inhibitör içermeyen ortamda bakır elektrotun yüzeyinin oldukça korozyona uğradığını, yüzeyde çok derin ve geniş çukurların oluştuğunu ve yüzeyde korozyon ürünlerinin (muhtemelen bakırın oksit, hidroksit ve klorür tuzları) biriktiğini göstermiştir. Ortama VB2 ilave edildiğinde yüzeyi tamamen ve homojen kapatan kalın koruyucu bir film oluşmuştur.
- 10) İnhibitör molekülü yapısında bulunan C ve N atomunun metal yüzeyindeki dağılımı EDX-haritalama ile yapılmıştır (Saf Cu bileşiminde C ve N bulunmamaktadır. C ve N atomlarının (dolayısıyla VB2 molekülünün) metal yüzeyine son derece homojen bir şekilde dağıldığı görülmüştür. Bu dağılım, metalin her tarafının korozyondan korunması açısından son derece önemlidir.
- 11) Temas açısı ölçümleri VB2 içeren ortamda yüzeyin oldukça hidrofilik olduğu, VB2 moleküllerinin yüzeye tutunurken hidrofilik grupların daha çok çözeltiye doğru yönlendiğini göstermiştir. Bakır yüzeyinde oluşmuş oksit ve klorür bileşikler hidrofilik yapının diğer nedenleri olarak değerlendirilmiştir. VB2 moleküllerinin yüzeydeki yönelimleri ve tutunmaları daha detaylı spektroskopik çalışmalar ile açıklanabilir.
- 12) Bakır yüzeyinde oluşan inhibitör filmi yüksek termal dayanıklılığa sahiptir.

13) VB2'nin inhibitör veya SAM uygulamaları kıyaslanmış ve elde edilen bulgulardan, kısa süreli daldırmalarda, inhibitör filminin yeteri kadar koruyucu olmaması nedeni ile pratik uygulamalar için inhibitör uygulaması yöntemi önerilmemiştir. 24 saatten daha uzun süreli daldırmalarda ise son derece etkin ve uygun bir yöntem olduğu belirlenmiştir. VB2-SAM filmi uygulaması ise korozif ortam ile kısa veya uzun süreli daldırmalarda son derece etkin ve koruyucu bir yöntem olarak önerilebilir.

VB2 bileşiği NaCl çözeltisinde bakır yüzeyinde özellikle uzun süreli daldırmalarda koruyucu bir film oluşturarak metalin korozyonunu önemli ölçüde yavaşlatmaktadır. Düşük derişimlerde dahi yüksek etkinlik elde edilebileceğinden ekonomik faktörde dikkate alınarak VB2 bileşiğinin pratik uygulamalarda özellikle uzun süreli daldırmalarda bakırın NaCl çözeltisindeki korozyonunu önlemek amacı ile inhibitör olarak kullanılabileceği önerilmiştir.

KAYNAKLAR

Amin MA, Ibrahim MM (2011) Corrosion and corrosion control of mild steel in concentrated H₂SO₄ solutions by a newly synthesized glycine derivative. *Corrosion Science* 53: 873–885.

Behpour M, Ghoreishi SM, Soltani N, Salavati-Niasari M (2009) The inhibitive effect of some bis-N,S-bidentate Schiff bases on corrosion behaviour of 304 stainless steel in hydrochloric acid solution. *Corrosion Science* 51: 1073–1082.

Caprioli F, Decker F, Castro VD (2011) Durable Cu corrosion inhibition in acidic solution by SAMs of Benzenethiol. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 657: 192–195.

Caprioli F, Martinelli A, Castro VD, Decker F (2013) Effect of various terminal groups on long-term protective properties of aromatic SAMs on copper in acidic environment. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 693: 86–94.

Chen D, Li J (2006) Interfacial design and functionization on metal electrodes through self-assembled monolayers. *Surface Science Reports* 61: 445–463.

Chidiebere MA, Oguzie EE, Liu L, Li Y, Wang F (2015) Ascorbic acid as corrosion inhibitor for Q235 mild steel in acidic environments. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 26: 182–192.

Doruk M (2014) Metalik malzemeler ve korozyon. *Korozyon Derneği, Ankara* s. 180–192.

Ehteshamzade M, Shahrabi T, Hosseini MG (2006) Inhibition of copper corrosion by self-assembled films of new Schiff bases and their modification with alkanethiols in aqueous medium. *Applied Surface Science* 252: 2949–2959.

Ekinci D, Pak F, Yeşildağ A (2008) TUBİTAK, 105M055.

Erbil M (1987) Alternatif akım (AC) impedansı yöntemiyle korozyon hızı belirlenmesi. *Doğa Türk Kimya Dergisi* 11(3): 100–111.

Erbil M (1988) The determination of corrosion rates by analysis of AC impedans diagrams. *Chimica Acta Turcica* 1: 59–70.

Erbil M (2002) Korozyon hızının AC impedans tekniği ile ölçümü ve uygulamaları, VII. Uluslararası Korozyon Sempozyumu Bildiri Kitabı, Eskişehir, s.29.

Erbil M (2012) Korozyon: İlkeler ve önlemler. *Korozyon Derneği, Ankara* s. 87–128.

Farag AA, Hegazy MA (2013) Synergistic inhibition effect of potassium iodide and novel Schiff bases on X65 steel corrosion in 0.5 M H₂SO₄. *Corros. Sci.* 74: 168-177.

Fuchs–Godec R, Pavlović MG, Tomić MV (2013) The Inhibitive Effect of Vitamin-C on the Corrosive Performance of Steel in HCl Solutions. *Int. J. Electrochem. Sci.* 8: 1511–1519.

Fuchs–Godec R, Zerjav G (2015) Corrosion resistance of high-level-hydrophobic layers in combination with Vitamin E (α -tocopherol) as green inhibitor. *Corrosion Science* 97: 7–16.

Hegazy MA, Hasan AM, Emara MM, Bakr MF, Youssef AH (2012) Evaluating four synthesized Schiff bases as corrosion inhibitors on the carbon steel in 1 M hydrochloric acid. *Corrosion Science* 65: 67–76.

Hegazy MA, Badawi AM, Abdelrehim SS, Kamel WM (2013) Corrosion inhibition of carbon steel using novel N-(2-(2-mercaptoacetoxy)ethyl)-N,N-dimethyl dodecan-1-aminium bromide during acid pickling. *Corrosion Science* 69: 110–122.

Ishitsuka M, Hiaki T, Osaka N (2011) Coadsorption self-assembled monolayers of trithiocyanuric acid and 1,3,5-benzenetrithiol on an evaporated silver film. *Journal of Molecular Structure* 1002: 179–186.

Jennings GK, Munro JC, Yong TH, Laibinis PE (1998) Effect of Chain Length on the Protection of Copper by n-Alkanethiols. *Langmuir* 14: 6130-6139.

Kardaş G, Solmaz R (2006) Electrochemical investigation of barbiturates as green corrosion inhibitors for mild steel protection. *Corrosion Reviews* 24: 151-171.

Khaled KF (2010) Corrosion control of copper in nitric acid solutions using some amino acids: A combined experimental and theoretical study. *Corrosion Science* 52: 3225–3234.

Khalid IK, Khaled Z, Mohammed AA, Khamis EA (2015) Assessment of corrosion inhibitive behavior of 2-aminothiophenol derivatives on carbon steel in 1 M HCl. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 23: 57–66.

Liao QQ, Yue ZW, Yang D, Wang ZH, Li ZH, Ge HH, Li YJ (2011) Inhibition of copper corrosion in sodium chloride solution by the self-assembled monolayer of sodium diethyldithiocarbamate. *Corrosion Science* 53(5): 1999–2005.

McCafferty E (2010) *Introduction to corrosion science*. Springer, New York.

Mekhalif Z, Fonder G, Laffineur F, Delhalle J (2008) Comparative assessment of n-dodecanethiol and n-dodecaneselenol monolayers on electroplated copper. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 621: 245–253.

Moran L, Scrimgeour G (1994) *Coenzymes, Biochemistry*. 2nd ed. Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall. 8.13–8.47.

Özabdal S (2014) Pirinç kaplamanın Zamak-5 korozyonuna etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Rajkumar G, Sethuraman MG (2014) Corrosion protection ability of self-assembled monolayer of 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole on copper electrode. *Thin Solid Films* 562: 32–36.

Singh AK (2012) Inhibition of Mild Steel Corrosion in Hydrochloric Acid Solution by 3-(4-((Z)-Indolin-3-ylideneamino)phenylimino)indolin-2-one. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51: 3215–3223.

Solmaz R (2010) Investigation of the inhibition effect of 5-((E)-4-phenylbuta-1,3-dienylideneamino)-1,3,4-thiadiazole-2-thiol Schiff base on mild steel corrosion in hydrochloric acid. *Corrosion Science* 52: 3321–3330.

Solmaz R, Altunbaş E, Kardaş G (2011) Adsorption and corrosion inhibition effect of 2-((5-mercapto-1,3,4-thiadiazol-2-ylimino)methyl) phenol Schiff base on mild steel. *Materials Chemistry and Physics* 125: 796–801.

Solmaz R (2011) Investigation of the inhibition effect of 5-((E)-4-phenylbuta-1,3-dienylideneamino)-1,3,4-thiadiazole-2-thiol Schiff base on mild steel corrosion in hydrochloric acid. *Corrosion Science* 52: 3321–3330.

Solmaz R (2014) Investigation of adsorption and corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by 5-(4-Dimethylaminobenzylidene)rhodanine. *Corrosion Science* 79: 169–176.

Solmaz R (2014) Investigation of corrosion inhibition mechanism and stability of Vitamin B1 on mild steel in 0,5 M HCl solution. *Corrosion Science* 81: 75–84.

Spallholz J (1989) *Nutrition: Chemistry and Biology*. Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hill. 65–68.

URL-1 <http://www.stmcoatech.com/korozyon-turleri> (erişim tarihi: 01.08.2017).

URL-2 <http://dramarnathgiri.blogspot.com.tr/2017/02/corrosion-can-be-defined-as-destruction.html> (erişim tarihi: 02.08.2017).

URL-3 <https://hongten91.wordpress.com/tag/intergranular-corrosion/> (erişim tarihi: 03.08.2017).

URL-4 <http://www.amteccorrosion.co.uk/stainlesssteel.html> (erişim tarihi: 03.08.2017).

URL-5 <http://www.croberts.com/erosion-corrosion.htm> (erişim tarihi: 04.08.2017).

URL-6 <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=11833> (erişim tarihi: 04.08.2017).

Üneri S (1998) Korozyon ve önlenmesi. Korozyon Derneği, Ankara s. 136–175.

Wang CT, Chen SH, Ma HY, Qi CS (2003) Protection of copper corrosion by carbazole and N-vinylcarbazole self-assembled films in NaCl solution. *Journal of Applied Electrochemistry* 33: 179–186.

Whelan CM, Kinsella M, Carbonell L, Ho HM, Maex K (2003) Corrosion inhibition by self-assembled monolayers for enhanced wire bonding on Cu surfaces. *Microelectronic Engineering* 70: 551–557.

Wu H, Sotthewes K, Méndez-Ardoy A, Kudernac T, Huskens J, Lenferink A, Otto C, Schön PM, Vancso GJ, Zandvliet HJW (2014) Dynamics of oligo(phenylene-ethynylene) self-assembled monolayers on Au(111). *Chemical Physics Letters* 614: 45–48.

Yılmaz V (2016) Pirincin deniz suyundaki korozyonuna rodaninin inhibisyon etkisinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Bingöl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

ÖZGEÇMİŞ

1989 yılında Kastamonu'nun Tosya ilçesinde doğdu. İlköğretimini Tosya Namık Kemal İlköğretim Okulunda, lise öğrenimini Tosya Lisesinde tamamladı. 2008 yılında Ahi Evran Üniversitesi Kaman Meslek yüksekokulunda Gıda Teknolojisi okudu. 2011 yılında dikey geçiş sınavıyla Bingöl Üniversitesi Kimya bölümüne yerleşti. 2014 yılında Bingöl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans programına yerleşti.