

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

**BAZI ANALJEZİK VE ANTİBİYOTİK İLAÇLARIN BAKIR
YÜZEYİNDE KENDİ KENDİNE BİRİKEN TEK TABAKALI
FİLMLERİNİN OLUŞTURMASI VE BAKIRIN KOROZYONUNA
İNHİBİSYON ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

SELMAN BOYLU

KİMYA ANABİLİM DALI

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

BİNGÖL-2025

**BAZI ANALJEZİK VE ANTİBİYOTİK İLAÇLARIN BAKIR YÜZEYİNDE
KENDİ KENDİNE BİRİKEN TEK TABAKALI FİLMLERİNİN OLUŞTURMASI
VE BAKIRIN KOROZYONUNA İNHİBİSYON ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

Prof. Dr. Ramazan Solmaz danışmanlığında, Selman BOYLU tarafından hazırlanan bu çalışma 24/06/2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda Doktora Tezi olarak **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Başkan	: Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ	İmza	:
Üye	: Prof. Dr. Ramazan SOLMAZ	İmza	:
Üye	: Prof. Dr. Muzaffer ÖZCAN	İmza	:
Üye	: Prof. Dr. Mahmut TOPRAK	İmza	:
Üye	: Doç Dr. Ece ALTUNBAŞ ŞAHİN	İmza	:

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulunun/ 06/ 2025 tarih ve/ nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Zafer ŞİAR
Enstitü Müdürü

Bu çalışma BÜBAP projeleri kapsamında desteklenmiştir.

Proje No: BAP-SBF.2022.001

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

ÖNSÖZ

Bu doktora tezi, uzun soluklu bir akademik yolculuğun ve yoğun bir emeğin ürünüdür. Çalışmamızın en önemli özelliği, literatürde henüz çalışılmamış bir konuyu ele alarak bu alanda bir ilki gerçekleştirmiş olmasıdır. Bu özgün katkının ortaya çıkmasında, bilgi birikimini ve rehberliğini büyük bir özveriyle esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Ramazan SOLMAZ'a en derin şükranlarımı sunarım. Kendisinin engin bilgisi, yapıcı eleştirileri ve akademik vizyonu, bu öncü çalışmanın şekillenmesinde belirleyici rol oynamıştır.

Çalışmalarımı finansal olarak destekleyen Bingöl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne (Proje No: BAP-SBF.2022.001) teşekkür ederim. Tez izleme komitesinde bulunan, yardımları ve katkılarından dolayı değerli hocalarım Prof. Dr. Mahmut TOPRAK'a ve Doç. Dr. Ece ALTUNBAŞ ŞAHİN'e, karakterizasyon çalışmalarında desteklerinden ötürü Doç. Dr. Sinan BAYINDIR hocama, karakterizasyon deneylerine katkıları için Bingöl Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvar Uygulama ve Araştırma Merkezi'nin değerli çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Doktora çalışmalarım boyunca inançları, dua ve destekleri ile sabır kaynağım, en büyük dayanaklarım, kıymetlilerim annem Bedriye BOYLU ve babam Ahmet BOYLU'ya, daima yanımda olarak bana moral ve güç veren ablalarım Cahide COŞKUN ve Mürşide BOYLU'ya, kardeşlerim Elif Tuba BOYLU ve Yusuf İkbâl BOYLU'ya teşekkürü borç bilirim. Uzun ve meşakkatli çalışmalarım boyunca çokça ihmal etmek zorunda kaldığım buna rağmen sevgi ve anlayışları ile bana güç veren, hayatıma anlam katan, neşe ve huzur kaynağım, kıymetli evlatlarım Mustafa Arif, Ali Kerim ve Abdullah Zeyd'e teşekkür ederim. Bu süreçte sabrı, anlayışı ve koşulsuz sevgisiyle her zaman yanımda olan, hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan, en zor zamanlarımda bana güç veren değerli eşim Cahide BOYLU'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Selman BOYLU

Bingöl 2025

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xviii
ABSTRACT.....	xix
1. GİRİŞ.....	1
1.1. İlaçlar.....	1
1.1.1. İlaç Endüstrisi ve Ekonomisi.....	2
1.1.2. İlaç Atıkları ve Çevresel Etkiler.....	3
1.2. Metaller.....	7
1.2.1. Bakır.....	8
1.3. Korozyon.....	10
1.3.1. Korozyon Kimyası.....	11
1.3.2. Korozyon Mekanizması.....	12
1.3.3. Korozyon Termodinamiği.....	14
1.3.4. Korozyon Reaksiyonları.....	19
1.4. Korozyon Türleri.....	20
1.4.1. Genel Korozyon (Üniform/Homojen Korozyon).....	21
1.4.2. Çukur Korozyonu.....	21
1.4.3. Galvanik Korozyon.....	22
1.4.4. Seçimli Korozyon.....	23
1.4.5. Aralık Korozyonu.....	23
1.4.6. Gerilimli Korozyon.....	24
1.4.7. Erozyon Korozyonu.....	25
1.4.8. Mikrobiyolojik Korozyon.....	25
1.5. Korozyon Önleme Yöntemleri.....	26

1.5.1. Malzeme Seçimi.....	27
1.5.2. Çevresel Koruma.....	27
1.5.3. Koruyucu Kaplamalar.....	29
1.5.4 Katodik Koruma.....	29
1.5.5. Anodik Koruma.....	30
1.5.6. İnhibitörler.....	30
1.5.7. Kendi Kendine Biriken Tek Tabakalı Filmler (Self-assembled Monolayers).....	31
1.6. Korozyon Hızı ve İnhibisyon Verimi Belirleme Yöntemleri.....	35
1.6.1. Kütle Kaybı (Gravimetrik) Ölçümü.....	35
1.6.2. Elektrokimyasal Korozyon Hızı Belirleme Yöntemleri.....	36
1.6.2.1. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS).....	37
1.6.2.2. Tafel Ekstrapolasyonu Yöntemi ile Korozyon Potansiyelinin Belirlenmesi.....	38
1.6.2.3. Lineer Polarizasyon Direnci Yöntemi.....	40
1.7. Çalışmanın Amacı.....	42
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	44
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	61
3.1. Araç ve Gereçler.....	61
3.2. Elektrotların Hazırlanması.....	63
3.3. Çözeltilerin Hazırlanması.....	66
3.4. Filmlerin Karakterizasyonu.....	67
3.5. SAM Filmlerin ve İnhibitörlerin Korozyon İnhibisyon Etkinliğinin Belirlenmesi.....	68
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	69
4.1. Parasetamol.....	69
4.1.1. Parasetamol SAM Filmlerinin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Korozyon İnhibisyon Etkileri.....	70
4.1.1.1. Yüzey Karakterizasyonu.....	70
4.1.1.2. Korozyon Testleri.....	78
4.1.2. Parasetamolün Bakırın Korozyonuna İnhibitör Etkisi.....	90
4.1.2.1. Korozi Ortama Bırakılmış Bakır Elektrotların Yüzey Karakterizasyonu.....	90

4.1.2.2. Korozyon Testleri.....	95
4.2. Aspirin.....	103
4.2.1. Aspirin SAM Filmlerinin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Korozyon İnhibisyon Etkileri.....	105
4.2.1.1. Yüzey Karakterizasyonu.....	105
4.2.1.2. Korozyon Testleri.....	110
4.2.2. Aspirinin Bakırın Korozyonuna İnhibitör Etkisi	120
4.2.2.1. Koroziif Ortama Bırakılmış Bakır Elektrotların Yüzey Karakterizasyonu.....	120
4.2.2.2. Korozyon Testleri.....	124
4.3. Ko-amoksiklav (Amoksisilin+Klavulanik Asit).....	132
4.3.1. Ko-amoksiklav SAM Filmlerinin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Korozyon İnhibisyon Etkileri.....	135
4.3.1.1. Yüzey Karakterizasyonu.....	135
4.3.1.2. Korozyon Testleri.....	139
4.3.2. Ko-Amoksiklavın Bakırın Korozyonuna İnhibitör Etkisi	148
4.3.2.1. Koroziif Ortama Bırakılmış Bakır Elektrotların Yüzey Karakterizasyonu.....	149
4.3.2.2. Korozyon Testleri.....	153
4.4. Korozyon İnhibisyon Etkilerinin Karşılaştırılması.....	162
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	164
KAYNAKLAR.....	166

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Cu	: Bakır
PC	: Parasetamol etkin maddeli analjezik ilaç
AS	: Aspirin etkin maddeli analjezik ilaç
KA	: Ko-amoksiklav (Amoksisilin+Klavulanik asit kombinasyonu) etkin maddeli antibiyotik ilaç
SAM	: Kendi kendine biriken tek tabakalı film (Self-assembled monolayer)
Cu/PC-SAM	: PC-SAM ile kaplanmış bakır
Cu/AS-SAM	: AS-SAM ile kaplanmış bakır
Cu/KA-SAM	: KA-SAM ile kaplanmış bakır
AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
EDX	: Enerji dağılımlı X-ışını spektrometrisi
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
LPR	: Lineer polarizasyon direnci
EIS	: Elektrokimyasal impedans spektrometresi
E	: Elektrot potansiyeli
E_{kor}	: Korozyon potansiyeli
E_{adp}	: Açık devre potansiyeli
Z	: İmpedans
Z'	: Gerçek impedans
Z''	: Sanal impedans
CPE	: Sabit faz elementi
Y^o	: Admitans ön-faktörü
n	: İdeallik faktörü
R_p	: Polarizasyon direnci
R_{ct}	: Yük transfer direnci
R_d	: Difüz tabaka direnci
R_s	: Çözelti direnci
R_{por}	: Por direnci
R_f	: Film direnci

i	: Akım yoğunluğu
i_{kor}	: Korozyon akım yoğunluğu
θ	: Faz açısı
C_{dl}	: Çift tabaka kapasitansı
b_a	: Anodik Tafel sabiti
C	: Derişim
η	: İnhibisyon etkinliği
t	: Zaman (saniye)
f	: Frekans



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Korozyona uğrayan metal yüzeyinde gerçekleşen çift tabaka ve çift tabaka potansiyelinin dağılımı, OHP: Dış Hemholtz Tabakası (şematik) (Erbil, 2012).....	13
Şekil 1.2.	25 °C’de bakır-su sistemi için potansiyel pH denge diyagramı. Pourbaix diyagramı (Cu, Cu ₂ O ve Cu(OH) ₂ katı maddeleri dikkate alındığında CuO dikkate alınmaz) (Pourbaix, 1974)	16
Şekil 1.3.	25 °C’de bakırın korozyon, pasif ve bağımsızlık bölgeleri (Pourbaix 1974)	17
Şekil 1.4.	Genel Korozyona uğramış bir metal yüzey (URL-1, 2025)	21
Şekil 1.5.	Çukur korozyonuna uğrayan metal yüzey (URL-2, 2025).....	22
Şekil 1.6.	Pirinç bağlantı elemanı ve çelik su hattının teması sonucu oluşan galvanik korozyon (URL-2, 2025).....	22
Şekil 1.7.	Seçimli korozyona uğramış pirinç valf (URL-2, 2025).....	23
Şekil 1.8.	Aralık korozyonuna uğramış metal boru (URL-2, 2025).....	24
Şekil 1.9.	Gerilim korozyon çatlağı oluşmuş metal malzeme (URL-2, 2025).....	24
Şekil 1.10.	Erozyon korozyonuna uğramış metal boru kesiti (URL-2, 2025).....	25
Şekil 1.11.	Kalorifer kazanlarında kullanılan çelik borularda sülfat indirgeyen bakterilerden kaynaklanan mikrobiyolojik korozyon (Arslan ve Akçadoğan, 2014).....	26
Şekil 1.12	Katodik koruma yapılan bir galvanik anot bağlı ve dış akım kaynaklı sistemlerin şematik gösterimi (URL-3, 2025).....	30
Şekil 1.13.	SAM oluşum aşamaları	33
Şekil 1.14.	Yarı logartimik akım potansiyel eğrileri (Salcı, 2019).....	40
Şekil 1.15.	Akım-potansiyel eğrisi (Gürten, 2014).....	41
Şekil 3.1.	Bakır elektrotların polyester ile kaplanması işlemi (a) ve çalışmada kullanılacak polyester kaplanmış elektrot (b).....	64
Şekil 3.2.	Bakır elektrotları farklı büyüklükteki zımpara kâğıtları ile parlatma işlemi.....	64

Şekil 3.3.	Bakır elektrotların SAM hazırlama çözeltilerine daldırılması (a) ve 25° C sabit sıcaklıkta su banyosunda 24 saat bekletme (b) aşamaları.....	65
Şekil 3.4.	Karakterizasyon analizleri için hazırlanan polyester ile kaplanmış bakır yüzey (yan kesit (a) ve bakır yüzey kesiti (a)).....	65
Şekil 4.1.	Parasetamolün kimyasal formülü.....	69
Şekil 4.2.	Yardımcı maddelerin kimyasal formülleri: (a) Mikrokristalin selüloz, (b) Mısır nişastası, (c) Povidon K-30, ve (d) Stearik asit.....	70
Şekil 4.3.	Farklı derişimlerde PC içeren etanol içerisinde 24 saat film oluşum süresi sonunda hazırlanan Cu/PC-SAM ve kaplanmamış Cu elektrotların SEM görüntüleri.....	71
Şekil 4.4.	Farklı derişimlerde PC içeren etanol içerisinde 24 saat film oluşum süresi sonunda hazırlanan Cu/PC-SAM ve kaplanmamış Cu elektrotların üç boyutlu AFM görüntüleri.....	73
Şekil 4.5.	250 ppm PC derişimli etanol çözeltisinde hazırlanan Cu/PC-SAM elektrot yüzeyinin EDX spektrumu, Cu yüzeyindeki seçili elementlerin elementel dağılımı (EDX haritalama görüntüleri).....	75
Şekil 4.6.	Toz PC ve Cu yüzeyinden kazınmış PC-SAM filmlerin FTIR spektrumları.....	77
Şekil 4.7.	Farklı derişimlerde PC içeren ortamda hazırlanan Cu/PC-SAM elektrotlar ve kaplanmamış Cu elektrotun %3,5 NaCl çözeltisinde açık devre potansiyelinin zamanla değışimleri.....	78
Şekil 4.8.	100 ppm (●/I), 250 ppm (●/II), 500 ppm (●/III), 750 ppm (●/IV), 1000 ppm (●/V) PC derişimlerinde hazırlanan Cu/PC-SAM elektrotların ve kaplanmamış Cu (●) elektrotun %3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri (a), eğrilerin büyütölmüş Tafel bölgeleri (b).....	82
Şekil 4.9.	100 ppm (●/I), 250 ppm (●/II), 500 ppm (●/III), 750 ppm (●/IV), 1000 ppm (●/V) PC derişimlerinde hazırlanan Cu/PC-SAM elektrotlar ve kaplanmamış Cu elektrotun (●) %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat daldırma sonunda elde edilen Nyquist (a), Bode ($\log f - \theta$ (b) ve $\log f - \log Z$ (c)) eğrileri.....	84
Şekil 4.10.	Kaplanmamış Cu/NaCl (a) ve Cu/PC-SAM/NaCl-çözelti (b) ara yüzleri için önerilen elektriksel eşdeğer devre diyagramları.....	85

Şekil 4.11.	Kaplanmamış Cu (a) ve 250 ppm PC derişimli etanol çözeltisinde hazırlanmış Cu/PC-SAM (b) elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat daldırma sonrasında elde edilen CV eğrileri.....	88
Şekil 4.12.	Kaplanmamış Cu ve 250 ppm PC derişimli etanol çözeltisinde hazırlanmış Cu/PC-SAM elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat daldırma sonrasında elde edilen CA eğrileri.....	89
Şekil 4.13.	Cu elektrotun inhibitörsüz ve farklı derişimlerde PC inhibitörü içeren %3,5 NaCl çözeltilerine 1 saat daldırıldıktan sonra elde edilen SEM görüntüleri.....	91
Şekil 4.14.	Cu elektrotun inhibitörsüz ve farklı derişimlerde PC inhibitörü içeren %3,5 NaCl çözeltilerine 1 saat daldırıldıktan sonra elde edilen üç boyutlu AFM görüntüleri.....	92
Şekil 4.15.	Cu elektrotun inhibitörsüz (a) ve 1000 ppm PC inhibitör içeren (b) %3,5 NaCl çözeltisine 1 saat daldırma sonunda yüzeyinin EDX spektrumu, bazı elementlerin Cu yüzeyindeki elementel dağılımı (EDX haritalama görüntüleri).....	94
Şekil 4.16.	Cu elektrotun 100 ppm (●), 250 ppm (●), 500 ppm (●), 750 ppm (●), 1000 ppm (●) PC inhibitörü içeren ve içermeyen (●) %3,5 NaCl çözeltilerinde elde edilen $E_{adp} - t$ eğrileri.....	95
Şekil 4.17.	Cu elektrotun 100 ppm (●/I), 250 ppm (●/II), 500 ppm (●/III), 750 ppm (●/IV), 1000 ppm (●/V) PC inhibitörü içeren ve inhibitörsüz (●) %3,5 NaCl çözeltilerinde 1 saat daldırma sonrasında elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri (a) ve aynı eğrilerin büyütölmüş Tafel bölgeleri (b).....	97
Şekil 4.18.	Cu elektrotun 100 ppm (●/I), 250 ppm (●/II), 500 ppm (●/III), 750 ppm (●/IV), 1000 ppm (●/V) PC inhibitör içeren ve inhibitörsüz (●) %3,5 NaCl çözeltilerine 1 saat daldırıldıktan sonra elde edilen Nyquist (a), Bode ($\log f - \theta$ (b) ve $\log f - \log Z$ (c)) eğrileri.....	99
Şekil 4.19.	Cu/NaCl çözelti (a) ve Cu/PC(inhibitör)/NaCl çözelti (b) ara yüzeyleri için önerilen elektriksel eşdeğer devre diyagramları	100
Şekil 4.20.	Cu elektrotun inhibitörsüz (a) ve 1000 ppm PC inhibitörü içeren (b) %3,5 NaCl çözeltilerinde 1 saat bek daldırma sonrasında elde edilen CV eğrileri.....	102

Şekil 4.21.	İnhibitörsüz ve 1000 ppm PC inhibitör derişimli %3,5 NaCl çözeltilerinde 1 saat bekleme süresinden sonra elde edilen Cu elektrotlara ait CA eğrileri.....	103
Şekil 4.22.	Aspirin kimyasal formülü.....	104
Şekil 4.23.	Aspirin sentez tepkimesi.....	104
Şekil 4.24.	Aspirin hidroliz tepkimesi.....	105
Şekil 4.25.	Yardımcı maddelerin kimyasal formülleri: (a) Mikrokrystalin selüloz, (b) Mısır nişastası.....	105
Şekil 4.26.	Farklı derişimlerde AS içeren etanol içerisinde 24 saat film oluşum süresi sonunda hazırlanan Cu/AS-SAM ve kaplanmamış Cu elektrotların SEM görüntüleri.....	106
Şekil 4.27.	Farklı derişimlerde AS içeren etanol içerisinde 24 saat film oluşum süresi sonunda hazırlanan Cu/AS-SAM ve kaplanmamış Cu elektrotların üç boyutlu AFM görüntüleri.....	108
Şekil 4.28.	250 ppm AS derişimli etanol çözeltisinde hazırlanan Cu/AS-SAM elektrot yüzeyinin EDX spektrumu, Cu yüzeyindeki seçili elementlerin elementel dağılımı (EDX haritalama görüntüleri).....	109
Şekil 4.29.	Farklı derişimlerde AS içeren ortamda hazırlanan Cu/AS-SAM elektrotlar ve kaplanmamış Cu elektrotun %3,5 NaCl çözeltisinde açık devre potansiyelinin zamanla değişimleri.....	111
Şekil 4.30.	100 ppm (●/I), 250 ppm (●/II), 500 ppm (●/III), 750 ppm (●/IV), 1000 ppm (●/V) AS derişimli etanol çözeltilerinde hazırlanan Cu/AS-SAM elektrotların ve kaplanmamış Cu (●) elektrotun %3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri (a), eğrilerin büyütölmüş Tafel bölgeleri (b).....	113
Şekil 4.31.	100 ppm (●/I), 250 ppm (●/II), 500 ppm (●/III), 750 ppm (●/IV), 1000 ppm (●/V) AS derişimlerinde hazırlanan Cu/AS-SAM elektrotlar ve kaplanmamış Cu elektrotun (●) %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat daldırma sonunda elde edilen Nyquist (a), Bode ($\log f - \theta$ (b) ve $\log f - \log Z$ (c)) eğrileri.....	115
Şekil 4.32.	Kaplanmamış Cu/NaCl çözelti (a) ve Cu/AS-SAM/NaCl çözelti (b) ara yüzleri için önerilen elektriksel eşdeğer devre şemaları.....	116

Şekil 4.33.	Kaplanmamış Cu (a) ve 250 ppm AS derişimli etanol çözeltisinde hazırlanmış Cu/AS-SAM (b) elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat daldırma sonrasında elde edilen CV eğrileri.....	119
Şekil 4.34.	Kaplanmamış Cu ve 250 ppm AS derişimli etanol çözeltisinde hazırlanmış Cu/AS-SAM elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat daldırma sonrasında elde edilen CA eğrileri.....	120
Şekil 4.35.	Cu elektrotun inhibitörsüz ve farklı derişimlerde AS inhibitörü içeren %3,5 NaCl çözeltilerine 1 saat daldırıldıktan sonra elde edilen SEM görüntüleri.....	121
Şekil 4.36.	Cu elektrotun inhibitörsüz ve farklı derişimlerde AS inhibitörü içeren %3,5 NaCl çözeltilerine 1 saat daldırıldıktan sonra elde edilen üç boyutlu AFM görüntüleri.....	122
Şekil 4.37.	Cu elektrotun 750 ppm AS inhibitör içeren %3,5 NaCl çözeltisine 1 saat daldırma sonunda yüzeyinin EDX spektrumu, bazı elementlerin Cu yüzeyindeki elementel dağılımı (EDX haritalama görüntüleri).....	123
Şekil 4.38.	Cu elektrotun 100 ppm (●), 250 ppm (●), 500 ppm (●), 750 ppm (●), 1000 ppm (●) AS inhibitörü içeren ve içermeyen (●) %3,5 NaCl çözeltilerinde elde edilen $E_{adp} - t$ eğrileri.....	125
Şekil 4.39.	Cu elektrotun 100 ppm (●), 250 ppm (●), 500 ppm (●), 750 ppm (●), 1000 ppm (●) AS inhibitörü içeren ve inhibitörsüz (●) %3,5 NaCl çözeltilerinde 1 saat daldırma sonrasında elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri (a) ve aynı eğrilerin büyütülmüş Tafel bölgeleri (b).....	126
Şekil 4.40.	Cu elektrotun 100 ppm (●/I), 250 ppm (●/II), 500 ppm (●/III), 750 ppm (●/IV), 1000 ppm (●/V) AS inhibitör içeren ve inhibitörsüz (●) %3,5 NaCl çözeltilerine 1 saat daldırıldıktan sonra elde edilen Nyquist (a), Bode ($\log f - \theta$ (b) ve $\log f - \log Z$ (c)) eğrileri.....	128
Şekil 4.41.	Cu/NaCl çözelti (a) ve Cu/AS(inhibitör)/NaCl çözelti (b) ara yüzeyleri için önerilen elektriksel eşdeğer devre diyagramları	129
Şekil 4.42.	Cu elektrotun inhibitörsüz (a) ve 750 ppm AS inhibitörü içeren (b) %3,5 NaCl çözeltilerinde 1 saat bekaldırma sonrasında elde edilen CV eğrileri.....	131

Şekil 4.43.	İnhibitörsüz ve 750 ppm AS inhibitör derişimli %3,5 NaCl çözeltilerinde 1 saat bekleme süresinden sonra elde edilen Cu elektrotlara ait CA eğrileri.....	132
Şekil 4.44.	Amoksisilin trihidrat (a) ve Potasyum klavulanat (b) etkin maddelerinin kimyasal formülleri.....	134
Şekil 4.45.	Yardımcı maddelerin kimyasal formülleri: (a) Mikrokristalin selüloz, (b) Sodyum nişasta glikolat, (c) Hipromelloz, (d) Magnezyum stearat, (e) Polietilen glikol, (f) Silisyum dioksit, (g) Titanyum dioksit.....	134
Şekil 4.46.	Farklı derişimlerde KA içeren etanol içerisinde 24 saat film oluşum süresi sonunda hazırlanan Cu/KA-SAM ve kaplanmamış Cu elektrotların SEM görüntüleri.....	136
Şekil 4.47.	Farklı derişimlerde KA içeren etanol içerisinde 24 saat film oluşum süresi sonunda hazırlanan Cu/KA-SAM ve kaplanmamış Cu elektrotların üç boyutlu AFM görüntüleri	137
Şekil 4.48.	250 ppm KA derişimli etanol çözeltisinde hazırlanan Cu/KA-SAM elektrot yüzeyinin EDX spektrumu, Cu yüzeyindeki seçili elementlerin elementel dağılımı (EDX haritalama görüntüleri).....	138
Şekil 4.49.	Farklı derişimlerde KA içeren ortamda hazırlanan Cu/KA-SAM elektrotlar ve kaplanmamış Cu elektrotun %3,5 NaCl çözeltisinde açık devre potansiyelinin zamanla değişimleri.....	140
Şekil 4.50.	100 ppm (●), 250 ppm (●), 500 ppm (●), 750 ppm (●), 1000 ppm (●) KA derişimlerinde hazırlanan Cu/KA-SAM elektrotların ve kaplanmamış Cu (●) elektrotun %3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri (a), eğrilerin büyütülmüş Tafel bölgeleri (b).....	141
Şekil 4.51.	100 ppm (●/I), 250 ppm (●/II), 500 ppm (●/III), 750 ppm (●/IV), 1000 ppm (●/V) KA derişimlerinde hazırlanan Cu/KA-SAM elektrotlar ve kaplanmamış Cu elektrotun (●) %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat daldırma sonunda elde edilen Nyquist (a), Bode ($\log f - \theta$ (b) ve $\log f - \log Z$ (c)) eğrileri.....	143
Şekil 4.52.	Kaplanmamış Cu/NaCl çözelti (a) ve Cu/KA-SAM/NaCl çözelti (b) ara yüzleri için önerilen elektriksel eşdeğer devre şemaları.....	144

Şekil 4.53.	Kaplanmamış Cu (a) ve 250 ppm AS derişimli etanol çözeltisinde hazırlanmış Cu/AS-SAM (b) elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat daldırma sonrasında elde edilen CV eğrileri.....	147
Şekil 4.54.	Kaplanmamış Cu ve 250 ppm KA derişimli etanol çözeltisinde hazırlanmış Cu/KA-SAM elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat daldırma sonrasında elde edilen CA eğrileri.....	148
Şekil 4.55.	Cu elektrotun inhibitörsüz ve farklı derişimlerde KA inhibitörü içeren %3,5 NaCl çözeltilerine 1 saat daldırıldıktan sonra elde edilen SEM görüntüleri.....	149
Şekil 4.56.	Cu elektrotun inhibitörsüz ve farklı derişimlerde KA inhibitörü içeren %3,5 NaCl çözeltilerine 1 saat daldırıldıktan sonra elde edilen üç boyutlu AFM görüntüleri.....	151
Şekil 4.57.	Cu elektrotun 500 ppm KA inhibitör içeren %3,5 NaCl çözeltisine 1 saat daldırma sonunda yüzeyinin EDX spektrumu, bazı elementlerin Cu yüzeyindeki elementel dağılımı (EDX haritalama görüntüleri).....	152
Şekil 4.58.	Cu elektrotun 100 ppm (●), 250 ppm (●), 500 ppm (●), 750 ppm (●), 1000 ppm (●) KA inhibitörü içeren ve içermeyen (●) %3,5 NaCl çözeltilerinde elde edilen $E_{adp} - t$ eğrileri.....	154
Şekil 4.59.	Cu elektrotun 100 ppm (●), 250 ppm (●), 500 ppm (●), 750 ppm (●), 1000 ppm (●) KA inhibitörü içeren ve inhibitörsüz (●) %3,5 NaCl çözeltilerinde 1 saat daldırma sonrasında elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri (a) ve aynı eğrilerin büyütülmüş Tafel bölgeleri (b).....	156
Şekil 4.60.	Cu elektrotun 100 ppm (●/I), 250 ppm (●/II), 500 ppm (●/III), 750 ppm (●/IV), 1000 ppm (●/V) KA inhibitör içeren ve inhibitörsüz (●) %3,5 NaCl çözeltilerine 1 saat daldırıldıktan sonra elde edilen Nyquist (a), Bode ($\log f - \theta$ (b) ve $\log f - \log Z$ (c)) eğrileri.....	158
Şekil 4.61.	Cu/NaCl çözelti (a) ve Cu/KA(inhibitör)/NaCl çözelti (b) ara yüzeyleri için önerilen elektriksel eşdeğer devre diyagramları.....	159
Şekil 4.62.	Cu elektrotun inhibitörsüz (a) ve 500 ppm KA inhibitörü içeren (b) %3,5 NaCl çözeltilerinde 1 saat bek daldırma sonrasında elde edilen CV eğrileri.....	160

Şekil 4.63. İnhibitörsüz ve 500 ppm KA inhibitör derişimli %3,5 NaCl çözeltilerinde 1 saat bekleme süresinden sonra elde edilen Cu elektrotlara ait CA eğrileri.....	161
--	-----



TABLolar LİSTESİ

Tablo 1.1.	Bakır metaline ait Pourbaix diyagramında numaralandırılmış olası reaksiyonlar (Pourbaix 1974).....	18
Tablo 4.1.	Kaplanmamış Cu ve PC-SAM kaplanmış Cu yüzeylerin ortalama temas açıları.....	76
Tablo 4.2.	Farklı PC derişimlerinde hazırlanan Cu/PC-SAM elektrotlar ve kaplanmamış Cu elektrotun yarı-logaritmik akım-potansiyel eğrilerinden belirlenen elektrokimyasal parametreler.....	82
Tablo 4.3.	Farklı PC derişimlerinde hazırlanmış Cu/PC-SAM elektrotlar ve kaplanmamış Cu elektrotun fitting parametreleri.....	85
Tablo 4.4.	Farklı PC derişimlerinde hazırlanmış Cu/PC-SAM elektrotlar ve kaplanmamış Cu elektrotun %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat daldırma sonunda elde edilen polarizasyon direnci ve korozyon inhibisyon etkinlikleri.....	87
Tablo 4.5.	Farklı derişimlerde PC inhibitörü içeren %3,5 NaCl çözeltisinde Cu elektrotların 1 saat daldırma süresi sonunda Cu yüzeylerinin ortalama temas açıları.....	95
Tablo 4.6.	Cu elektrotun farklı derişimlerde PC inhibitörü içeren ve içermeyen %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat daldırma sonrasında elde edilen yarı-logaritmik akım-potansiyel eğrilerinden hesaplanan bazı elektrokimyasal parametreler.....	98
Tablo 4.7.	Cu elektrotun farklı derişimlerde PC inhibitörü içeren ve içermeyen %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat daldırma sonunda elde edilen EIS verilerinden hesaplanan fitting parametreleri.....	100
Tablo 4.8.	Cu elektrotun farklı derişimlerde PC inhibitörü içeren ve içermeyen %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat daldırma sonrasında LPR tekniğinden belirlenen R_p ve η (%) değerleri.....	101
Tablo 4.9.	Kaplanmamış Cu ve AS-SAM kaplanmış Cu yüzeylerin ortalama temas açıları.....	110

Tablo 4.10. Farklı AS derişimli etanol çözeltilerinde hazırlanan Cu/AS-SAM ve kaplanmamış Cu elektrotların yarı-logaritmik akım-potansiyel eğrilerinden türetilen elektrokimyasal parametreler.....	113
Tablo 4.11. Farklı AS derişimlerinde hazırlanmış Cu/AS-SAM elektrotlar ve kaplanmamış Cu elektrotun fitting parametreleri.....	116
Tablo 4.12. Farklı AS derişimlerinde hazırlanmış Cu/AS-SAM elektrotlar ve kaplanmamış Cu elektrotun %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat daldırma sonunda elde edilen polarizasyon direnci ve korozyon inhibisyon etkinlikleri.....	118
Tablo 4.13. Farklı derişimlerde AS inhibitörü içeren ve inhibitörsüz %3,5 NaCl çözeltilerinde Cu elektrotların 1 saat bekleme süresinden sonra Cu yüzeylerinin ortalama temas açıları.....	124
Tablo 4.14. Farklı AS inhibitör derişimli ve inhibitörsüz %3,5 NaCl çözeltilerinde Cu elektrotlarının yarı-logaritmik akım-potansiyel eğrilerinden türetilen elektrokimyasal parametreler.....	127
Tablo 4.15. Cu elektrotun farklı derişimlerde AS inhibitörü içeren ve içermeyen %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat daldırma sonunda elde edilen EIS verilerinden hesaplanan fitting parametreleri.....	129
Tablo 4.16. Cu elektrotun farklı derişimlerde AS inhibitörü içeren ve içermeyen %3,5 NaCl çözeltilerinde 1 saat daldırma sonrasında LPR tekniğinden belirlenen R_p ve η (%) değerleri.....	130
Tablo 4.17. Kaplanmamış Cu ve KA-SAM kaplanmış Cu yüzeylerin ortalama temas açıları.....	139
Tablo 4.18. Farklı KA derişimli etanol çözeltilerinde hazırlanan Cu/KA-SAM ve kaplanmamış Cu elektrotların yarı-logaritmik akım-potansiyel eğrilerinden türetilen elektrokimyasal parametreler	141
Tablo 4.19. Farklı KA derişimlerinde hazırlanmış Cu/KA-SAM elektrotlar ve kaplanmamış Cu elektrotun fitting parametreleri.....	144
Tablo 4.20. Farklı KA derişimlerinde hazırlanmış Cu/KA-SAM elektrotlar ve kaplanmamış Cu elektrotun %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat daldırma sonunda elde edilen polarizasyon direnci ve korozyon inhibisyon etkinlikleri.....	145

Tablo 4.21. Farklı derişimlerde KA inhibitörü içeren ve inhibitörsüz %3,5 NaCl çözeltilerinde Cu elektrotların 1 saat bekleme süresinden sonra Cu yüzeylerinin ortalama temas açıları.....	153
Tablo 4.22. Farklı KA inhibitör derişimli ve inhibitörsüz %3,5 NaCl çözeltilerinde Cu elektrotlarının yarı-logaritmik akım-potansiyel eğrilerinden türetilen elektrokimyasal parametreler.....	157
Tablo 4.23. Cu elektrotun farklı derişimlerde KA inhibitörü içeren ve içermeyen %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat daldırma sonunda elde edilen EIS verilerinden hesaplanan fitting parametreleri.....	159
Tablo 4.24. Cu elektrotun farklı derişimlerde KA inhibitörü içeren ve içermeyen %3,5 NaCl çözeltilerinde 1 saat daldırma sonrasında LPR tekniğinden belirlenen R_p ve η (%) değerleri.....	159
Tablo 4.25. Cu elektrotun farklı koşullarda %3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen η (%) değerleri.....	162

BAZI ANALJEZİK VE ANTİBİYOTİK İLAÇLARIN BAKIR YÜZEYİNDE KENDİ KENDİNE BİRİKEN TEK TABAKALI FİLMLERİNİN OLUŞTURMASI VE BAKIRIN KOROZYONUNA İNHİBİSYON ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Kullanılmayan veya son kullanma tarihi geçmiş ilaç atıkları, ciddi çevresel sorunlara ve ekonomik kayıplara yol açmaktadır. Bu çalışma, farmasötik atıkların dönüşümüne yönelik etkili ve uygulanabilir bir yöntem önermektedir. Çalışmada, bakır (Cu) metal yüzeyinde kendi kendine biriken tek tabakalı (SAM) filmlerin üretiminde ilk kez ilaçlar kullanılmıştır. Parasetamol (PC) ve aspirin (AS) etkin maddeli iki anajezik ile ko-amoksiklav (KA) etkin maddeli antibiyotik ilaçlar SAM oluşumu için seçilen farmasötiklerdir.

SAM'lar, 298 K sıcaklıkta 24 saat boyunca etanol çözücü ortamında farklı ilaç derişimleri kullanılarak hazırlanmıştır. Ayrıca, her bir ilaç aynı koroziif ortamda ve SAM üretiminde kullanılan derişimlerde korozyon inhibitörü olarak da test edilmiştir. Hem SAM filmler hem de sodyum klorür (NaCl) çözeltisinde inhibitörlerin bakır yüzeyinde oluşturduğu filmler; enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX), taramalı elektron mikroskobu (SEM), atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve temas açısı ölçümleri ile karakterize edilmiştir. SAM filmlerinin ve inhibitörlerin korozyon koruma performansları, %3,5 NaCl çözeltisinde değerlendirilmiştir.

Sonuçlar, SAM ve inhibitör film özelliklerinin ilaçların derişimlerinden önemli ölçüde etkilendiğini ve tüm ilaçların hem SAM hem de inhibitör formlarında yüksek korozyon koruma etkinliği sağladığını göstermiştir. SAM filmler homojen ve kompakt yapıda olup bakır yüzeyinde mükemmel yapışma özelliği sergilemiştir. Bu çalışma, metal yüzeylerde SAM filmleri oluşturmak üzere farmasötik bileşiklerin kullanıldığı literatürdeki öncü çalışmalardan birisi olması nedeniyle önem taşımaktadır. Aynı zamanda, gelişmiş malzeme koruması ile ilaç geri dönüşümünü birleştiren çift işlevli bir yaklaşım sunmaktadır. Elde edilen bulgular, yeşil kimya ve döngüsel ekonomiye katkı sağlayan çevre dostu, düşük maliyetli korozyon inhibitörlerine yönelik yenilikçi bir perspektif sunmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Parasetamol, aspirin, ko-amoksiklav, analjezik, antibiyotik, korozyon, bakır, kendi kendine biriken tek tabaklı filmler.

INVESTIGATION OF THE FORMATION OF SELF-ASSEMBLED MONOLAYER FILMS OF SOME ANALGESIC AND ANTIBIOTIC DRUGS ON THE SURFACE OF COPPER AND THEIR INHIBITION EFFECT ON THE CORROSION OF COPPER

ABSTRACT

Unused or expired pharmaceutical waste poses significant environmental risks and economic losses. This study presents a practical and potentially effective approach for pharmaceutical recycling. For the first time, drugs were utilized to fabricate self-assembled monolayers (SAMs) on copper (Cu) metal surfaces. Analgesics containing paracetamol (PC) and aspirin (AS) as active ingredients, along with the antibiotic co-amoxiclav (KA), were selected as model pharmaceuticals for SAM fabrication.

The SAMs were prepared in ethanol solvent at 298 K for 24 hours using various drug concentrations. Additionally, each pharmaceutical was tested as a corrosion inhibitor at the same concentrations used for SAM preparation in identical corrosive environments. Both the SAM films and inhibitor films formed on copper surfaces in sodium chloride (NaCl) solution were characterized using energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), and contact angle measurements. The corrosion protection performance of the prepared SAM films and inhibitors was evaluated in 3.5% NaCl solution.

Results demonstrated that both SAM and inhibitor film properties were strongly dependent on drug concentration, with all pharmaceuticals exhibiting high corrosion inhibition efficiencies in both SAM and inhibitor forms. The SAM films displayed homogeneous, compact structures with excellent adhesion to copper surfaces. This study represents the first reported strategy employing pharmaceutical compounds to create SAM films on metal surfaces, offering a dual-functional approach that combines advanced material protection with drug recycling. The findings provide new insights into environmentally friendly, cost-effective corrosion inhibitors that contribute to green chemistry and circular economy principles.

Keywords: Paracetamol, aspirin, co-amoxiclav, analgesic, antibiotic, corrosion, copper, self-assembled monolayers

1. GİRİŞ

1.1. İlaçlar

İnsanlık tarihi boyunca hastalıklar, toplumların yaşam kalitesini etkileyen ve hayatta kalma mücadelesinde kritik rol oynayan önemli faktörlerden biri olmuştur. Bu nedenle, hastalıklarla mücadele etmek ve tedavi yöntemleri geliştirmek, insanlık için bir zorunluluk haline gelmiştir. Tarihsel süreçte, insanları hastalıkları tedavi etmek ve sağlığı korumak için doğal kaynaklara yönlendirmiş; bu amaçla bitkisel ve mineral bazlı çözümler geliştirmiştir.

İlk insanlar, hastalıkların nedenlerini tam olarak anlamadan önce, doğal kaynaklarla tedavi yöntemleri geliştirmişlerdir. Örneğin, bitkilerin iyileştirici özellikleri, antik çağlardan beri bilinmekteydi. Arkeolojik bulgular, Neolitik dönemde bile bitkilerin tedavi amacıyla kullanıldığını göstermektedir (Nunn, 2002). Antik Mısır'da tıbbi papirüslerde kaydedilen reçeteler, bitkisel karışımlar, bal, yağlar ve minerallerin kullanıldığını ortaya koymaktadır. Özellikle, Ebers Papirüsü (MÖ 1550), 700'den fazla bitkisel ve kimyasal bileşiğin tedavi amacıyla kullanımını detaylandırmaktadır (Bryan, 2021). Benzer şekilde, Sümerler ve Babilliler de bitkisel ilaçlar ve büyüsel ritüellerle hastalıkları tedavi etmeye çalışmışlardır (Sigerist, 1951). Antik Yunan'da Hipokrat (MÖ 460–370), tıbbi bir bilim dalı olarak kuran kişi olarak kabul edilir. Hipokrat, hastalıkların doğal nedenlerle ortaya çıktığını savunmuş ve doğal yöntemlerle tedaviyi önermiştir. Onun öğretileri, Galen gibi sonraki hekimler tarafından geliştirilmiş ve Orta Çağ boyunca Avrupa tıbbının temelini oluşturmuştur (Nutton, 2004). Orta Çağ Avrupası'nda tıp, büyük ölçüde kilise kontrolündeydi ve hastalıklar genellikle ilahi bir ceza olarak görülüyordu. Ancak Rönesans dönemiyle birlikte, tıp alanında yeniden bir canlanma yaşanmıştır. Paracelsus (1493–1541), kimyasal maddelerin tedavide kullanılmasını savunarak modern farmakolojinin öncülerinden biri olmuştur (Debus, 1977). İslam dünyasında ise 8. ve 13. yüzyıllar arasında, tıp alanında büyük ilerlemeler kaydedilmiştir. İbn-i Sina (980-1037), "El-Kanun fi't-Tıb" adlı eseriyle tıp bilimini sistematik hale getirmiştir. Bu eser, Avrupa'da yüzyıllar boyunca tıp eğitiminde kullanılmıştır (Siraisi, 1987). 18. ve 19. yüzyıllarda kimya bilimindeki gelişmeler, ilaç

sentezine yeni bir boyut kazandırmıştır. Özellikle organik kimyanın gelişimi, bileşiklerin saflaştırılması ve kimyasal yapıların belirlenmesi, modern farmasötiklerin ortaya çıkmasına olanak sağlamıştır (Brock, 1993).

Sentetik ilaçlar, laboratuvar ortamında kimyasal yöntemlerle üretilen ve doğal kaynaklardan elde edilemeyen bileşiklerdir. 1897'de Felix Hoffmann tarafından aspirin (asetilsalisilik asit) sentezlenmiş ve modern ilaç endüstrisinin temelleri atılmıştır. Aspirin, ağrı kesici ve ateş düşürücü olarak kullanılmaya başlanmıştır. 1928'de Alexander Fleming'in penisilini keşfi, antibiyotiklerin geliştirilmesine öncülük etmiş ve tıp alanında devrim niteliğinde bir değişim yaratmıştır (Montinari, 2019; Ligon, 2004).

1.1.1. İlaç Endüstrisi ve Ekonomisi

İlaç üretimi, hammaddenin temini, sentezlenmesi, formülasyon geliştirme, kalite kontrol süreçleri ve klinik deneylerden oluşan karmaşık bir süreçtir. Farmasötik sanayi, bu süreçlerde yüksek teknoloji ve sıkı düzenlemelerle ilaçların güvenliğini sağlamaktadır. API (Active Pharmaceutical Ingredient/Aktif Farmasötik Bileşen) sentezi, ilaç üretiminin en kritik aşamalarından biridir. Klinik deneyler, ilaçların etkinliğini ve güvenliğini test etmek amacıyla gerçekleştirilir ve bu süreç çoğu zaman yıllarca sürebilir (DiMasi vd., 2016).

İlaç endüstrisi, sıkı regülasyonlara tabidir. FDA (Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi) ve EMA (Avrupa İlaç Ajansı) gibi kuruluşlar, ilaçların güvenliği ve etkinliği konusunda katı standartlar belirlemektedir (European Commission, 2025). Ancak, bu regülasyonlar bazen ilaçların piyasaya sürülme sürecini uzatabilmekte ve maliyetleri artırabilmektedir. İlaç fiyatlandırması, özellikle gelişmiş ülkelerde büyük bir tartışma konusudur. Yüksek Araştırma ve Geliştirme (Ar-Ge) maliyetleri, ilaç şirketlerini yüksek fiyatlar belirlemeye zorlamaktadır. Ancak, bu durum, özellikle düşük ve orta gelirli ülkelerde ilaçlara erişimi zorlaştırmaktadır (WHO, 2022).

2023 yılında küresel ilaç pazarı 1,607 trilyon dolara ulaşmıştır. ABD, 727,4 milyar dolarlık pazar büyüklüğü ile dünyanın en büyük ilaç pazarı konumundadır. Türkiye ise 10,3 milyar dolarlık pazar büyüklüğü ile 19. sırada yer almaktadır (IQVIA, 2024). İlaçların küresel kullanımı (tanımlı günlük doz varsayımlarına göre sevk edilen ilaç hacimlerinin

modellenmesine dayalı olarak), son beş yılda 414 milyar tanımlı günlük doz artmış olup, 2028 yılına kadar 400 milyar doz daha artarak toplamda yaklaşık 3,78 trilyon tanımlı günlük doza ulaşması beklenmektedir. 2024 yılına ait güncel verilere göre, küresel ilaç pazarının 2028 yılında yaklaşık 2,3 trilyon dolara ulaşması öngörülmektedir (IQVIA, 2024).

Türkiye'de sağlık harcamaları, Gayrisafi Yurt İçi Hasıla (GSYH) içinde %3,7'lik bir paya sahiptir. Kişi başına düşen sağlık harcaması ise 1.660 dolardır. Sağlık harcamalarının büyük bir kısmı (%75,2) kamu tarafından karşılanmaktadır. Türkiye'de kişi başına düşen ilaç harcaması 119 dolar olup, ilaç harcamalarının GSYH içindeki payı ise %0,9'dur (IQVIA, 2024). Türkiye'de ilaç tüketimi kutu ölçeğinde değerlendirildiğinde, 2023 yılında 2,9 milyar kutu hacme ulaşmıştır. Türkiye ilaç pazarı, 2023 yılında 244 milyar TL büyüklüğe ulaşmıştır (İEİS, 2023; IQVIA, 2024). Türkiye İlaç Sanayicileri Derneği (TİSD) verilerine göre 2024 yılında Türkiye ilaç pazarı 2,59 milyar kutu adedi ve 314,93 milyar TL pazar hacmine ulaşmıştır.

Sosyal Güvenlik Kurumu (SGK) verileri, 2022 yılında 120 milyon TL, 2023 yılında 205 milyon TL ve 2024 yılında 330 milyon TL ilaç faturası tahakkuk edildiğini göstermektedir (SGK, 2024). SGK istatistiklerine göre ilaç harcamalarının 2024 yılı için GSYH içindeki payı %0,75'i olarak hesaplanmıştır. Bu veriler her geçen yıl ilaç üretiminin arttığını ve dolayısıyla ilaç için harcanan ekonomik kaynaklarında aynı hızla artacağını göstermektedir.

1.1.2. İlaç Atıkları ve Çevresel Etkiler

İlaç atıkları, modern tıbbın vazgeçilmez bir parçası olan ilaçların kullanım süreçlerinin doğal bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır. Ancak, kullanılmayan veya son kullanma tarihi geçmiş ilaçların uygun şekilde bertaraf edilmemesi çevre, insan sağlığı ve ekonomik sistemler üzerinde ciddi etkilere neden olmaktadır. Bu sorun, küresel ölçekte olduğu kadar Türkiye'de de önemli bir çevre ve halk sağlığı sorunu olarak karşımıza çıkmaktadır. İlaç atıklarının çevreye karışması su kaynaklarını, toprağı ve havayı kirleterek ekosistemler üzerinde uzun vadeli ve geri döndürülemez etkilere yol açmaktadır. Ayrıca, bu atıkların neden olduğu antibiyotik direnci gibi sağlık sorunları, hem insan hem de hayvan sağlığını

tehdit etmekte ve sağlık sistemleri üzerinde büyük bir ekonomik yük oluşturmaktadır (K ster ve Adler, 2014; WHO, 2021; Arke vd., 2025).

İlaç atıklarının çevresel zararları, öncelikle suya karışmalarıyla başlar. Sulardaki ilaç kaynaklı kirliliğin başlıca nedenleri; arıtılmamış veya yetersiz arıtılmış atık sular, hastane deşarjları, veteriner ilaçları ve uygunsuz ilaç atıklarıdır. Evsel ve kentsel atık sular, aktif farmasötik bileşenler ve metabolitler içeren insan atıklarıyla kirlenmekte olup, geleneksel arıtma sistemleri bu bileşikleri tamamen giderememektedir (Rehrl vd., 2020; Meyer vd., 2024; Wada ve Olawade, 2025). Hastaneler, yüksek miktarda antibiyotik ve diğer farmasötiklerin kullanıldığı merkezler olup, özel arıtma sistemlerinin bulunmaması h linde bu ilaçlar doğrudan su sistemlerine karışmaktadır (Khan N. vd., 2020; Khan A. vd., 2022). Veteriner ilaçları ise hayvan dışkısı yoluyla toprağa ve su kaynaklarına sızmakta, hayvansal gübrelerin tarımda kullanımı yoluyla bu kirleticiler yağmur suları ile sucul ekosistemlere taşınmaktadır (Nguyen vd., 2024). Ayrıca, evlerde son kullanma tarihi geçmiş ilaçların çöpe atılması veya lavaboya dökülmesi, eczane ve hastane atıklarının yeterli şekilde bertaraf edilmemesi de önemli kirlilik kaynakları arasında yer almaktadır (Kumar vd., 2018).

Dünya genelinde yapılan çalışmalar, ilaç atıklarının su kaynaklarına karışma oranlarının oldukça yüksek olduğunu göstermektedir. Örneğin, 50'den fazla ülkede yapılan su analizlerinde 630'dan fazla farklı ilaç kalıntısı tespit edilmiştir. Bu kalıntılar arasında antibiyotikler, ağrı kesiciler ve hormonlar  ne çıkmaktadır (Aus der Beek vd., 2016). Başka bir çalışmada ise, 104 ülkede nehir sularında 1052 noktadan alınan örneklerin yaklaşık %43,5'inde çevresel açıdan endişe verici düzeyde aktif farmasötik bileşen (API) konsantrasyonları tespit edilmiştir. Ayrıca, 137  rnekleme noktasının %34,1'inde, ekotoksikolojik açıdan tehlike oluşturabilecek düzeyde en az bir API bulunmuştur (Wilkinson vd., 2022). Özellikle gelişmekte olan ülkelerde, atık su arıtma tesislerinin yetersiz olması nedeniyle ilaç kalıntılarının su kaynaklarına karışma ihtimali daha da artmaktadır.

İlaç atıkları sadece su kaynaklarını değil, toprak ekosistemlerini de olumsuz etkilemektedir. Su  r nleri yetiştiriciliği ve tarım, artan dünya nüfusunun gıda ihtiyaını karşılamada kritik rol oynamaktadır. Ancak, tarım arazilerine karışan ilaç kalıntıları, toprak

mikroorganizmalarının dengesini bozarak tarımsal verimliliği düşürmektedir. Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü'nün (Food and Agriculture Organization, FAO) 2018 hazırlanan raporuna göre, özellikle antibiyotik kalıntıları, toprakta bulunan faydalı bakterilerin ölmesine neden olarak toprak sağlığını ve kalitesini azaltmaktadır (Rodríguez-Eugenio vd. 2018). Bu kalıntılar, gıda güvenliği açısından da ciddi bir tehdit oluşturmakta ve özellikle ihracat yapılan tarım ürünlerinde kalıntı problemlerine yol açmaktadır. Yapılan çalışmalarda insanlarda ve çiftlik hayvanlarında enfeksiyonların önlenmesi ve tedavisinde yıllarca antibiyotik kullanımı, çoklu ilaca dirençli bakterilerin ortaya çıkmasına zemin hazırlamış (Sieiro vd., 2020); hatta arıtılmış atık sular bile hem antibiyotiğe dirençli bakterilerin hem de yeni mikroorganizmalara yatay olarak aktarılabilen antibiyotiğe dirençli genlerin taşıyıcısı haline gelmiştir (Ju vd., 2019; Pazda vd., 2019).

İlaç atıklarının insan sağlığı üzerindeki etkileri de oldukça ciddidir. Özellikle antibiyotik direnci, ilaç atıklarının neden olduğu en önemli sağlık sorunlarından biridir. 2024 yılında *The Lancet* dergisinde yayımlanan bir çalışmaya göre, 1990 ile 2021 yılları arasında her yıl bir milyondan fazla insan, antimikrobiyal direnç (AMR) nedeniyle hayatını kaybetmiştir. Bu sayının 2050 yılına kadar yıllık 1.91 milyona ulaşması, ayrıca 2025 ile 2050 yılları arasında AMR'ye doğrudan bağlı toplam 39 milyon ölüm yaşanması öngörülmektedir (Naghavi vd. 2024; Kariuki, S., 2024). Antibiyotik direnci nedeniyle küresel ekonomi, 2050 yılına kadar 100 trilyon dolar ekonomik kayıp riskiyle karşı karşıyadır (World Bank, 2016).

İlaç atıklarının ekonomik maliyeti de oldukça yüksektir. Erişen ve Ardıç'ın (2024) yaptığı araştırmalara göre Türkiye'de atık ilaçların %88'inin hiç kullanılmadığı, %30'unun ise geçerli kullanma tarihinin geçmediği ve bu ilaçların ülke ekonomisine yıllık maliyetinin yaklaşık 58 milyon dolardan fazla olduğu hesaplanmıştır.

Farmasötik ürünlerin yaşam döngüsündeki birçok paydaş, bu ürünlerin çevresel etkilerini azaltmak için hâlihazırda önlemler almaktadır (Moermond ve de Rooy, 2022; Thornber vd., 2022). Örneğin, API'lerin tasarımı ve üretimi sırasında yeşil kimya ilkelerinin benimsenmesi yoluyla olumlu çevresel müdahaleler yapılmaktadır (Ang vd., 2021; Leder vd., 2021; Moermond vd., 2022). Geri ödeme sistemleri, reçete düzenlemeleri ve satış sonrası (post-market) politikalar yoluyla daha çevre dostu ürünlerin kullanımını teşvik

etmeye yönelik stratejiler geliştirilmektedir (Richie, 2022; Moermond ve de Rooy, 2022; Ruiz, 2023). Bunların yanı sıra ilaç atıklarının çevre ve insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkilerini azaltmak amacıyla birçok ülke, “İlaç Geri Alma Programları” geliştirmiştir. Bu programların amacı, kullanılmayan veya son kullanma tarihi geçmiş ilaçların güvenli şekilde toplanmasını ve uygun yöntemlerle bertaraf edilmesini sağlamaktır. Ancak tüm bu önlemlere rağmen, küresel olarak ilaçların %50’si geri dönüşüm veya güvenli imha süreçlerine dâhil olmadan doğrudan atık haline gelmektedir (Hanna, 2024).

İlaçların toplanması kadar bertaraf edileme yöntemleri de çevresel ve canlı sağlığı için önem arz etmektedir. İlaç atıklarının yönetimi için benimsenen mevcut tekniklerin (yani yakma/piroliz, inertleştirme/kapsülleme/immobilizasyon/stabilizasyon, düzenli depolama ve atık su arıtma tesisleri), (Jaseem vd., 2017) sürdürülebilirlik, döngüsellik, maliyet etkinliği ve çevre dostu olma açısından yeterliliği henüz objektif olarak test edilmemiştir. Bu değerlendirmeler çoğunlukla paydaşların ve uzmanların öznel algılarına dayanmaktadır. Bu nedenle, farklı paydaşların aynı teknikle ilgili değerlendirmeleri arasında zaman zaman çelişkili görüşler ortaya çıkmaktadır (Sapkota ve Pariatamby, 2023). Örneğin, Uluslararası Kanseri Araştırmaları Ajansı tarafından sınıflandırıldığı üzere yakma işlemi sırasında açığa çıkan dioksin, furan ve diğer kalıcı organik kirleticiler gibi kanserojen maddeler nedeniyle bu yöntem sosyal olarak kabul edilebilir olmaktan uzaktır. Ancak buna rağmen, hastane yöneticileri ve uygulayıcıları, kitle azaltımı konusunda yakma dışında etkili alternatiflerin yetersizliği nedeniyle bu yöntemi hâlen vazgeçilmez olarak görmektedir (Chartier vd., 2014). Yakma, gelişmekte olan ülkelerde hâlen başlıca bertaraf yöntemidir, ve her 3,8 kg atık başına yaklaşık 0,3-0,4 kg kül ile birlikte zehirli gazlar ve duman üretmektedir (Thakur vd., 2021). Bu durum, insan sağlığına olan olumsuz etkilerinin yanı sıra hava kirliliği ve iklim değişikliğine de olumsuz etkileri olmaktadır.

İlaç atıklarının çevre, insan ve canlı sağlığı üzerindeki etkileri, hem küresel hem de Türkiye ölçeğinde yapılan çalışmalarla ayrıntılı olarak ortaya konmuştur. Bu sorunun çözümünde; kaynağında atık azaltımı, ilaç geri alma programlarının yaygınlaştırılması ve modern, çevre dostu imha ve geri dönüşüm teknolojilerinin kullanılması büyük önem taşımaktadır. Özellikle, ilaç geri dönüşüm teknolojilerinin geliştirilmesi, hem çevresel hem de ekonomik açıdan önemli fırsatlar sunmaktadır. Ayrıca, toplumun bilinçlendirilmesi ve eczacılık

hizmetlerinin yeniden yapılandırılması, ilaç atıklarının miktarını azaltmada etkili olabilir (Tushir vd., 2025).

Son yıllarda, atık ilaçların geri dönüşümüne yönelik alternatif bir yaklaşım olarak metallerin korozyonunu önlemede kullanılabilecekleri yönünde çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalarda çeşitli ilaçlar, farklı korozif ortamlarda değişik metaller üzerinde korozyon inhibitörü olarak test edilmiştir. İlaçların kompleks kimyasal yapıları ve metal yüzeyleriyle etkileşim kapasiteleri, koruyucu filmler oluşturarak elektrokimyasal korozyon süreçlerini engellemelerini sağlamaktadır. Bu özellikleri sayesinde, hem akademik hem de endüstriyel düzeyde dikkat çekici bir potansiyel sunmaktadırlar. Örneğin, Tasić vd. (2021) sentetik asit yağmurunu taklit eden bir ortamda bakır korozyonunu önlemek amacıyla son kullanma tarihi geçmiş parasetamol kullanmış ve %96,3 inhibisyon verimliliği elde etmiştir. Aynı ortama potasyum sorbat eklenerek bu verimlilik %97'ye çıkarılmıştır. Benzer şekilde, Narang vd. (2023) etambutol hidroklorürün 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde yumuşak çelik üzerinde korozyon inhibitörü etkisini incelemiş ve artan ilaç konsantrasyonu ile inhibisyon verimliliğinin arttığını, 1000 ppm ve 313 K'de %92,78'e ulaştığını gözlemlemişlerdir. Bu ve benzeri çalışmalar, geleneksel geri dönüşüm yöntemlerine kıyasla, sürdürülebilir, çevre dostu, düşük maliyetli ve etkili bir çözüm sunulabileceğini göstermektedir. Atık ilaçların bu şekilde yeniden işlevlendirilmesi, döngüsel ekonomi ilkeleriyle de uyumludur ve yeşil kimya yaklaşımına önemli katkılar sağlayabilir.

1.2. Metaller

Metaller gezegenimizin kabuğunda ve yer altında çeşitli jeolojik süreçler ve kimyasal reaksiyonlarla oluşan elementlerdir. Metallerin keşfi insanlık tarihinde en önemli dönüm noktalarından biridir. Çalışmalar madenlerin insanlar tarafından yaklaşık 10.000 yıl önce kullanılmaya başladığını göstermektedir (Scott ve Schwab, 2019). Böylece Kalkolitik Çağa (Bakır Çağı) geçilmiştir. Bu dönemle beraber metallerin günlük hayattaki kullanımı artarak devam etmiştir (Radetzki, 2009).

Metaller, sanayi ve teknolojik ilerlemelerin etkisiyle günümüzde hayatın hemen hemen her alanında birçok ihtiyacın karşılanmasında kritik öneme sahiptir. İnsanoğlunun her geçen gün artan ihtiyacı metal üretiminin de her geçen yıl artmasına neden olmaktadır. Metaller

doğaları gereği nadiren saf hâlde bulunur; genellikle kimyasal olarak kararlı bileşikler hâlinindedir. Bu durum, doğada bileşikler halinde bulunan metallerin elde edilmesi için üretim yöntem ve tekniklerinin yenilenmesini ve gelişmesini zorunlu kılmıştır. Metaller, bir dizi karmaşık aşamayı içeren ve her metal türü için farklılık gösterebilen tekniklerle, madenlerin işlenmesiyle elde edilir. Metallerin işlenme süreçleri; metalin çıkarılması, rafine edilmesi, işlenmesi ve şekillendirilmesi süreçlerini içerir. Bu süreçler, metalin madenlerden çıkarılıp son kullanıma kadar olan yolculuğunda zaman, işçilik (emek), enerji, hammadde ve işletme giderleri açısından yüksek maliyetlere neden olur. Bu maliyetler; metal türüne, işlem yöntemine ve üretim hacmine bağlı olarak değişkenlik gösterir (Habashi, 2017).

1.2.1. Bakır

Bakır, insanlık tarihinin en önemli metallerinden biridir. Cu simgesiyle gösterilen ve atom numarası 29 olan bu element, yumuşak, sünek ve dövülebilir yapısıyla binlerce yıldır çeşitli amaçlarla kullanılmaktadır. Kırmızımsı-turuncu rengiyle kolayca tanınan bakır, doğada hem saf halde hem de çeşitli minerallerin bileşeni olarak bulunur (Radetzki, 2009; USGS, 2025).

Bakırın insanlık tarihindeki yeri MÖ 9000'lere kadar uzanmaktadır. Arkeolojik bulgular, insanların doğada saf halde bulunan bakırı ilk olarak süs eşyası ve basit aletler yapmak için kullandığını göstermektedir (Hauptmann, 2007). “Bakır Çağı” olarak adlandırılan dönem (MÖ 5500-3000), insanlığın taş aletlerden metal aletlere geçiş sürecinde önemli bir evreyi temsil eder. “Bronz Çağı”na (MÖ 3000-1200) gelindiğinde, bakırın kalayla alaşımlandırılması sonucu elde edilen bronz, insanlık tarihinde devrim niteliğinde bir gelişmeye yol açmıştır (Radivojević vd., 2013). Bronz, saf bakırdan daha sert ve dayanıklı olduğu için silah, zırh ve çeşitli aletlerin yapımında kullanılmaya başlanmıştır. Roma İmparatorluğu döneminde bakır üretimi büyük bir artış göstermiş, yıllık üretim yaklaşık 16.000 tona ulaşmıştır (Hong vd., 1996). Romalılar bakırı para basımından su borularına, mimari süslemelerden günlük kullanım eşyalarına kadar geniş bir yelpazede kullanmışlardır (Craddock, 1995; Radetzki, 2009).

Bakır, periyodik tablonun 11. grubunda yer alan bir geçiş metalidir. Yoğunluğu 8.96 g/cm^3 , erime noktası $1084,62^\circ\text{C}$ ve kaynama noktası 2562°C 'dir. Özgül ısı kapasitesi $0,385 \text{ J/g}\cdot\text{K}$ olan bakır, elektriksel iletkenlik açısından gümüşten sonra ikinci sırada gelir ($59,6 \times 10^6 \text{ S/m}$) (CRC Handbook, 2022). Termal iletkenliği ise $401 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 'dir (Touloukian vd., 1970). Kimyasal özellikleri açısından bakır, asal bir metal olarak kabul edilir. Normal koşullarda hava ve suya karşı oldukça dayanıklıdır. Ancak uzun süre atmosfer şartlarına maruz kaldığında, yüzeyinde yeşil renkli bir patina tabakası (temel bakır karbonat) oluşur (Graedel, 1987). Bu tabaka, altta kalan metali daha fazla korozyondan korur. Bakırın en önemli kimyasal özelliklerinden biri de diğer metallerle kolayca alaşım yapabilmesidir. En yaygın bakır alaşımları pirinç (bakır-çinko), bronz (bakır-kalay), bakır-nikel ve berilyumlu bakır alaşımlarıdır (Davis, 2001).

Bakırın modern dünyadaki kullanım alanları oldukça geniştir. Yüksek elektrik iletkenliği nedeniyle elektrik iletim hatlarında, motor ve transformatörlerde ve elektronik devrelerde yaygın olarak kullanılır (Copper Development Association, 2023). Bir elektrikli araçta ortalama 70–80 kg bakır bulunur (IEA, 2022). İnşaat sektöründe bakır borular, çatı kaplamaları, yağmur olukları ve detaylarda tercih edilir. Bakırın antimikrobiyal özellikleri nedeniyle, özellikle hastane gibi enfeksiyon kontrolünün kritik olduğu ortamlarda kullanımı artmaktadır (Michels vd., 2008). Ulaşım sektöründe; otomotiv, denizcilik ve havacılık endüstrilerinde bakır ve alaşımları yoğun şekilde kullanılır. Bir modern otomobilde yaklaşık 20-30 kg bakır bulunur (Schlesinger vd., 2011). Endüstriyel ekipmanlarda; ısı eşanjörleri, kazanlar ve çeşitli endüstriyel makinelerde bakırın yüksek ısı iletkenliği önemli bir avantaj sağlar (Goswami, 2004). Bunların yanı sıra bakır; madeni para üretimi, müzik aletleri, süs eşyaları ve heykeller ile bazı tarımsal ilaçlarda da kullanılmaktadır (CDA, 2022; Tamm vd., 2022).

2024 yılı verilerine göre, dünya bakır üretimi yaklaşık 23 milyon ton seviyesindedir. Başlıca üretici ülkeler Şili (%23), Kongo Demokratik Cumhuriyeti (%14), Peru (%11), Çin (%8), Endonezya (%4) ve ABD (%4) olarak sıralanmaktadır. 2024 yılı itibarıyla dünya bakır rezervleri ise yaklaşık 980 milyon ton olarak tahmin edilmektedir (USGS, 2025). 2023 yılı verileri, Türkiye'de tüvenan bakır üretiminin yaklaşık 5,9 milyon ton olduğunu göstermektedir (ETKB, 2024). Ülkemizde birçok yerde bakır yatağı bulunmakta olup başlıcaları; Artvin (Murgul), Kastamonu (Küre), Elazığ (Ergani) ve Rize (Çayeli)'dedir.

Bakır fiyatları, dünya ekonomisinin sağlığının önemli göstergelerinden biridir. 2020-2022 döneminde bakır fiyatları ton başına 10.000 doların üzerine çıkmış, 2023'te ise küresel ekonomik yavaşlama nedeniyle düşüş göstermiştir. 2025 itibarıyla, fiyatlar 8.500-9.500 dolar/ton aralığında seyretmektedir (LME, 2025). Bakır fiyatlarını etkileyen temel faktörler; küresel ekonomik büyüme, sanayi üretimi, yeşil enerji yatırımları, arz-talep dengesi ve döviz kuru (özellikle dolar endeksi) gibi unsurlardır.

Bakır madenciliği ve üretimi, çevresel sürdürülebilirlik açısından çeşitli zorluklar barındırır. Madencilik faaliyetleri toprak ve su kaynaklarını etkileyebilir (Northey vd., 2013). Ancak sektör, bu etkileri azaltmak amacıyla çeşitli önlemler geliştirmektedir. Atık yönetim sistemleri, su geri kazanımı, enerji verimliliği uygulamaları ve biyolojik liç gibi çevre dostu teknolojiler bu önlemler arasında sayılabilir (Azapagic, 2004). Bakırın geri dönüşüm oranı oldukça yüksektir. Günümüzde kullanılan bakırın yaklaşık %35'i geri dönüştürülmüş bakırdan elde edilmektedir (Glöser vd., 2013).

Bakır, yeşil enerji dönüşümünün temel metallerinden biri olarak gelecekte daha da önem kazanacaktır. Uluslararası Enerji Ajansı (IEA) tahminlerine göre, 2030 yılına kadar küresel bakır talebinin %50 oranında artması beklenmektedir (IEA, 2021). Elektrikli araçlar, yenilenebilir enerji sistemleri, 5G altyapısı, veri merkezleri ve akıllı şehir projeleri, bakırın gelecekteki başlıca kullanım alanları arasında yer alacaktır (Elshkaki vd., 2016).

1.3. Korozyon

Metaller kullanım amaçlarına göre farklı oranlarda saflaştırılır ya da farklı metaller ve elementlerle alaşımları hazırlanarak kullanılır. Metal ve metal alaşımları bulundukları ortamların ve kullanım amaçlarının farklılığı nedeniyle, maruz kaldıkları çeşitli çevresel etkenlerle kimyasal ve elektrokimyasal etkileşime girerek kendilerinden daha kararlı bileşiklerine dönüşür. Metallerin bulundukları ortamların etkisiyle gerçekleşen bu doğal elektrokimyasal dönüşüm süreci korozyon olarak adlandırılmıştır (Perez, 2024; Verma vd., 2025). Korozyon, malzemeler için en büyük yapısal ve işlevsel tehditlerden biridir. Korozyon, malzemelerin hızla bozunarak fiziksel, mekanik ve elektriksel özelliklerini kaybetmesine, işlevini yerine getirmemesine, malzeme ömrünün kısalmasına, bakım,

onarım ve yenileme maliyetlerinin artmasına, iş kazalarının meydana gelmesine, enerji, zaman ve iş gücü israfına neden olur (Zhou vd., 2020; Liu vd., 2024; Li vd., 2025).

Uluslararası Korozyon Konseyi (WCO) (Hays, 2025) verilerine göre, korozyonun neden olduğu yıllık ekonomik kayıp dünya genelinde her bir ülkenin Gayri Safi Yurtiçi Hasılasının (GSYİH) %3,1 ile %3,5'i arasında değişmektedir. Küresel GSYİH esas alınarak yapılan hesaplamalara göre, korozyonun dünya çapındaki yıllık maliyeti 2,2 trilyon ABD dolarını aşmaktadır. Mevcut korozyon kontrol uygulamalarıyla bu maliyetin %15 ile %35'i arasında tasarruf sağlanabileceği öngörülmektedir (Verma, vd. 2021; Umoren, vd. 2020; Koch, 2017). Ayrıca, bu dönüşüm sonucunda oluşan korozyon ürünleri çevre ve canlı hayatı için ciddi riskler taşır. Korozyonla oluşan toksik bileşikler veya ağır metallerin su kaynaklarına karışması, hem yer altı hem de yüzey sularının kirlenmesine yol açarak bu kaynaklardan beslenen tüm canlıların bu zararlı maddelerden doğrudan ya da dolaylı olarak etkilenmesine neden olabilir. Partikül düzeyindeki korozyon ürünlerinin insanlar ve hayvanlar tarafından solunması ise, solunum yolu başta olmak üzere çeşitli sağlık sorunlarına yol açabilmektedir (Erbil, 2012; Gök ve Özel Gürbüz, 2024)

Korozyon, oluşum nedenleri, süreci, canlı hayatı ve çevre üzerindeki etkileri; ayrıca enerji, iş gücü, zaman, hammadde ve ekonomik gibi kayıplar açısından değerlendirildiğinde; etkili önlemler alınması gereken doğal bir tehdit olarak kabul edilmektedir. Tamamen önlenemese de, uygulanan çeşitli yöntem ve tekniklerle yavaşlatılarak malzeme ömrü uzatılabilir, korozyon ürünlerinin oluşum hızı düşürülerek birçok zararın en aza indirilmesi sağlanabilir (Erbil, 2012).

1.3.1. Korozyon Kimyası

Genel olarak korozyon, metallerin bulundukları çevresel koşulların etkisiyle zamanla aşınması ve bozunması olarak tanımlanır (Sarıkaya, 2011). Metaller doğada “cevher” olarak adlandırılan, düşük enerjili ve yüksek entropiye sahip kararlı bileşikler halinde bulunurlar. Bu cevherlerden elde edilen metaller ve alaşımları, işlenmeleri sırasında uygulanan yüksek enerjili işlemlerle daha düzenli ve reaktif hale gelirler (Solmaz vd., 2024). Ancak, termodinamik olarak tüm maddeler gibi metaller de düşük enerjili ve daha düzensiz bir yapıya ulaşarak kararlı hale gelme eğilimindedir. Metaller bu kararlılığı

sağlamak için bulundukları ortamlarla kimyasal ya da elektrokimyasal etkileşime girerler. Erbil (2012), bu durumu “korozyon, metalik malzemelerin çevreleri ile etkileşerek doğadaki ilkel ve kararlı hallerine dönmesidir.” şeklinde tanımlamaktadır. Korozyon, ortamın metal ile etkileşim biçimine bağlı olarak ya doğrudan kimyasal yolla (oksijen, asitler vb. ile) ya da elektrokimyasal yolla (elektrolit içeren ortamlarda anot-katot tepkimeleriyle).

1.3.2. Korozyon Mekanizması

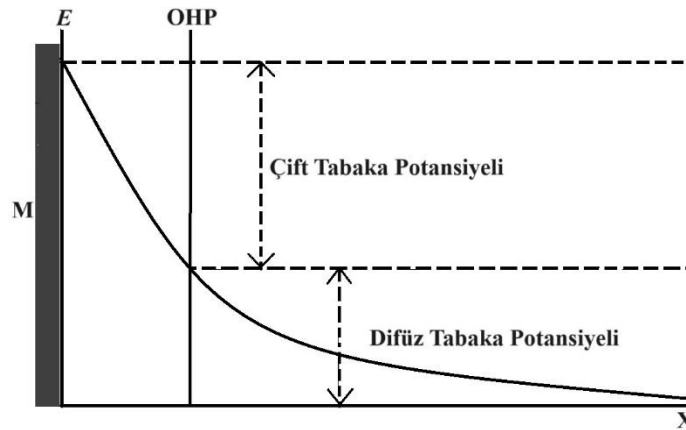
Bir iletken veya elektrolit olmaksızın metal malzemenin bulunduğu ortam ile kimyasal bileşik oluşturması “kimyasal korozyon” olarak tanımlanır. Bu korozyon, metal malzemenin O_2 , H_2S , halojenler gibi gazlar, asitler, bazlar ve tuzlar ile etkileşimi sonucu gerçekleşen reaksiyonları kapsar. Kimyasal korozyon, aynı zamanda yüksek sıcaklıklarda metallerin alev veya agresif gazlarla doğrudan teması sonucu da oluşabilir. Açık havada gerçekleşen ve “oksitlenme” olarak adlandırılan korozyon türü, kimyasal korozyona örnek verilebilir. Reaktivitesi yüksek olan aktif metaller, kimyasal korozyona daha yatkındır. Oksitlenme sonucunda metal yüzeyinde oluşan oksit tabakası, hava ile metal arasındaki etkileşimini engelleyerek korozyon hızının düşmesine neden olur (Santa vd., 2022; Yang vd., 2025). Bu durum, ilerleyen bölümlerde detaylı olarak açıklanacak olan “pasif koruma” kavramı ile ilişkilidir. Metallerin kimyasal korozyona karşı korunmasında boya ve kaplama gibi yöntemler sıkça kullanılmakta olup bu yöntemler ileride ayrıntılı olarak açıklanacaktır.

Bir iletken aracılığıyla veya elektrolit içerisinde metal malzemenin bulunduğu ortam ile etkileşmesi ise “elektrokimyasal korozyon” olarak tanımlanır. Bunun meydana gelebilmesi için, aralarında potansiyel fark bulunan en az iki bölge veya iki farklı metalin aynı ortamda bulunması ve elektron akışının sağlanabileceği bir elektrolit ya da iletken bir yolun bulunması gerekir. Daha aktif (anodik) özellikte olan bölge, metal ya da nokta, çözünerek oksitlenirken; daha asal (katodik) potansiyele sahip yüzeyde indirgenme tepkimesi gerçekleşir. Farklı metallerin aynı ortamda bulunması durumunda, aralarındaki potansiyel fark nedeniyle birisi anot olarak çözünürken diğeri katot olarak korunur. Alaşımlarda da bileşen metaller arasında oluşan potansiyel farklar nedeniyle benzer korozyon süreçleri gözlemlenebilir. Ayrıca, bir metalin farklı bölgelerinde yapısal, kimyasal, mekanik veya ısı farklılıkları olması da korozyona neden olabilir (Erbil, 2012; Berradja, 2019).

Elektrokimyasal korozyon, esas olarak bir redoks tepkimesidir. Bu süreçte bir elektrolit ya da iletken yol aracılığıyla elektron alışverişi gerçekleşir. Elektrot gibi davranan iki farklı metal yüzey ya da bölge vardır. Bu tepkimeler yarı hücre reaksiyonları şeklinde incelenir; birinde yükseltgenme (oksidasyon), diğerinde indirgenme (redüksiyon) gerçekleşir. Yükseltgenmenin gerçekleştiği yüzey "anot", indirgenmenin olduğu yüzey ise "katot" olarak adlandırılır. Korozyon olayı esasen anodik bölgedeki metalin yükseltgenerek iyon haline geçmesiyle başlar (Denklem 1.1). Bu sırada katot görevi gören metal ya da bölge, çözünmeden korunmuş olur (Denklem 1.2). Elektrokimyasal korozyon süreci aşağıdaki tepkimelerle ifade edilebilir:



Elektrokimyasal reaksiyonlar her ne kadar redoks temelli olsa da korozyon olgusunu sadece redoks tepkimeleri ile açıklamak yeterli değildir. Bu olayın anlaşılabilmesi için korozyon mekanizması ve termodinamik ilkelerinin de bilinmesi gerekmektedir (Erbil, 1985, 1987, 2012).



Şekil 1.1. Korozyona uğrayan metal yüzeyinde gerçekleşen çift tabaka ve çift tabaka potansiyelinin dağılımı, OHP: Dış Hemholtz Tabakası (şematik) (Erbil, 2012)

1.3.3. Korozyon Termodinamiği

Korozyonun termodinamik olarak değerlendirilmesi için, ilgili korozyon reaksiyonunun denge koşullarının belirlenmesi gereklidir. Korozyona uğrayan metal, ortamda bulunan iyon ve moleküller, olası reaksiyonlar sonucunda oluşabilecek çözünme ve çökelmeler, ortamda katot olarak görev yapabilecek metal, iyon ve bileşikler gibi korozyon üzerinde etkili tüm faktörler dikkate alınmalıdır. Termodinamik değerlendirme, reaksiyonun denge durumu temel alınarak yapılır. Ancak denge durumundaki bir tepkimenin termodinamik analizi, korozyon hızı hakkında doğrudan bilgi vermez. Korozyon hızının belirlenebilmesi için kinetik verilere ihtiyaç vardır (Popov, 2025a).

Denge durumundaki kimyasal bir olayda serbest enerji değişimi sıfırdır ($\Delta G = 0$). Bu durumda dengeyi bozabilecek faktörlerin tepkime üzerindeki etkileri, aşağıdaki genel termodinamik denklem ile açıklanabilir (Erbil, 2012).

$$\sum v_i \bar{\mu}_i = 0 \quad (1.3)$$

Bu denklemde v_i i bileşenine ait stokiyometrik katsayıyı, $\bar{\mu}_i$ ise bileşenin elektrokimyasal potansiyelini temsil eder. Serbest molar entalpi, kimyasal potansiyele eşittir ve elektrokimyasal potansiyel ile arasındaki ilişki aşağıdaki denklemle verilir:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i - nFE \quad (1.4)$$

Burada n , alışverişe giren elektron sayısını; F , Faraday sabitini (~ 96500 C/mol); E , tepkimenin denge potansiyelini ifade eder. Kimyasal potansiyel, tepkimeye giren türlerin aktifliklerine bağlıdır ve şu denklemle verilir:

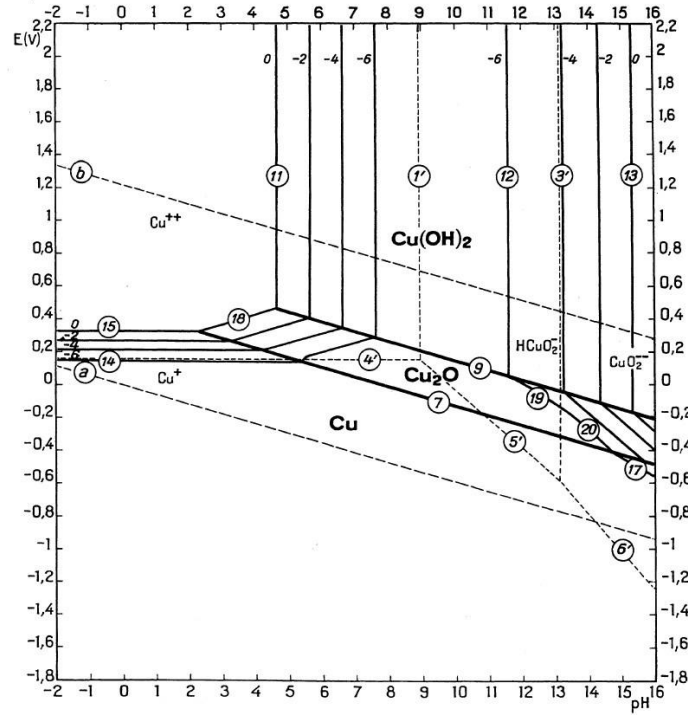
$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (1.5)$$

Bu bağıntılar kullanılarak, dengeyi bozan her bir faktörün tepkimenin yönüne etkisi analiz edilebilir. Aynı zamanda bu ilişkilerden Nernst denklemine de ulaşılır:

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln K \quad (1.6)$$

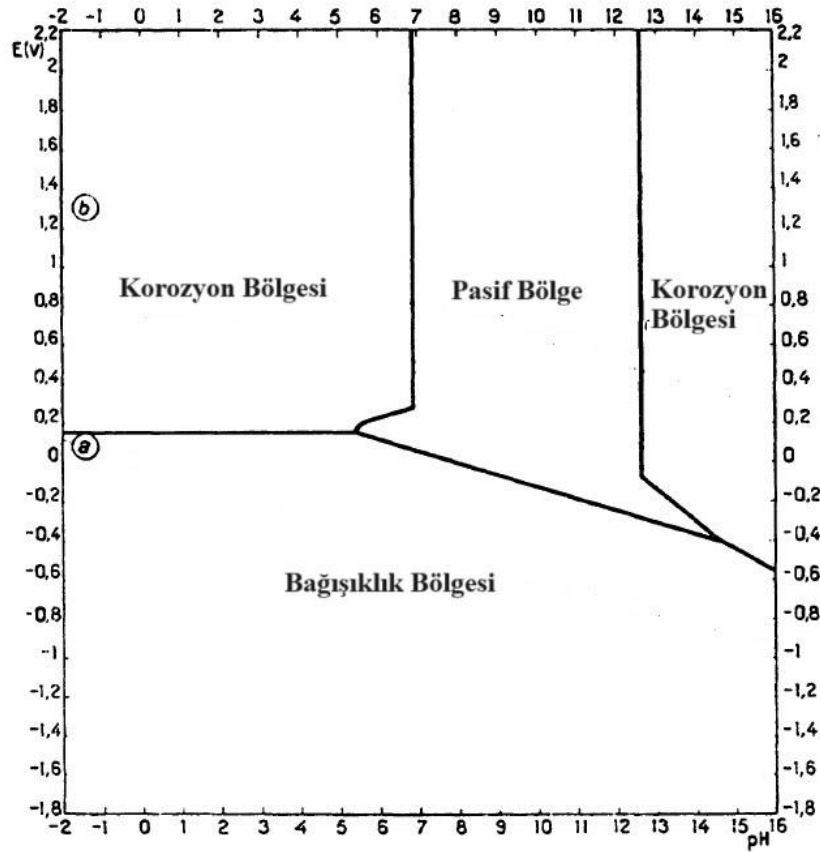
Bir metalin korozyona uğrayabilmesi için, aynı ortamda eş zamanlı olarak bir katodik tepkimenin de gerçekleşmesi gerekir. Dolayısıyla, bir metalin korozyon eğilimi, ortamda meydana gelebilecek katodik reaksiyonların türüne bağlıdır. Katodik reaksiyonlar, ortamın bileşimine ve koşullarına göre değişiklik gösterir. Örneğin, sulu ortamlarda hidrojen iyonları (H^+), açık atmosferle temas eden sistemlerde çözünmüş oksijen (O_2), nötr olmayan ortamlarda pH, nötr ortamlarda ise çözünmüş oksijen ve klorür iyonları (Cl^-) gibi bileşenler korozyon sürecine etki eder. Bu bağlamda, korozyonu belirleyen temel parametreler; potansiyel, iyon derişimi ve ortamın pH değeri olarak kabul edilir. Bu parametreler arasındaki ilişki, ilk olarak Marcel Pourbaix tarafından geliştirilmiş olan potansiyel-pH diyagramları ile açıklanmıştır. Bu nedenle, bu ilişkiye ait grafikler “Pourbaix Diyagramları” olarak adlandırılır. Diyagram, potansiyel ve pH değişkenlerine bağlı olarak, bir metalin bulunduğu bölgede nasıl bir korozyon davranışı göstereceğini ve hangi reaksiyonların oluşabileceğini gösterir. Bu diyagramlar, yalnızca korozyonun gerçekleşme koşullarını değil, aynı zamanda korozyon türleri hakkında da bilgi sunar. Metallerin sulu ortamlarda yüzeylerinde oluşan korozyon ürünlerinin çözünüp çözünmediği de bu termodinamik parametreler aracılığıyla belirlenebilir (Erbil, 2012; Zhou vd., 2020; Wang vd., 2023).

Marcel Pourbaix tarafından geliştirilen bu diyagramlar aynı zamanda metal oksitlerin ve metal iyonlarının hangi pH ve potansiyel aralıklarında kararlı olduğunu termodinamik açıdan göstermektedir (Zhou vd., 2025). Bu, metal yüzeyinde oluşabilecek bileşiklerin çözünürlük durumunu anlamaya ve dolayısıyla korozyonun ilerleyip ilerlemeyeceğini değerlendirmeye olanak tanır. Sonuç olarak, herhangi bir metal için çizilen bu diyagramlar, aktiflik, pasiflik ve bağışıklık gibi korozyon davranışlarını termodinamik açıdan ortaya koyar. Tez konusunu oluşturan bakır (Cu) metali için hazırlanan Pourbaix diyagramı ise Şekil 1.2’de sunulmuştur.



Şekil 1.2. 25 °C'de bakır-su sistemi için potansiyel pH denge diyagramı. Pourbaix diyagramı (Cu , Cu_2O ve Cu(OH)_2 katı maddeleri dikkate alındığında CuO dikkate alınmaz) (Pourbaix, 1974)

Şekil 1.2.'de verilen bakır metaline ait Pourbaix diyagramından da görülebileceği üzere, bakır, asidik ve bazik ortamlarda, korozyon ürünü olarak oluşan suda çözünebilen bileşikler ve kompleksler nedeniyle yüzeyde pasif koruyucu bir film tabakası oluşmaz. Bu nedenle, bu ortamlarda korozyon aktif biçimde devam eder. Buna karşılık, nötr ve hafif alkali ortamlarda bakır yüzeyinde çözünmeyen Cu_2O ve Cu(OH)_2 bileşiklerinin oluşması, bu bileşiklerin yüzeyde koruyucu bir kaplama işlevi görmesi sayesinde korozyonun yavaşlamasına neden olur. Çok düşük potansiyel değerlerinde ise bakır, korozyona karşı direnç gösterir. Bu durum "bağımsızlık" olarak tanımlanır (Pourbaix, 1974). Bu bölgelerin daha net görülmesi amacıyla, reaksiyonlardan arındırılmış versiyonu Şekil 1.2'den türetilerek Şekil 1.3'te sunulmuştur.



Şekil 1.3. 25 °C'de bakırın korozyon, pasif ve bağıışıklık bölgeleri (Pourbaix 1974)

Şekil 1.2 ve Şekil 1.3, bakırın, en azından kompleks oluşturan maddelerin yokluğunda, yarı soy bir metal olduğunu göstermektedir. Şekil 1.3'e uygun olarak, bakır oksitleyici maddeler içermeyen ve karmaşık yapıda olmayan çözeltiler tarafından korozyona uğramaz. Diğer yandan, oksitleyici maddeler içeren asidik veya kuvvetli alkali çözeltiler bakırın korozyona uğramasına neden olur. Pratikte, nötr veya hafif alkali çözeltiler bakır yüzeyini pasifleştirerek koruyucu bir oksit tabakası oluşmasına yol açar; bu tabaka sayesinde korozyon büyük ölçüde kontrol altına alınır. Asidik veya alkalın ortamda oksitleyici türlerin varlığına rağmen, bakırın korozyona uğraması, metal potansiyelinin asidik çözeltide yaklaşık +0.1 V'un altına düşürülmesiyle engellenebilir; bu da katodik koruma yoluyla mümkündür. pH'a bağlı olarak, nötr veya hafif alkali çözeltide, yaklaşık +0.1 V ile -0.6 V potansiyeller arasında havası alınmış su, bakır korozyona uğratmaz. Bu potansiyel aralığının daha altında ise, bakır için bağıışıklık bölgesi oluşur ve bu durumda bakır, ortamda bulunan türlerle herhangi bir reaksiyon vermez (Pourbix, 1974).

Tablo 1.1. Bakır meteline ait Pourbaix diyagramında numaralandırılmış olası reaksiyonlar (Pourbaix 1974)

<i>Çözünmüş maddelerin göreceli stabilitesi alanlarının sınırları</i>
$\text{Cu}^{2+}_{(\text{suda})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})} \rightarrow \text{HCuO}_2^{-}_{(\text{suda})} + 3\text{H}^{+}_{(\text{suda})}$ $\text{Cu}^{2+}_{(\text{suda})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})} \rightarrow \text{CuO}_2^{2-}_{(\text{suda})} + 4\text{H}^{+}_{(\text{suda})}$ $\text{HCuO}_2^{-}_{(\text{suda})} \rightarrow \text{CuO}_2^{2-}_{(\text{suda})} + \text{H}^{+}_{(\text{suda})}$ $\text{Cu}^{+}_{(\text{suda})} \rightarrow \text{Cu}^{2+}_{(\text{suda})} + \text{e}^{-}$ $\text{Cu}^{+}_{(\text{suda})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})} \rightarrow \text{HCuO}_2^{-}_{(\text{suda})} + 3\text{H}^{+}_{(\text{suda})} + \text{e}^{-}$ $\text{Cu}^{+}_{(\text{suda})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})} \rightarrow \text{CuO}_2^{2-}_{(\text{suda})} + 4\text{H}^{+}_{(\text{suda})} + \text{e}^{-}$
<i>Çözünmüş maddelerin göreceli baskınlık alanlarının sınırları</i>
$\text{Cu}^{2+} / \text{HCuO}_2^{-}$ $\text{Cu}^{2+} / \text{CuO}_2^{2-}$ $\text{HCuO}_2^{-} / \text{CuO}_2^{2-}$ $\text{Cu}^{+} / \text{Cu}^{2+}$ $\text{Cu}^{+} / \text{HCuO}_2^{-}$ $\text{Cu}^{+} / \text{CuO}_2^{2-}$
<i>Bakır ve oksitlerinin göreceli stabilite alanlarının sınırları</i>
$2\text{Cu}_{(\text{k})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{s})} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}_{(\text{k})} + 2\text{H}^{+}_{(\text{suda})} + 2\text{e}^{-}$ $\text{Cu}_{(\text{k})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{s})} \rightarrow \text{CuO}_{(\text{k})} + 2\text{H}^{+}_{(\text{suda})} + 2\text{e}^{-}$ $\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{k})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{s})} \rightarrow 2\text{CuO}_{(\text{k})} + 2\text{H}^{+}_{(\text{suda})} + 2\text{e}^{-}$
<i>Katı maddelerin çözünürlüğü alanlarının sınırları</i>
$2\text{Cu}^{+}_{(\text{suda})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{s})} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}_{(\text{k})} + 2\text{H}^{+}_{(\text{suda})}$ $\text{Cu}^{2+}_{(\text{suda})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{s})} \rightarrow \text{CuO}_{(\text{k})} + 2\text{H}^{+}_{(\text{suda})}$ $\text{CuO}_{(\text{k})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{s})} \rightarrow \text{HCuO}_2^{-}_{(\text{suda})} + \text{H}^{+}_{(\text{suda})}$ $\text{CuO}_{(\text{k})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{s})} \rightarrow \text{CuO}_2^{2-}_{(\text{suda})} + 2\text{H}^{+}_{(\text{suda})}$ $\text{Cu}_{(\text{k})} \rightarrow \text{Cu}^{2+}_{(\text{suda})} + \text{e}^{-}$ $\text{Cu}_{(\text{k})} \rightarrow \text{Cu}^{2+}_{(\text{suda})} + 2\text{e}^{-}$ $\text{Cu}_{(\text{k})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})} \rightarrow \text{HCuO}_2^{-}_{(\text{suda})} + 3\text{H}^{+}_{(\text{suda})} + 2\text{e}^{-}$ $\text{Cu}_{(\text{k})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})} \rightarrow \text{CuO}_2^{2-}_{(\text{suda})} + 4\text{H}^{+}_{(\text{suda})} + 2\text{e}^{-}$ $\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{k})} + 3\text{H}^{+}_{(\text{suda})} \rightarrow \text{Cu}^{2+}_{(\text{suda})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{s})} + 2\text{e}^{-}$ $\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{k})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})} \rightarrow 2\text{HCuO}_2^{-}_{(\text{suda})} + 4\text{H}^{+}_{(\text{suda})} + 2\text{e}^{-}$ $\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{k})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})} \rightarrow 2\text{CuO}_2^{2-}_{(\text{suda})} + 6\text{H}^{+}_{(\text{suda})} + 2\text{e}^{-}$ $\text{Cu}^{+}_{(\text{suda})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{s})} \rightarrow \text{CuO}_{(\text{k})} + 2\text{H}^{+}_{(\text{suda})} + \text{e}^{-}$

M. Pourbaix'in çalışmaları, metallerin içinde bulundukları ortam koşullarına göre korozyon süreçlerini bir denge tepkimesi çerçevesinde açıklaması bakımından, olası sonuçları öngörebilmemize ya da gerçekleşen olayları anlamamıza ve açıklamamıza önemli katkılar sağlamıştır.

1.3.4. Korozyon Reaksiyonları

Korozyon reaksiyonlarının esas odak noktası (1.1) tepkimesinde verilen metallerin metalik hâlden iyonik hâle geçmesidir. Dolayısıyla sulu ortamlarda korozyon, bir nevi metalin çözünme reaksiyonu olarak da düşünülebilir. Metallerin iyonize olmaları, elektron kaybı ile gerçekleştiği için bu reaksiyonlar yükseltgenme ya da oksidasyon tepkimeleridir. Örneğin,



reaksiyonları birer korozyon (çözünme) olayını ifade eden tepkime denklemleridir. Korozyonu ifade eden oksidasyon olayının gerçekleşebilmesi için, bu olay sonucunda serbest kalan elektronun tükendiği bir reaksiyonun eş zamanlı olarak gerçekleşmesi gerekir ki bu reaksiyon da indirgenme (redüksiyon) reaksiyonu olarak adlandırılır. Korozyon olayının başlayabilmesi, her iki reaksiyonun eş zamanlı gerçekleşmesine bağlıdır. Dolayısıyla bu reaksiyonların her biri yarı hücre reaksiyonları olarak ifade edilir. Bu yarı hücre reaksiyonları korozyonun galvanik hücre davranışı göstermesi nedeniyle, oksidasyon reaksiyonunun gerçekleştiği bölge (veya nokta) anot, redüksiyon reaksiyonunun gerçekleştiği bölge (veya nokta) katot olarak adlandırılır.

Korozyonun sulu çözeltilerde gerçekleşmesi durumunda redüksiyon yarı reaksiyonu, Marcel Pourbaix'in çalışmalarında ulaştığı $E-pH$ ilişkisi göz önünde bulundurularak, ortamın asidik ya da bazik olmasına göre belirlenir. Asidik çözeltilerde gerçekleşen

redüksiyon reaksiyonu genellikle ortamda miktarca fazla olan hidrojen iyonlarının (H^+) indirgenmesine ve ürün olarak hidrojen gazı oluşmasına neden olur:



Ortamın bazik ya da nötr olması durumunda hidrojenin indirgenme reaksiyonu şöyledir:



Korozyon olayının gerçekleştiği ortamda çözünmüş oksijen bulunması durumunda, asidik ve bazik/nötr çözeltilerde oksijen indirgenme reaksiyonları sırasıyla aşağıdaki gibidir:



Pourbaix'in, korozyonun gerçekleşmesi için zorunlu olduğunu belirttiği termodinamik koşullar oluştuğunda, korozyon bir denge reaksiyonu olarak ele alınabilir. Bu durumda, korozyonun dengeye ulaştığı potansiyel, tersinir potansiyel (E_{ter}) olur. Reaksiyon standart koşullarda tam denge durumuna ulaştığında denge potansiyeli standart potansiyel (E^0) olarak kabul edilir. Korozyon denge reaksiyonunda ortam, standart koşullardan saparsa, denge koşulları değişeceğinden denge potansiyeli de standart potansiyelden sapar. Bu durumda tersinir potansiyel, (1.6) bağıntısında verilen Nernst eşitliği ile hesaplanacaktır.

1.4. Korozyon Türleri

Korozyon olayı, malzemenin türü, bulunduğu ortamın özellikleri, ikinci bir metalin varlığı gibi birçok faktöre bağlı olarak malzemelerde farklı şekillerde gerçekleşir. Korozyon olayı doğal bir süreç olduğu için, olayın ilerleyişi de genellikle rastlantısal ve düzensiz şekilde ilerler; bu nedenle kontrollü olarak yürümez. Bu nedenle korozyonun durdurulması ve alınacak önlemlerin belirlenmesi için öncelikle korozyon türünün doğru bir şekilde tanımlanması büyük önem arz etmektedir. Korozyon türleri, literatürde farklı bakış açıları, farklı kriterler veya değerlendirmelerde bulunan araştırmacılar tarafından çeşitli başlıklar

altında sınıflandırılmış ve/veya farklı isimlendirmelerle tanımlanmıştır. Buna rağmen, genel olarak korozyon türleri aynı olmakla beraber, en yaygın kabul gören bazı korozyon türleri şöyledir:

1.4.1. Genel Korozyon (Üniform/Homojen Korozyon)

Metal yüzeyinin tüm bölgelerinde yaklaşık olarak aynı hızda ve oranda meydana gelen korozyon türüdür. Bu korozyon türünde, metal yüzeyinde mikro düzeyde anot ve katot bölgeleri oluşturan yerel hücrelerin oluşması ile gerçekleşir. Genellikle gözle görülür bir düzensizlik göstermeyen bu tip korozyon, yüzeyin her noktasında homojen şekilde ilerler. Metal yüzeyinin homojen korozyona uğraması nedeniyle malzemenin genel olarak incelmesi ve mukavemet kaybı ile sonuçlanır (Zong vd., 2024; Nakhaie D. ve Asselin E., 2025).



Şekil 1.4. Genel Korozyona uğramış bir metal yüzey (URL-1, 2025)

1.4.2. Çukur Korozyonu

Metal yüzeyinde bir noktanın anot, etrafının ise geniş bir alanda katot olarak davranması, korozyonun belirli bir noktada oluşup yüzeyde derine doğru ilerlemesi sonucunda çukurların olduğu korozyon türüdür. Bu korozyon olayı genellikle metal malzemenin lokal olarak delinmesi ile sonuçlanır. Bu durum, korozyon olayının lokal gerçekleşmesine rağmen, sonuçları itibarıyla malzemenin tamamının işlevsiz hale gelmesine neden olur. Yaygın olarak görülen bu korozyon türü, kontrol edilmesi güç olması ve malzemede ani mekanik zayıflık oluşturması nedeniyle, tahribat etkisinin büyüklüğü açısından en tehlikeli korozyon türlerinden biri olarak kabul edilmektedir. Depolama tankları, ısı eşanjörleri ve

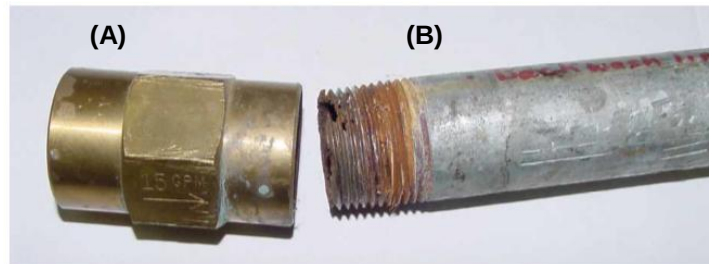
boru sistemleri gibi ekipmanlarda oldukça yaygın olarak görülmektedir (Sarker, 2025; Li vd., 2025).



Şekil 1.5. Çukur korozyonuna uğrayan metal yüzey (URL-2, 2025)

1.4.3. Galvanik Korozyon

Temas halinde olan farklı iki metalin elektrokimyasal potansiyel farkından kaynaklanan ve temas noktasında gerçekleşen korozyon türüdür. Temas halindeki metallere daha anodik karakterli olan metal korozyona uğrarken, daha asil (katodik) olan diğer metal korunmuş olur. Şekil 1.6.'da verilen A ve B metallerinden daha anodik olan B metali, temas noktasından başlayarak korozyona uğrarken, daha asil olan A metalinde herhangi bir değişim meydana gelmez. Bu korozyon türünden korunmak için farklı metallerin bir arada kullanılmasından kaçınılması, metallerin olabildiğince birbirine yakın elektrot potansiyellerine sahip olması veya metaller arasında çok iyi elektriksel yalıtım yapılması gerekmektedir (Dong vd., 2025).



Şekil 1.6. Pirinç bağlantı elemanı ve çelik su hattının teması sonucu oluşan galvanik korozyon (URL-2, 2025)

1.4.4. Seçimli Korozyon

Alaşım, doğaları gereği farklı metallerden oluşurlar. Alışımı oluşturan metallerin farklı elektrokimyasal potansiyellere sahip olması nedeniyle, daha aktif olan metalin korozif ortamda önce çözünmesi olasıdır. Bu nedenle, bu korozyon türü galvanik karakterli olmasına rağmen, tek bir metalin hedeflenerek çözünmesi nedeniyle seçimli (seçici) korozyon olarak adlandırılır. Bu korozyondan korunmak için ya alaşımın tamamının korozif ortamla ilişkisini kesecek şekilde etkili bir şekilde izole edilmesi ya da alaşım içeriğinin, tüm metallerin katodik davranış sergileyebileceği bir sistemde tasarlanması gerekmektedir (Newman, 2010).



Şekil 1.7. Seçimli korozyona uğramış pirinç valf (URL-2, 2025)

1.4.5. Aralık Korozyonu

Metal yüzeyinde bulunan kılcal yarı ve çiziklerin içerisinde, metal bileşenlerin birleşim noktalarında ve metal ile temas eden cisimlerin temas yüzeylerinde oluşan korozyon türüdür. Görünüşte çukur korozyonuna benzemekle birlikte, metal yüzeyinde oluşan bir çatlağın derinlere doğru ilerlemesine neden olan lokalize bir korozyon şeklidir. Bu korozyon türünde, daha çok nemin ulaşabildiği ancak sıvı sirkülasyonunun gerçekleşemediği dar ve kapalı alanlar etkilenir. Örneğin, conta ve rondelaların altında, contalar ile metal yüzey arasındaki boşluklarda, bindirme bağlantılarında üst üste binen metal yüzeyler arasındaki dar aralıklarda, cıvata ve perçin başlarının altındaki alanlarda nem, oksijen ve iyonlar hapsolabilir ve bu da aralık korozyonunun oluşumunu teşvik edebilir (Zong vd., 2024; Nakhaie D. ve Asselin E., 2025).



Şekil 1.8. Aralık korozyonuna uğramış metal boru (URL-2, 2025)

1.4.6. Gerilimli Korozyon

Gerilimli korozyon, metalde çekme gerilmesi altında oluşan stresin ve korozif bir ortamın birleşik etkisiyle meydana gelen bir korozyon türüdür. Bu durum, malzemedeki ani ve yıkıcı kırılmalara yol açabilecek çatlak oluşumu ile sonuçlanır. Gerilimli korozyon; metaller, alaşımlar ve hatta bazı seramikler ile polimerler dâhil olmak üzere çok çeşitli malzemeleri etkileyebilir.

- Gerilimli korozyonun oluşum mekanizmasını etkileyen üç temel faktör şunlardır:
- Metalin çekme gerilmesi altında olması,
- Çatlamayı teşvik eden belirli bir korozif ortamın varlığı,
- Malzemenin gerilimli korozyona duyarlılığıdır.

Gerilimli korozyon aynı zamanda çözelti derişimi, ortamın pH değeri ve sıcaklık gibi çevresel faktörlerden de etkilenir. Bu etkenler, çatlak oluşum hızını ve ilerlemesini doğrudan etkileyerek yapısal bütünlüğü tehdit edebilir (Zhang vd., 2025).



Şekil 1.9. Gerilim korozyon çatlakı oluşmuş metal malzeme (URL-2, 2025)

1.4.7. Erozyon Korozyonu

Erozyon korozyonu, mekanik aşınma (erozyon) ile kimyasal korozyonun birleşik etkisinden kaynaklanan bir korozyon türüdür. Bu tür korozyon, genellikle yüksek hızlı sıvı akışına maruz kalan metal yüzeylerde meydana gelir. Akışkanın yüksek hızı, metal yüzeyinde mekanik aşınmaya neden olur ve koruyucu film veya kaplamaların aşınarak uzaklaşmasına yol açar. Bu da, metal yüzeyinin korozif etkenlere doğrudan maruz kalmasına neden olur. Bu süreç döngüsel olarak devam ettiğinden, korozyonun ilerlemesi hızlanır ve metalin bozulma süreci ciddi şekilde artar. Sonuç olarak, metal yüzeydeki korozyon hızları artar ve malzeme yapısal bütünlüğünü kısa sürede kaybedebilir. Bu korozyon türünde, metal malzemenin mikro yapısı, sistem tasarımı, sıvının akış hızı ve sıvı içerisinde bulunan klorür iyonları ve asidik bileşikler gibi faktörler korozyon hızını belirlemede önemli rol oynar. Boru hatları, ısı eşanjörleri ve pompa pervaneleri, erozyon korozyonuna sıkça maruz kalan sistem bileşenleridir (Guo vd., 2025).



Şekil 1.10 Erozyon korozyonuna uğramış metal boru kesiti (URL-2, 2025)

1.4.8. Mikrobiyolojik Korozyon

Mikrobiyolojik korozyon (biyolojik korozyon veya biyokorozyon olarak da bilinir), bakteri, alg veya mantar gibi mikroorganizmaların metal yüzeylerle etkileşime girmesi ya da mevcut korozyon süreçlerinin hızını artırmasıyla oluşan bir korozyon türüdür (Xu, 2023).

Bu türde, mikroorganizmalar metal yüzeylere tutunarak, mikroorganizmaları koruyan ve yerel bir mikroçevre oluşturan sümüksü bir tabaka (biyofilm) meydana getirir. Oluşan bu biyofilm içinde, farklı oksijen konsantrasyonlarına sahip hücreler gelişebilir ve bu da

korozyona neden olan elektrokimyasal reaksiyonları tetikleyebilir. Bazı bakteriler, doğrudan metale zarar veren organik asitler, hidrojen sülfid (H_2S) veya diğer korozif yan ürünleri üreterek korozyon sürecini şiddetlendirebilir. Mikrobiyolojik korozyon, özellikle altyapı sistemleri ve endüstriyel ekipmanlar için ciddi bir tehdit oluşturur; çünkü bu tür korozyon genellikle önceden tahmin edilemeyen hasarlara ve yüksek bakım-onarım maliyetlerine yol açar (Arslan ve Akçadoğan, 2014; Khoshnaw ve Gubner, 2020).



Şekil 1.11. Kalorifer kazanlarında kullanılan çelik borularda sülfat indirgeyen bakterilerden kaynaklanan mikrobiyolojik korozyon (Arslan ve Akçadoğan, 2014)

Literatürde, korozyon oluşum süreci, korozif ortamın özellikleri ve korozyona etki eden farklı çevresel ve yapısal koşullara bağlı olarak; sürtünme korozyonu, hidrojen korozyonu, örgü arası korozyon, yorulma korozyonu ve kaçak akım korozyonu gibi çeşitli alt türler altında korozyon sınıflandırmaları yapılmaktadır.

1.5. Korozyon Önleme Yöntemleri

Metallerin; malzeme yapısı, çevresel koşullar, sıcaklık, çözelti derişimi ile kimyasal ve fiziksel etkileşimler gibi faktörlere maruz kalarak aşınması, korozyon olarak tanımlanır. Kısaca, metal veya alaşım esaslı malzemelerin aşınarak bozulması olarak tanımlanabilen korozyon; sonuçları itibariyle malzemenin kullanılamaz hale gelmesine, hammadde ihtiyacının artmasına, iş gücü ve ekonomik kayıplara, güvenlik ve sağlık risklerine yol açarak birçok sorunla başa çıkılmasını gerektirir. Buna karşın, kimyasal bir süreç olan korozyon, doğası gereği tamamen durdurulamaz. Bu nedenle, korozyon tamamen engellenemese de, korozyon hızının azaltılması yoluyla meydana gelebilecek etkilerin ve

zararların minimuma indirilmesi amacıyla çeşitli yöntem ve teknikler geliştirilmiştir. Korozyonun doğrudan veya dolaylı zararlarını azaltmayı hedefleyen başlıca önlemler şunlardır (Olsson, 2018; Zehra, 2022):

1.5.1. Malzeme Seçimi

Mutfak gereçleri, tıbbi cihazlar, inşaat malzemeleri, kimyasal işleme ekipmanları, sıhhi tesisat sistemleri, elektriksel bileşenler ile petrol, gaz, havacılık, otomotiv ve denizcilik endüstrileri gibi birçok alanda, korozyonun neden olacağı zararları ve kayıpları önlemek amacıyla, nem, kimyasallar ve atmosferik koşullar gibi çevresel etkenlere dayanıklı malzemeler kullanılmakta ve bu doğrultuda ürünler özel olarak tasarlanmaktadır. Metaller; krom, titanyum, alüminyum, nikel, bakır, molibden, magnezyum ve silikon gibi alaşım elementleri eklenerek korozyona karşı dirençli malzemeler elde edilebilir (Zehra, 2022).

1.5.2. Çevresel Koruma

Metallerin çevresel koşullar altında maruz kaldığı kimyasal ve/veya elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu oluşan malzeme kaybı, genel olarak korozyon olarak tanımlanır. Bu süreç, özellikle metallerin ortamla doğrudan temas eden yüzeylerinde gerçekleşen indirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarının bir sonucudur (Revie ve Uhlig, 2021). Dolayısıyla, metal yüzeyinin çevreyle temasının azaltılması veya bu temasın kimyasal olarak pasifleştirilmesi, korozyonun önlenmesinde temel stratejilerden biridir.

Asidik ortamlar, özellikle proton (H^+) aktivitesinin yüksek olduğu çözeltiler, metallerle karşı oldukça agresif bir korozyon ortamı oluşturur. Bu tür ortamlarda, alkali ajanlar (örneğin sodyum hidroksit - NaOH, potasyum hidroksit - KOH veya amonyak - NH_3) ilave edilerek pH değeri nötr veya bazik aralığa yükseltilebilir ve böylece asidik türlerin korozif etkisi azaltılabilir (Jones, 1996). Bu yolla, metal yüzeyinde hidrojen iyonlarının indirgenme hızı düşürülerek, anot-katot reaksiyonları dengeye getirilmiş olur.

Oksijenin suda çözülmüş formu, elektrokimyasal hücre oluşumunu teşvik ederek korozyon hızını artırır. Bu nedenle, çözülmüş oksijenin ortamdan uzaklaştırılması

önemlidir. İnert gazların (örneğin azot veya argon) ortama verilmesi ya da sistemin vakum altında tutulması, oksijenin uzaklaştırılmasında etkili fiziksel yöntemlerdir (Chiniforoush vd., 2025). Alternatif olarak, oksijenle reaksiyona girerek onu indirgen forma dönüştüren sodyum sülfid, hidrazin, karbohidrazit, dietil-hidroksilamin, eritorbik asit (askorbik asidin bir izomeri), hidrokinon ve 2-bütanon oksim (metil-etil-ketoksim) gibi kimyasal reaktifler de oksijen giderimi amacıyla kullanılabilir (Rashid ve Khadom, 2020; Sipilä, 2024).

Yüksek iyon konsantrasyonuna sahip tuzlu ortamlarda, katyonik (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) ve anyonik (Cl^- , SO_4^{2-}) iyonları seçici olarak uzaklaştırma kapasitesine sahip iyon değiştirici reçineler, özellikle ters osmoz öncesi ön arıtma işlemlerinde ve endüstriyel proses sularının koşullandırılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Gözenekli yapıları ve yüksek iyon değişim kapasiteleri nedeniyle, zeolit esaslı materyaller, özellikle ağır metallerin ve tuzların ortamdan uzaklaştırılmasında etkin rol oynar (Gebreyessus, 2019). Ayrıca, ters osmoz gibi membran teknolojileri ile tuzların sistemden etkili bir şekilde uzaklaştırılması mümkündür. Bu yöntemler, özellikle deniz suyu gibi yüksek iletkenlik gösteren ortamlarda korozyon riskini azaltmak açısından önemlidir (Le ve Nunes, 2016).

Havadaki nem, hem elektrolit filminin oluşumunu kolaylaştırması hem de metal yüzeyinde oksijen difüzyonunu artırması nedeniyle korozyon üzerinde katalitik bir etki oluşturur. Bu nedenle, silika jel veya kalsiyum klorür gibi nem tutucu maddelerle bağıl nemin azaltılması ya da ortam sıcaklığının kontrollü olarak artırılarak yoğunlaşma noktasının altına düşürülmesi, koruyucu atmosfer koşullarının sağlanmasında etkili olur. Bu yöntemle, bağıl nem düşürülerek korozyon hücresinin oluşumu engellenebilir (Le ve Nunes, 2016; Gebreyessus, 2019; Sipilä, 2024).

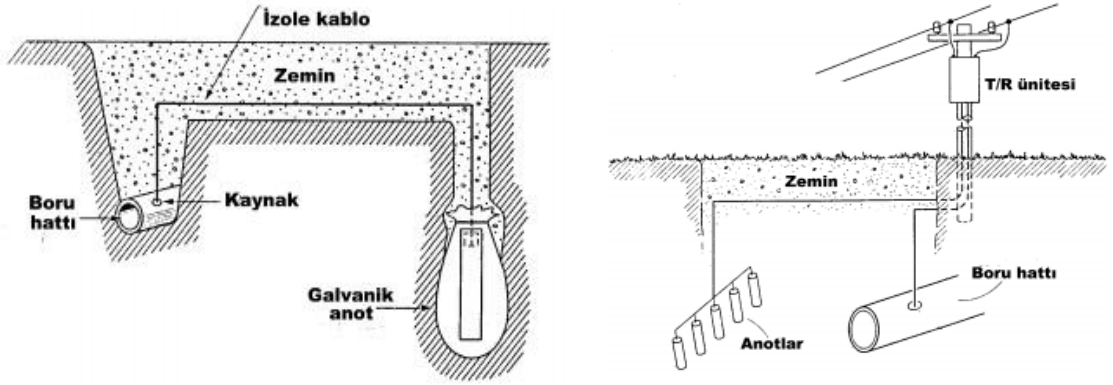
Sonuç olarak, metalik yapıların çevresel etkenlere karşı korunmasında, ortam parametrelerinin dikkatle izlenmesi ve kontrol edilmesi kritik öneme sahiptir. pH, çözünmüş oksijen düzeyi, iyonik bileşim ve bağıl nem gibi değişkenlerin sistematik bir yaklaşımla yönetilmesi, korozyonun önlenmesinde yüksek verimlilik sağlayabilir. Bu süreçte, fiziksel ve kimyasal yöntemlerin birlikte uygulanması, çok katmanlı bir koruma stratejisinin temelini oluşturur.

1.5.3. Koruyucu Kaplamalar

Metallerin yüzeyinin, çevresel koşullarla kimyasal etkileşimini engelleyecek bir bariyer oluşturarak farklı malzemelerle kaplanması esasına dayanan uygulamalardır. Boyalar, vernikler, epoksi, poliüretan, polivinil klorür (PVC), polietilen gibi polimer esaslı kaplamalar ya da galvanizleme, nikel kaplama, krom kaplama ve kalaylama gibi metalik kaplama yöntemleri kullanılarak metallerin korozyondan korunması amaçlanır. Kaplama malzemelerinin korozyon ve aşınma direnci, ortam sıcaklığı, sürtünme etkisi, nem oranı gibi çeşitli çevresel faktörlerden etkilenebilir (Wang vd., 2021; Cui vd., 2025).

1.5.4 Katodik Koruma

Katodik koruma, metallerin, kendilerinden daha aktif bir metal aracılığıyla korozyondan korunması esasına dayanan bir yöntemdir. Bu yöntemde, korozif bir ortamda korunması gereken metal, daha aktif bir metalin “kurban anot” olarak kullanılmasıyla elektrokimyasal hücrenin katodu haline getirilir ve böylece korozyondan korunur. Kurban anot olarak genellikle çinko (Zn), magnezyum (Mg) veya alüminyum (Al) gibi aktif metaller tercih edilir. Bu yöntem aynı zamanda galvanik katodik koruma da denir. Petrol sondaj kuleleri, boru hatları, depolama tankları ve gemi gövdeleri gibi büyük metal yapıların korunmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Galvanik korumanın yetersiz kaldığı geniş yüzeyli yapılarda ise dış akım kaynaklı katodik koruma yöntemi tercih edilir. Bu teknikte, metal yüzeye sabit bir elektron akışı sağlamak için harici bir güç kaynağı (genellikle doğru akım - DC) kullanılır. Böylece, metal yüzeyindeki indirgenme-yükseltgenme reaksiyonları kontrol altına alınarak korozyon engellenir. Elektron akımı, genellikle platin, titanyum veya karışık metal oksitler (MMO) gibi inert anot malzemeleri kullanılarak korunan yapıya aktarılır (Pedferri, 2018; Mobin ve Zehra, 2023; Popov, 2025b).



Şekil 1.12 Katodik koruma yapılan bir galvanik anot bağı ve dış akım kaynaklı sistemlerin şematik gösterimi (URL-3, 2025)

1.5.5. Anodik Koruma

Metalin anodik bir potansiyele getirilerek korunmasıdır. Anodik korumada, metalin korozyon potansiyelinden daha anodik bir potansiyelde tutulmasıyla korozyonun yavaşlatılması amaçlanır. Bu yöntemde iki farklı uygulama bulunmaktadır. Birincisinde, bir potansiyostat kullanılarak metale sürekli potansiyel uygulanır. Böylece metal, daima anodik potansiyelde tutularak korozyon reaksiyonlarının gerçekleşmesi önlenir. İkinci yöntemde ise, anodik inhibitör kullanılarak metal yüzeyinde koruyucu bir oksit tabakası oluşturulması sağlanır. Bu yöntemde kullanılan inhibitörler, metalin çözünmesini katalizleyerek yüzeyde pasif koruma sağlayan oksit tabakasının oluşumunu kolaylaştırır. Bu inhibitörler, aynı zamanda oksit tabakasında meydana gelebilecek bozulmaların yeni oksit tabakalarıyla onarılmasını sağlar (Edeleanu, 1960; Zhong, 2006; Riggs, 2012; Pedferri, 2018).

1.5.6. İnhibitörler

İnhibitör, genel anlamda reaksiyonları engelleyici maddeler olarak tanımlanır. Kimyasal olaylarda ise, reaksiyonun yavaşlamasını veya tamamen durmasını sağlayan maddelerdir. Korozyon reaksiyonu, daha önce açıklandığı üzere etkileri ve sonuçları itibarıyla istenmeyen bir süreçtir. İnhibitörler, bu reaksiyonların yavaşlatılmasını sağlayarak metallerin kullanım ömrünü uzatır ve korozyonun yol açabileceği olumsuz etkileri en aza indirir. Petrol ve gaz endüstrisi, su arıtma tesisleri, otomotiv ve havacılık sanayii gibi birçok

alandaki inhibitörler, metal yüzeylerin korunmasında kritik bir rol oynar. İnhibitörler, korozif ortam ile metal arasındaki teması keserek veya ortamdaki korozif maddeleri etkisiz hâle getirerek işlev görür. Bu maddeler, metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan elektriksel alan etkisiyle metal yüzeyine adsorplanır. Adsorplanan moleküller, metal yüzeyinde moleküler bir film tabakası oluşturur. Bu film, çözeltideki korozif iyon veya moleküller ile metal yüzeyi arasında bir bariyer görevi görür. Böylece, korozif iyon ya da moleküllerin metal yüzeyine ulaşması engellenerek korozyon yavaşlatılmış olur.

İnhibitörlerin bir diğer etkisi, korozif ortamlardaki maddelerle reaksiyona girerek bu maddeleri pasifleştirmesi veya ortamdan uzaklaştırmasıdır. Korozyon inhibitörlerinin etkileri, kullanılan inhibitörün türüne ve metal yüzeyi ile olan etkileşimine bağlıdır. İnhibitörler genellikle anodik, katodik ve karma olmak üzere üç ana grupta sınıflandırılır:

- Anodik inhibitörler, metalin anodik çözünme tepkimesini yavaşlatarak korozyonu engeller.
- Katodik inhibitörler ise metal yüzeyinde oksijenin indirgenmesini yavaşlatarak korozyon hızını düşürür.
- Karma inhibitörler, hem anodik hem de katodik tepkimeleri birlikte yavaşlatarak koruma sağlar (Kadhim, 2021; Pathirana, 2025; Kahkesh, 2025).

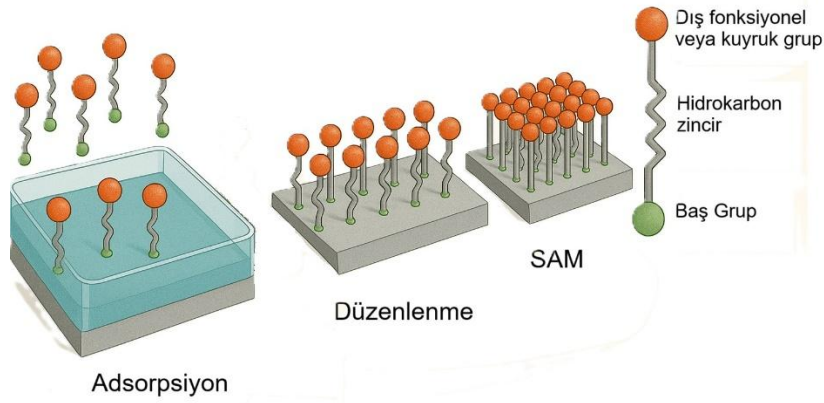
1.5.7. Kendi Kendine Biriken Tek Tabakalı Filmler (Self-assembled Monolayers)

Kendi kendine biriken tek tabakalı filmler (SAM), son birkaç on yılda yüzey bilimleri, nanoteknoloji ve malzeme mühendisliği alanlarında önemli bir araştırma konusu haline gelmiştir. SAM'lar, moleküllerin belirli bir yüzeyde kendiliğinden organize olarak oluşturduğu tek katmanlı film yapılarıdır (Solmaz vd., 2024). Bu moleküler düzeydeki ince filmler, organik bileşiklerin metal yüzeylerde düzenli bir şekilde kendiliğinden organize olmasıyla oluşur ve genellikle 1–3 nanometre kalınlığında ultra ince kaplamalar meydana getirir. Bu yapıların bilimsel açıdan en dikkat çekici özelliği, yüzey kimyasının atomik düzeyde kontrol edilebilmesine olanak tanımlar. Özellikle son yıllarda kaydedilen ilerlemeler, SAM'ların mikroelektronikten biyomedikal mühendisliğe kadar geniş bir uygulama yelpazesinde kullanılmasını mümkün kılmıştır (Salcı ve Solmaz, 2018).

SAM'ların keşfi 1980'li yılların başlarına dayanır; ilk olarak Nuzzo ve Allara (1983), altın yüzeylere organik moleküllerin adsorpsiyonunu incelerken SAM kavramını kullanmışlardır. Bu çalışmalar, alkiltioller gibi moleküllerin altın yüzeylerde yüksek derecede düzenli dizilimlerle tek tabakalı yapılar oluşturabileceğini ortaya koymuştur. Bu gelişme, yüzey bilimleri ve nanomalzeme araştırmalarında önemli bir dönüm noktası olmuştur. Söz konusu buluş; yüzey modifikasyonu, biyosensörler, kataliz, moleküler elektronik ve biyomedikal cihazlar gibi çok çeşitli alanlarda devrim niteliğinde uygulamalara öncülük etmiştir (Nuzzo ve Allara, 1983; Srisombat vd., 2011).

Organik moleküller, baş grubu olarak yüzeyle güçlü etkileşimde bulunan bir yapı ve kuyruk grubu olarak moleküller arası etkileşimleri sağlayan bir yapı içerir. Moleküllerin bu özelliği, yüzey özelliklerinin hassas şekilde modifiye edilmesine olanak tanır ve çeşitli uygulama alanları için önemli bir potansiyel sunar (Srisombat vd., 2011). SAM'ların üretim süreci, genellikle moleküllerin yüzeye adsorpsiyonuyla başlar. Bu süreçte moleküller, hem birbirleriyle hem de yüzeyle etkileşime girerek düzenli bir yapı oluşturur. Bu özellik, SAM'ları son derece verimli ve düşük maliyetli yüzey modifikasyon teknikleri arasında öne çıkarır (Dursun ve Solmaz, 2024).

SAM'ların oluşum mekanizması temelde üç aşamalı bir süreç izler. İlk aşamada, organik moleküller milisaniyeler mertebesinde metal yüzeye fiziksel olarak adsorbe olur. Örneğin, alkanetiyol molekülleri sülfür-hidril (-SH) grupları aracılığıyla altın yüzeylere güçlü şekilde bağlanır. İkinci aşamada, adsorbe olan moleküller saatler süren bir süreç boyunca Van der Waals etkileşimleriyle düzenli biçimde paketlenir. Bu süreçte, molekül zincirleri arasındaki hidrofobik etkileşimler kritik rol oynar. Son aşamada ise film yapısı kristal benzeri bir düzenlilik kazanarak termodinamik dengeye ulaşır (Salcı, 2019).



Şekil 1.13. SAM oluşum aşamaları

SAM'ların sentez sürecinde dikkat edilmesi gereken birçok kritik parametre bulunmaktadır. Substrat seçimi ve yüzey hazırlığı, bu parametrelerin başında gelir. Altın (111) yüzeyleri, SAM oluşumu için en yaygın kullanılan substratlardır ve vakaların yaklaşık %85'inde tercih edilmektedir. Yüzey pürüzlülüğünün 1 nanometrenin altında olması ve UV-ozon ya da plazma temizleme işlemlerinin uygulanması gereklidir. Çözücü seçimi de SAM oluşumunu önemli ölçüde etkiler. Etanol, orta derecede adsorpsiyon hızı ve yüksek film düzenliliği sağladığı için sıklıkla kullanılırken; hekzan, daha hızlı adsorpsiyon sağlar ancak film düzenliliği daha düşüktür. Toluene ise hem adsorpsiyon hızı hem de film düzenliliği açısından en düşük performansı gösterir. Sıcaklık kontrolü de sentez sürecinin önemli bir parçasıdır. 25–50°C arası, optimal sıcaklık aralığı olarak kabul edilir ve her 10°C'lik sıcaklık artışı, adsorpsiyon hızını yaklaşık iki katına çıkarır (Ulman, 1996).

SAM'ların karakterizasyonu için çeşitli ileri analitik yöntemler kullanılmaktadır. Spektroskopik yöntemler arasında, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) moleküler orientasyon analizi için, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) kimyasal kompozisyon tayini için, Raman spektroskopisi ise moleküler paketlenme derecesinin belirlenmesi için kullanılır. Mikroskopik tekniklerden, atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) yüzey morfolojisini incelemek için önemli bilgiler sağlar ve genellikle kök ortalama kare (RMS) pürüzlülük değerinin 0,5 nanometrenin altında olması istenir. Taramalı tünelleme mikroskopisi (SEM) ise atomik çözünürlükte görüntüleme yeteneğiyle benzersiz bilgiler

sunar. Elektrokimyasal analiz yöntemleri arasında, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve döngüsel voltametri (CV) öne çıkar. Özellikle döngüsel voltametri ile SAM'larn kapanma oranları ölçülebilir ve %95'in üzerindeki değerler, yüksek kaliteli film oluşumunu gösterir. SAM'ın bozulması (desorpsiyon veya yapısal değişim), elektrot yüzeyinin iletkenliğini artırarak akımda değişime neden olur. Bu nedenle, SAM'ların kararlılığı, sabit bir potansiyel uygulayarak zamanla akım değişiminin izlenmesine dayanan kronoamperometri (CA) yöntemiyle belirlenebilir.

SAM'ların endüstriyel uygulamaları son yıllarda önemli ölçüde artış göstermiştir. Elektronik endüstrisinde, mikroeletromekanik sistem (MEMS) cihazlarında sürtünmeyi azaltıcı kaplama olarak ve yarıiletkenlerde dielektrik tabaka olarak kullanılmaktadır (Li vd., 2024). Biyomedikal alanda ise, biyosensörlerde antikör immobilizasyonu ve dental implantlarda bakteri direncini artırmak amacıyla yaygın şekilde uygulanmaktadır (Felisardo vd., 2020; Mehta vd., 2022). Korozyon önleme uygulamalarında, SAM'lar özellikle çelik yüzeylerde %99'a varan korozyon inhibisyonu sağlayabilir ve deniz suyu gibi agresif ortamlarda uzun vadeli koruma sunabilir (Mehta vd., 2022).

SAM teknolojisindeki güncel araştırmalar, çeşitli yenilikçi alanlara odaklanmaktadır. Dinamik SAM sistemleri, pH veya sıcaklık gibi çevresel faktörlere duyarlı akıllı kaplamalar geliştirmeyi amaçlamaktadır. Fotokromik moleküllerin kullanımıyla, ışıkla kontrol edilebilen SAM'lar üzerinde yoğun çalışmalar yürütülmektedir (Zhou vd., 2025). Hibrit nanokompozitler alanında, grafen-SAM hibrit yapılar ve metal-organik çerçeveler (MOF'ler) ile entegre sistemler öne çıkan araştırma konularıdır (Wang vd., 2012). Yüksek verimli sentez yöntemleri arasında, mikroakışkan çiplerde kontrollü büyütme ve plazma destekli SAM polimerizasyonu gibi yenilikçi yaklaşımlar geliştirilmektedir (Conato ve Jacobson, 2013).

SAM'ların yaygın kullanımını sınırlayan bazı teknolojik zorluklar bulunmaktadır. Termal kararlılık, bu zorlukların başında gelir. Geleneksel alkanetiyol bazlı SAM'lar, 150°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda bozunma eğilimi gösterir (Carbonell, 2004). Bu soruna çözüm olarak, aromatik halkalı tiyoller kullanılmaktadır. Mekanik dayanım da önemli bir sınırlamadır; nanoscratch testlerinde, 50 milinewton'un altındaki kuvvetlerde hasar görebilirler. Çapraz bağlı polimerik SAM'lar, bu sorunu aşmak için geliştirilen

çözümlerden biridir. Üretim ölçeklenebilirliği de, endüstriyel uygulamalar önündeki önemli engellerden biridir. Roll-to-roll kaplama sistemleri ve vakum fazı depozisyon teknikleri, bu sorunu aşmaya yönelik geliştirilen yöntemler arasındadır.

Kendiliğinden organize olan bu tek tabakalı filmler (SAM), son yıllarda nanomalzeme araştırmalarının odak noktalarından biri haline gelmiştir. Yapılan çalışmalar, bu moleküler yapıların enerji depolama sistemlerinden biyomedikal uygulamalara kadar geniş bir kullanım alanı sunduğunu göstermektedir. Özellikle altın yüzeylerde oluşturulan tiyol bazlı SAM'lar, yüzey plazmon rezonans (SPR) özellikleri nedeniyle biyosensör teknolojisinde devrim yaratmıştır (Yuan vd., 2007; Šípová-Jungová vd., 2021).

1.6. Korozyon Hızı ve İnhibisyon Verimi Belirleme Yöntemleri

Günümüzde, korozyonun izlenmesi amacıyla çeşitli analitik yöntemlerden yararlanılmaktadır. Korozi ortamlarda metallerin aşınma hızını belirlemek için farklı elektrokimyasal ve spektroskopik teknikler geliştirilmiştir. Bu yöntemler arasında; kütle azalımı ölçümleri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), lineer polarizasyon direnci (LPR), potansiyodinamik polarizasyon, taramalı elektrokimyasal mikroskopi (SECM) ve taramalı titreşimli elektrot tekniği (SVET) yer almaktadır (Schmitzhaus vd., 2022; Lin vd., 2025). Ayrıca, modern teknolojik ilerlemeler sayesinde, metal yüzeylerinin detaylı analizleri gerçekleştirilerek korozyonun şiddeti, inhibitörlerin etki mekanizması ve yüzey etkileşimleri hakkında önemli veriler elde edilebilmektedir. Bu kapsamda; taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), Auger elektron spektroskopisi (AES), Raman spektroskopisi ve Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi (FTIR) gibi yöntemler yaygın olarak kullanılmaktadır (Sharma vd., 2023; Han vd., 2023).

1.6.1. Kütle Kaybı (Gravimetrik) Ölçümü

Korozyon hızının ölçümünde en temel ve uygulanabilir yaklaşımlardan biri, malzeme kütlesindeki değişime dayanan kütle kaybı yöntemidir. Bunun yanı sıra, elektrokimyasal karakterizasyon teknikleri de korozyon araştırmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Verma, 2022).

Korozyon sürecinde, metalik malzemelerin yüzeyinde meydana gelen kimyasal ve fiziksel değişimler; malzemenin elektriksel iletkenliği, mekanik dayanımı ve yüzey morfolojisi üzerinde önemli etkiler oluşturur. Kütle kaybı yönteminde, korozif ortamda belirli bir süre bekletilen numune çıkarıldıktan sonra, yüzeyindeki korozyon ürünleri mekanik veya kimyasal yollarla uzaklaştırılır. Ardından, numunenin başlangıç ve son kütleleri karşılaştırılarak korozyon miktarı belirlenir (Revie ve Uhlig, 2021).

Bu yöntemle elde edilen veriler, Faraday'ın elektrokimyasal yasaları doğrultusunda analiz edilebilir. Korozyon akım yoğunluğu (i_{kor}), aşağıdaki temel formül yardımıyla hesaplanabilir:

$$i_{kor} = \frac{(m_0 - m_t) \times n \times F}{A \times t \times M} \quad (1.14)$$

Bu formülde, m_0 ve m_t sırasıyla başlangıç ve son kütle değerlerini; n , iyon değişim sayısı; F , Faraday sabiti (96,485 C/mol); A : Korozyona maruz kalan yüzey alanı; t , korozyon süresi; M , metalin molar kütlesini ifade eder.

1.6.2. Elektrokimyasal Korozyon Hızı Belirleme Yöntemleri

Korozyon sürecinde, metal yüzeyinde anodik ve katodik bölgeler arasında bir akım oluşur. Bu akımın elektrokimyasal tekniklerle ölçülmesi, korozyon hızının kantitatif olarak değerlendirilmesine olanak tanır (Revie & Uhlig, 2021). Elektrokimyasal yöntemlerde, korozyon reaksiyonlarını yöneten akım veya potansiyel parametrelerinden biri kontrol edilirken, diğerkindeki değişimler analiz edilir. Korozyon sürecinde metal yüzeyinde gelişen anodik ve katodik reaksiyonlar arasında oluşan galvanik akım, bu yöntemlerle ölçülerek korozyon hızının kantitatif analizi yapılabilir (Xia vd., 2022).

Potansiyostatik yöntemde, belirli bir akım değeri farklı tarama hızlarıyla uygulanır ve sistemin potansiyel tepkisi izlenir. Tersine, kronoamperometrik (CA) yöntemde, sabit bir potansiyel altında akımda meydana gelen değişimler incelenir. Bu teknik, elektrot yüzeyindeki korozyon kinetiğinin zamanla nasıl değiştiğini karakterize etmek amacıyla yaygın olarak kullanılır (Bard vd., 2022).

Potansiyodinamik yöntemde, potansiyel belirli bir hızda değiştirilir ve buna karşılık gelen akım değerleri kaydedilir. Elde edilen akım-potansiyel eğrisi, korozyon mekanizmasının anlaşılmasında kritik bilgiler sağlar (Xia vd., 2022). Bu teknik, korozyon mekanizmasının çözülmesinde ve pasifleşme davranışının incelenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle, Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile korozyon potansiyeli (E_{kor}) ve korozyon akım yoğunluğu (i_{kor}) belirlenebilir. Bu yöntemde, polarizasyon eğrisinin Tafel bölgelerine lineer ekstrapolasyon uygulanarak korozyon hızı hesaplanır.

Bunun yanında, lineer polarizasyon direnci (LPR) tekniği, düşük polarizasyon aralığında (genellikle ± 10 mV) akım-potansiyel ilişkisinin doğrusal davranışına dayanır. Korozyon potansiyeli civarında küçük bir polarizasyon uygulanarak, polarizasyon direnci (R_p) ölçülür ve Stern-Geary denklemi kullanılarak korozyon hızı tayin edilir (Stern & Geary, 1957). Bu yöntem, korozyon hızının hızlı ve tahribatsız ölçümü için avantaj sağlar (Roberge ve Eng., 2008).

Hangi tekniğin kullanılacağı, çalışmanın amacına ve malzemenin elektrokimyasal özelliklerine bağlıdır. Tafel analizi, yüksek doğruluk gerektiren durumlarda tercih edilirken, LPR yöntemi hızlı tarama için uygundur. Her iki yöntem de endüstriyel korozyon izleme sistemlerinde ve laboratuvar araştırmalarında yaygın şekilde kullanılmaktadır.

1.6.2.1. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS)

Endüstriyel uygulamalarda, metalik malzemelerin korozyon hızının tespit edilmesi sürecinde, yüzey özelliklerinin ölçüm tekniğinden etkilenmemesi kritik bir gerekliliktir. Geleneksel yöntemlerin zaman alıcı olması nedeniyle, pratik çözümler sunan elektrokimyasal teknikler endüstride yaygın olarak tercih edilmektedir. Bu bağlamda, polarizasyon direnci yöntemi gibi hızlı sonuç veren teknikler kullanılsa da, bu yöntemlerin metal yüzeyinin doğal yapısını kısmen değiştirebildiği bilinmektedir (Bard vd., 2022). Metal yüzeyinde adsorbe olan moleküller ve iyonlar, elektriksel alan oluşturarak yüzeyin elektrokimyasal davranışını etkileyebilir. Bu nedenle, daha güvenilir ve hızlı ölçüm sağlayan alternatif tekniklerin geliştirilmesi önemini korumaktadır.

Son yıllarda, elektrokimyasal impedans spektroskopisi, faradaik yük transferinin ihmal edilebilir düzeyde olduğu durumlarda bile yüksek hassasiyetle ölçüm yapabilmesi nedeniyle öne çıkmıştır (Salcı, 2019). Bu teknik, özellikle yüksek dirençli ortamlarda dahi etkili sonuçlar verebilmesiyle geleneksel yöntemlere kıyasla önemli bir avantaj sunmaktadır. Tekniğin temel prensibi, metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan elektriksel çift tabakanın impedansının analizine dayanır. Uygulamada, belirli frekans aralıklarında düşük genlikli bir AC sinyali elektrot yüzeyine uygulanarak sistemin dinamik yanıtı ölçülür (Lasia, 2014). Elde edilen polarizasyon direnci (R_p), metal-çözelti ara yüzeyindeki toplam direnci temsil eder ve şu bileşenlerden oluşur:

Yük transfer direnci (R_t) : Faradaik reaksiyonların gerçekleştiği bölgedeki direnç
Çift tabaka kapasitansı (R_c) : Elektrot yüzeyinde oluşan iyonik tabakanın kapasitif etkisi
Dış birikim direnci (R_a) : Yüzeydeki pasif tabaka veya tortuların neden olduğu direnç
Difüzyonel direnç (R_d) : Çözelti içindeki iyonların difüzyonundan kaynaklanan direnç, (Orazem ve Tribollet, 2017).

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), uygulama kolaylığı ve yüksek verimliliği nedeniyle son yıllarda giderek daha fazla kullanılmaktadır (Solmaz vd., 2024). Laboratuvar ortamlarında, korozyon kinetiğinin belirlenmesi ve koruyucu kaplamaların performans analizlerinde yaygın olarak tercih edilen yöntemlerden biridir (Bard vd., 2022).

1.6.2.2. Tafel Ekstrapolasyonu Yöntemi ile Korozyon Potansiyelinin Belirlenmesi

Tafel ekstrapolasyon yöntemi, korozyon hızının belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan elektrokimyasal bir tekniktir. Bu yöntemde, yarı-logaritmik ölçekte çizilen akım-potansiyel eğrisinde, korozyon potansiyeli (E_{kor}) civarında görülen lineer bölgeler (Tafel bölgeleri) analiz edilir. Tafel analizinin temel prensibi, anodik ve katodik polarizasyon eğrilerinin lineer kısımlarının ekstrapole edilerek kesiştirilmesine dayanır. Bu kesişim noktası, sistemin korozyon akım yoğunluğunu (i_{kor}) verir. Doğru sonuçlar elde edebilmek için, polarizasyonun E_{kor} 'den en az ± 50 mV öteye uygulanması ve akım değerlerinde 10 katlık bir değişim gözlenmesi gereklidir. Bu teknik, özellikle aktivasyon kontrollü reaksiyonlarda başarılı sonuçlar verir. Aktivasyon kontrollü sistemlerde, elektron transferi hız belirleyici basamaktır ve net Tafel eğimleri gözlenir. Difüzyon kontrollü sistemlerde

ise katodik sınır akımı belirleyici olur ve Tafel ekstrapolasyonu geçersiz hâle gelir. Pasif sistemlerde ise, pasiflik akımı korozyon hızını belirler (Popov, 2025c).

Elektrot kinetiğinin temelini oluşturan Butler–Volmer denklemi, elektrot yüzeyindeki redoks reaksiyonlarını matematiksel olarak ifade eder. Bu denklem, yüksek polarizasyon durumlarında Tafel denklemine indirgenebilir:

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT} \right] - \exp \left[-\frac{\alpha nF\eta}{RT} \right] \right\} \quad (1.15)$$

Burada, i_0 değişim akım yoğunluğu (A/cm^2), α transfer katsayısı ($0 < \alpha < 1$); η , aşırı potansiyel; n , reaksiyona katılan elektron sayısıdır

Anodik Tafel bölgesinde denklem:

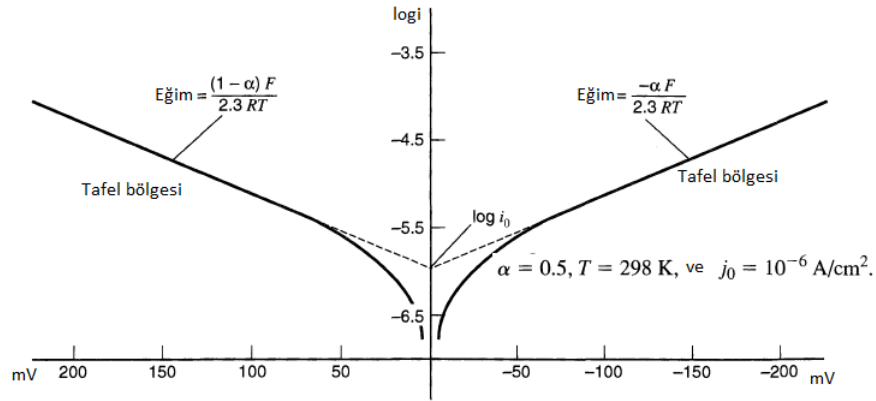
$$\log i = \log i_0 + \left[\frac{(1-\alpha)nF}{2,3 RT} \right] \eta \quad (1.16)$$

şeklinde ifade edilirken, katodik Tafel bölgesinde ise:

$$\log i = \log i_0 + \left[\frac{\alpha nF}{2,3 RT} \right] \eta \quad (1.17)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitliklerden, transfer katsayıları ve değişim akım yoğunluğu hesaplanabilir.

Korozyon hızının doğru belirlenebilmesi için, ölçüm parametrelerinin dikkatle seçilmesi, sistemin kinetik özelliklerinin iyi anlaşılması ve uygun analiz yöntemlerinin kullanılması gereklidir. Tafel ekstrapolasyon yöntemi, uygun koşullarda uygulandığında korozyon kinetiği hakkında güvenilir bilgiler sağlayan etkili bir tekniktir.



Şekil 1.14. Yarı logartimik akım potansiyel eğrileri (Salcı, 2019)

1.6.2.3. Lineer Polarizasyon Direnci Yöntemi

Lineer Polarizasyon Direnci (LPR) yöntemi, metalik yüzeylerin korozyon davranışlarını hızlı ve doğrudan belirlemek amacıyla geliştirilmiş bir elektrokimyasal yöntemdir. Yöntem, açık devre potansiyeline (ADP) yakın $\pm 10\text{--}30$ mV aralığında uygulanan küçük potansiyel sapmaları sonucunda elde edilen akım değişimlerinden polarizasyon direnci (R_p) parametresinin hesaplanmasına dayanır (Jayaweera vd., 2025). Bu direnç, aşağıdaki denklemle ifade edilir:

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} \quad (1.18)$$

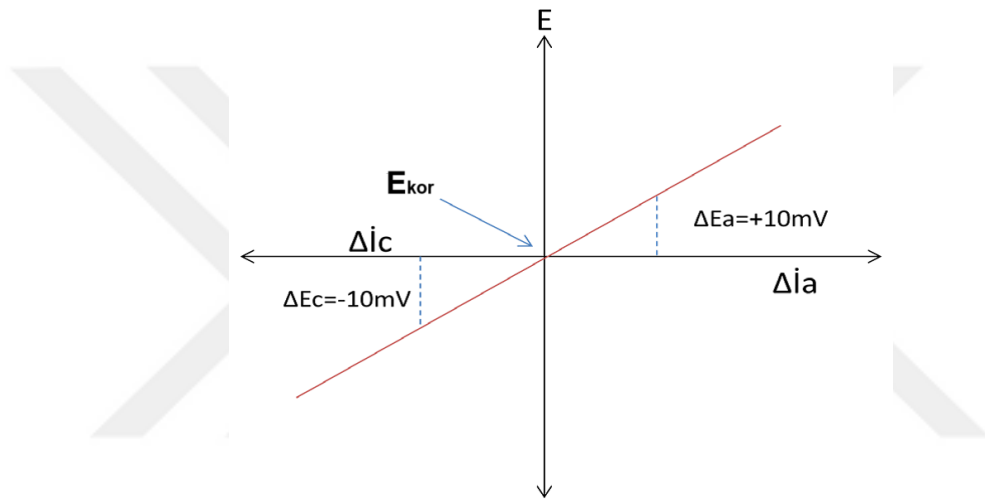
Buradan elde edilen R_p , Stern-Geary denklemi yardımıyla korozyon akım yoğunluğuna dönüştürülür:

$$i_{kor} = \frac{B}{R_p} \quad (1.19)$$

Burada, B Stern-Geary sabiti olup, hem anodik (β_a) hem de katodik (β_c) Tafel eğimlerinden türetilir:

$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c)} \quad (1.20)$$

LPR yöntemi, genellikle gerçek zamanlı korozyon takibi ve çevresel değişimlere duyarlı ölçümler için tercih edilir. Özellikle endüstriyel sistemlerde yerinde ölçüm (in situ monitoring) yapabilme kapasitesi sayesinde; boru hatları, kimyasal reaktörler, denizcilik yapıları ve biyomedikal implantlar gibi kritik alanlarda geniş kullanım alanı bulmuştur. Tipik bir LPR ölçümünde, çalışma elektroduna açık devre potansiyeli çevresinde potansiyel taraması ± 10 mV aralığında uygulanır ve elde edilen akım-voltaj eğrisi doğrusal olarak analiz edilir (Şekil 1.15). Bu sayede, kısa sürede korozyon oranı hakkında bilgi sağlanır.



Şekil 1.15. Akım-potansiyel eğrisi (Gürten, 2014)

LPR yöntemi, yüksek tekrarlanabilirliği, hızlı veri üretme kapasitesi ve uygulama kolaylığı ile öne çıkmaktadır. Ölçüm sırasında metal yüzeyinde kalıcı değişiklik oluşturmadığından, yüzeye zarar vermeden korozyon takibi yapılabilir. Ancak bu yöntemin güvenilirliği, sistemin doğrusal tepki verdiği varsayımına bağlıdır. Eğer sistem, yüksek kapasitans, aktif-pasif geçiş ya da gaz oluşumu gibi doğrusal olmayan davranışlar gösterirse, ölçümler yanıltıcı sonuçlar verebilir (Jayaweera vd., 2025). Bu nedenle modern sistemlerde, LPR verileri çoğu zaman Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) verileri ile desteklenerek daha doğru korozyon modelleri oluşturulmaktadır (Wu vd., 2015). Ayrıca sıcaklık, çözeltinin iyonik gücü ve elektrot geometrisi gibi parametrelerin de doğru şekilde kontrol altında tutulması gereklidir.

1.7. Çalışmanın Amacı

Farmasötik bileşiklerden oluşan ilaçlar, hastalıkların önlenmesi, teşhisi, tedavisi veya fizyolojik fonksiyonların modifikasyonu amacıyla kullanılan doğal, yarı sentetik veya tamamen sentetik kökenli kimyasal ajanlardır. Bu bileşikler, terapötik etki gösterebilmek için belirli farmakolojik etkin maddeler içerir. Günümüzde ilaç endüstrisi, yaşam süresini uzatma, morbiditeyi azaltma ve yaşam kalitesini artırma potansiyelleri nedeniyle sürekli büyüyen bir sektördür. Ancak, üretilen ilaçların önemli bir kısmı çeşitli faktörler nedeniyle kullanılamamakta ve atık haline gelmektedir. Atık ilaçların canlı sağlığı üzerindeki etkileri, çevresel zararlar ve ekonomik kayıpların önlenmesi amacıyla, bu atıkların güvenli bertarafı ve geri dönüşüm stratejileri büyük önem taşımaktadır. Geleneksel imha yöntemleri (yakma, kimyasal işlemler) yüksek maliyetli ve enerji gerektiren süreçler olduğundan, bu yöntemlere alternatif kullanım alanlarının araştırılması, hem çevresel sürdürülebilirliği artırmak hem de ekonomik kayıpları minimize etmek açısından kritik bir araştırma konusudur.

Son yıllarda yapılan çalışmalar, atık ilaçların endüstriyel uygulamalarda, özellikle metallerin korozyonunun önlenmesinde kullanılabileceğini göstermiştir. Geleneksel koruyucu kaplamalar genellikle yüksek geçirgenlik göstererek etkin koruma sağlayamamaktadır. Buna karşılık, kendiliğinden biriken tek tabakalı filmler gibi ince film tabakaları, metal yüzeylerde nanometrik ölçekte homojen ve dayanıklı bir koruyucu bariyer oluşturmaktadır.

Literatür taramaları sonucunda, ilaçların farklı ortamlarda farklı metallerin korozyonunu önlemek amacıyla inhibitör olarak kullanıldığı birçok çalışma olduğu görülmüş, ancak bu bileşiklerin doğrudan SAM film üretimi amacıyla kullanılmadığı tespit edilmiştir. Bu nedenle, çalışmanın temel amacı; ilaçların geri dönüşümüne yönelik yenilikçi bir yaklaşım olarak, kullanım dışı kalmış parasetamol, aspirin ve ko-amoksiklav (amoksisilin + klavulanik asit) etkin maddeli ilaçların bakır yüzeyinde SAM tabakaları oluşturma potansiyelini araştırmaktır.

Farklı derişimlerde etanolik çözeltiler hazırlanarak film oluşum derişimleri belirlenmiş ve bu filmler SEM, EDX, AFM, FTIR (ölçüm için yeterli miktarda film elde edilenler için) ve

temas açısı ölçümleri gibi karakterizasyon teknikleriyle incelenmiştir. Ayrıca, filmlerin korozyon inhibisyon etkinliği, %3,5 NaCl çözeltisinde elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), potansiyodinamik polarizasyon, lineer polarizasyon ve yüzey morfolojisi analizleri ile değerlendirilmiştir. Bu sayede, atık ilaçların geri dönüşümüne yönelik sürdürülebilir, çevre dostu ve yenilikçi bir yaklaşım sunulması hedeflenmektedir.



2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Sang vd. (2025) çalışmalarında, γ -(2,3-epoxypropoxy) propyl-trimethoxy-silane (epoksi-silan olarak kısaltılmıştır) ve 3,6-Dioxa-1,8-octanedithiol (DOT olarak kısaltılmıştır) filminin, ağırlıkça %3,5 NaCl çözeltisinde bakır korozyonu üzerindeki inhibisyon etkileri dijital holografi, elektrokimyasal yöntemler ve yüzey karakterizasyonu yaklaşımlarıyla incelenmiştir. Dinamik potansiyel taraması sırasında elektrot/elektrolit arayüzeyindeki konsantrasyon değişiminin holografi ile yerinde gözlemlenmesi, bakırın çözünmesinin önemli ölçüde engellendiğini ve modifiye film yüzeyinde CuCl film oluşumuna rastlanmadığını ortaya koymuştur. X-ışını fotoelektron spektroskopisi ile yapılan derinlik profili ölçümleri, bazı Cl^- iyonlarının epoksi-silan/DOT filminin dış katmanına nüfuz ettiğini ve filmdeki Cu^+ iyonları ile CuCl ara katmanı oluşturduğunu göstermiştir. Modifiye filmdeki CuCl ara katmanı, mikro gözenekleri tıkayarak bakır korozyonunu engellemiştir. Çıplak bakır ve modifiye edilmiş bakır üzerindeki ilk elektroçözünme reaksiyonları buna göre tartışılmıştır. Çalışma, dijital holografinin korozyon önleme performansını değerlendirmek ve özellikle ilgili mekanizmaları aydınlatmak için etkili bir yöntem olduğunu kanıtlamıştır.

Kamel vd. (2025) son kullanma tarihi geçmiş ilaçların yeniden değerlendirilmesi yoluyla ilaç atık maliyetlerinin ve çevresel kirliliğin azaltılabileceğini ortaya koymuştur. Bu kapsamda, Dünya Sağlık Örgütü'nün temel ilaç listesinde yer alan, sefalosporin grubu bir antibiyotik olan Ceftazidime'in (CDZ), $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl çözeltisinde çinko korozyonuna karşı inhibitör etkisi incelenmiştir. Çalışmada ağırlık kaybı (WL), elektrokimyasal frekans modülasyonu (EFM), potansiyodinamik polarizasyon (PDP) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) teknikleri kullanılmıştır. Teorik analizlerde Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFTB) ve Monte Carlo (MC) simülasyonları yapılmış, ayrıca korozyon sonrası çinko yüzeyinin morfolojik ve kimyasal yapısı taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) ile karakterize edilmiştir. Deney sonuçlarına göre, 300 ppm CDZ konsantrasyonunda, 298 K sıcaklıkta %70,3 inhibisyon verimliliği elde edilmiştir. İnhibisyon etkinliği, CDZ konsantrasyonunun 50 ppm'den 300 ppm'ye çıkarılmasıyla artmış, ancak sıcaklık yükseldikçe azalmıştır. 300 ppm'in üzerindeki

konsantrasyonlarda belirgin bir verimlilik artışı gözlemlenmemiştir. Adsorpsiyon mekanizması, hem fiziksel hem de kimyasal etkileşimlerin bir kombinasyonu (fizisorpsiyon ve kemisorpsiyon) şeklinde gerçekleşmiş ve süreç Temkin izoterm modeline uymuştur. Adsorpsiyonun kendiliğinden ve ekzotermik olduğu, adsorpsiyon denge sabiti (K_{ad_s}) ve termodinamik parametrelerle doğrulanmıştır. PDP analizleri, CDZ'nin hem anodik hem de katodik reaksiyonları baskılayarak karışık tip inhibitör olduğunu göstermiştir. EFM sonuçları, CDZ konsantrasyonu 50 ppm'den 300 ppm'ye çıkarıldığında korozyon akım yoğunluğunun $163,5 \mu A \cdot cm^{-2}$ 'den $78,7 \mu A \cdot cm^{-2}$ 'ye düştüğünü ortaya koymuştur. SEM ve EDX analizleri, CDZ moleküllerinin çinko yüzeyine etkin şekilde adsorbe olduğunu doğrulamıştır. Teorik hesaplamalar, CDZ'nin heteroatomlardaki yalnız elektron çiftleri ve piridinyum halkasının π -elektronları aracılığıyla çinko yüzeyine bağlandığını göstermiştir. MC simülasyonları, CDZ'nin Zn yüzeyindeki adsorpsiyon enerjisinin $-77,41 kJ \cdot mol^{-1}$ olduğunu ve bunun güçlü bir kemisorpsiyon sürecine işaret ettiğini belirtmiştir. Bu çalışma, son kullanma tarihi geçmiş Cefprozil'in asidik ortamda çinko korozyonunu önlemede etkili bir inhibitör olarak kullanılabileceğini kanıtlamıştır.

Boateng vd. (2025) çalışmalarında, 304L ve 316L paslanmaz çeliklerin (SS) asidik (1 M HCl) ve bazik (1 M NaOH) ortamlardaki korozyon inhibisyon davranışını, potansiyel yeşil inhibitörler olarak son kullanma tarihi geçmiş antimalaryal ilaçlar Lufart Double Strength (DS) ve Lonart DS kullanarak araştırmışlardır. Potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri, inhibitörlerin her bir ortamda ve her bir SS türü üzerindeki inhibisyon etkinliğini (IE) değerlendirmek için kullanılmıştır. Çelik numuneleri karakterize etmek için X-ışını floresansı (XRF) ve ilaç bileşenlerini belirlemek için Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi uygulanmıştır. Bulgular, son kullanma tarihi geçmiş antimalaryal ilaçların korozyon inhibisyonuna önemli katkı sağladığını ve farmasötik atık yönetiminde çevre dostu bir alternatif sunduğunu göstermektedir. Bu çalışma, bu ilaçların paslanmaz çelikler için etkili korozyon inhibitörleri olduğunu vurgulamakta ve sürdürülebilir korozyon kontrolü uygulamalarında kullanılmasını önermektedir.

Mert ve Mert (2025) çalışmalarında, metoprolol (ML) ve tartarik asit (TA) içeren süresi dolmuş Beloc tabletinin 0,5 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin (MS) korozyonunu önlemedeki etkinliğini kapsamlı şekilde incelemişlerdir. Hem deneysel hem de teorik yaklaşımlar kullanılmıştır. ML ve TA'nın kuantum kimyasal özellikleri, B3LYP/6-

311++G(d,p) temel setiyle yapılan Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) hesaplamalarıyla belirlenmiştir. Elektronik özellikler analiz edilmiş ve özellikle dipol momenti ve enerji bant aralığı gibi parametrelerin, 0,5 M HCl’de yumuşak çeliğin korozyonunu etkili şekilde engellediği ortaya konmuştur. Deneysel çalışma, ML-TA’nın farklı konsantrasyonlarında (200, 300, 400 ve 500 ppm) ve daldırma sürelerinde (1–168 saat) gerçekleştirilen elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ölçümlerini kapsamaktadır. Ayrıca, ML-TA’nın varlığı ve yokluğunda yüzey morfolojisini değerlendirmek için SEM görüntüleri alınmıştır. 1 saatlik daldırma süresinde polarizasyon direnci değerleri sırasıyla 39, 212,3, 249,5, 255,8 ve 382,8 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, karşılık gelen inhibisyon verimlilikleri ise %81,6, %84,4, %85,3 ve %89,8 olmuştur. 500 ppm ML-TA konsantrasyonunda uzun süreli daldırma için IE% değerleri, 24, 48, 96 ve 168 saatlerde sırasıyla %88,2, %91,5, %93,7 ve %95,5 olarak belirlenmiştir.

Toghan vd. (2025) çalışmalarında, son kullanma tarihi geçmiş iki ilaç olan gatifloksasin (Gat) ve levofloksasin (Lev) maddelerinin %3,5 NaCl çözeltisindeki çinko korozyonu üzerindeki inhibisyon etkisi, farklı sıcaklıklarda çeşitli tekniklerle incelenmiştir. Kinetik ve termodinamik değerlendirmeler, bu bileşiklerin metal yüzeyine adsorpsiyon güçlerinin inhibisyon kapasiteleri üzerinde etkili olduğunu ve bunun doğrudan kimyasal yapılarına bağlı olduğunu doğrulamıştır. İnhibisyon verimlilikleri (%IE), 500 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ilaç konsantrasyonu ve 298 K sıcaklıkta Gat ve Lev için sırasıyla %87 ve %89 olarak hesaplanmıştır. PDP çalışmaları, bu ilaçların anodik tip inhibitörler olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyon davranışları, Langmuir izoterm modelini izleyen fiziksel bir süreç olarak tanımlanmıştır. EIS analizleri, oluşan koruyucu filmlerin metal yüzeyinde iyi yapışma ve kararlılık sağladığını göstermiştir. İnhibisyon mekanizmaları detaylandırılmıştır. Verileri analiz etmek ve modellemek için Yanıt Yüzeyi Metodolojisi (RSM) kullanılmıştır. Tüm deneysel teknikler, istatistiksel analizler ve hesaplamalı sonuçlar arasında yüksek düzeyde uyum gözlemlenmiştir.

Kotabagi vd. (2025) çalışmalarında, epilepsi tedavisinde kullanılan son kullanma tarihi geçmiş Lircetam (LRTM)’in, 1 M HCl çözeltisinde düşük karbonlu çelik (LCS) için bir korozyon inhibitörü olarak uygulanmasını araştırmışlardır. Tafel polarizasyonu (PDP) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) dâhil olmak üzere elektrokimyasal yöntemler, ağırlık kaybı ölçümleriyle birlikte, LRTM’nin LCS’yi korozyona karşı

korumadaki etkinliğini değerlendirmek için kullanılmıştır. En yüksek inhibisyon verimlilikleri, 60 ppm'lik optimum konsantrasyonda %98,16 olarak bildirilmiştir. LRTM moleküllerinin adsorpsiyon davranışı, Langmuir adsorpsiyon izoterm modelini takip etmektedir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile yapılan yüzey analizi, LCS yüzeyinin LRTM varlığında asidik çözeltiden önemli ölçüde etkilenmediğini göstermiştir. Temas açısı (CA) ölçümleri, LRTM moleküllerinin adsorpsiyonunun LCS yüzeyinin hidrofobikliğini artırdığını ortaya koymuştur. LRTM, hem anodik hem de katodik reaksiyonları engelleyen karma tipte bir inhibitör gibi davranmaktadır. Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) hesaplamaları ve moleküler dinamik (MD) simülasyonları, LRTM ile LCS yüzeyi arasındaki kimyasal etkileşimler hakkında daha fazla bilgi sağlamıştır. Bu araştırma, son kullanma tarihi geçmiş Lircetam'ın yeni bir uygulamasını tanıtmakta, toksik olmayan yapısını ve maliyet etkinliğini vurgulayarak onu endüstriyel uygulamalarda korozyon önleme için umut verici bir alternatif haline getirmektedir. Bu çalışma, son kullanma tarihi geçmiş farmasötik atıkların yeniden değerlendirilmesinde ve asidik ortamlarda LCS için etkili bir korozyon inhibitörü geliştirilmesinde Lircetam'ın çift yönlü rolünü araştırmaktadır. Son kullanma tarihi geçmiş Lircetam'ın yeniden kullanılması, yüksek korozyon önleme verimliliği gösterirken çevresel risklere karşı sürdürülebilir bir çözüm sunmaktadır.

Kapitanovic vd. (2024), üç uzun zincirli fosfonik asidin kendiliğinden organize olan tek tabakalarını, bronzun akrilik su bazlı bir kaplama ile korozyona karşı korunmasını geliştirebilecek olası yapışma artırıcılar ve korozyon inhibitörleri olarak araştırmıştır. Korozyon davranışı, simüle edilmiş asit yağmuruna sürekli maruz kalma ve NO₂ içeren bir korozyon odasında hızlandırılmış yaşlanma altında polarizasyon ölçümleri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ile incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, incelenen tüm fosfonik asitlerin su bazlı kaplamanın koruyucu özelliklerini geliştirebildiğini, ancak etkilerinin uygulama yöntemine bağlı olduğunu göstermiştir. Bir asit çözeltisine daldırma yoluyla gerçekleştirilen adsorpsiyon için, 12-aminododesilfosfonik asit/kaplama sistemi en iyi korozyon korumasını gösterirken, fırça uygulaması için bu sistem 12-fosfonododesilfosfonik asit/kaplama sistemi olmuştur. Yapışma ölçümleri, 12-aminododesilfosfonik asit daldırma uygulaması için kaplama yapışmasında önemli bir iyileşme olduğunu göstermiştir. Temas açısı ölçümleriyle incelenen yüzey ıslanabilirliği, yüzey ön işleminin etkinliğinin iyi bir göstergesi olmuştur.

Bhawsar vd. (2024), son kullanma tarihi geçmiş ivermektin ilaçlarının yumuşak çelik üzerindeki korozyonu önleme potansiyelini incelemek için kapsamlı bir çalışma yürütmüşlerdir. İlacın inhibitör etkinliğini belirlemek için gravimetrik analiz, termometri, potansiyodinamik polarizasyon ve hesaplamalı modelleme gibi çeşitli teknikler kullanılmıştır. Sonuçlara göre, son kullanma tarihi geçmiş ivermektin, 2 mol/L H_2SO_4 içeren bir çözeltide korozyonu engellemede kayda değer özellikler göstermiştir. 500 mg/L konsantrasyonda, oda sıcaklığında 6 saatlik daldırma süresi boyunca yaklaşık %90 inhibisyon etkinliği sergilemiştir. Bulgular, son kullanma tarihi geçmiş ivermektin ilacının asitle yıkama sırasında potansiyel bir korozyon inhibitörü olarak kullanılabileceğini ve bunun çeşitli endüstrilerde önemli pratik etkileri olabileceğini göstermektedir. Korozyon inhibitörü olarak kullanımını optimize etmek amacıyla, ilacın farklı koşullar altındaki performansını incelemek üzere daha fazla araştırma yapılması gerekmektedir.

Jaiswal vd. (2024), çalışmalarında gut tedavisinde kullanılan bir ilaç olan son kullanma tarihi geçmiş Febuxostat'ın, alışılmadık ancak potansiyel olarak başarılı bir yaklaşım olarak hidroklorik asit (HCl) içeren çözeltilerde çelik için bir korozyon inhibitörü olarak kullanılması olasılığını araştırmışlardır. Bu araştırmanın amacı, farmasötik atıkları faydalı amaçlar için geri dönüştürmek ve aynı zamanda sürdürülebilir ve ekonomik korozyon azaltma teknikleri ihtiyacını karşılamaktır. Çalışma, 0,5 M HCl çözeltisinde çelik için bir korozyon inhibitörü olarak son kullanma tarihi geçmiş Febuxostat'ın etkinliğini değerlendirmek amacıyla SEM, ağırlık kaybı analizi, elektrokimyasal yöntemler ve yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) gibi çeşitli analitik teknikleri içermektedir. EIS ve PDP eğrisi sonuçları, Febuxostat konsantrasyonu ile inhibisyon etkinliği arasında doğrudan bir korelasyon olduğunu göstermiştir. Elektrot yüzeyinin aktif merkezleri ilaç molekülleri tarafından bloke edilmekte, bu da korozyon mekanizmasını azaltmaktadır. Langmuir adsorpsiyon izoterminden elde edilen veriler, fiziko-kimyasal bir süreci doğrulamaktadır. Ayrıca SEM incelemeleri, çeliğin daha pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğunu göstermektedir. Febuxostat moleküllerinin çelik yüzeyindeki adsorpsiyon davranışı araştırılarak, inhibitör etkinin altında yatan kimyasal mekanizmalar hakkında bilgi sağlanmıştır.

Oubahou vd. (2024), araştırmalarında anti-enflamatuar ilaç Fenoprofen (PPPA)'ı korozyon önleyici olarak yeniden kullanmışlardır. Elektrokimyasal ve ağırlık kaybı deneyleri,

PPPA'nın sülfürik asit çözeltisindeki bakır için diğer ilaçlardan daha güçlü bir korozyon inhibitörü olduğunu göstermiştir. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi sonuçlarına göre, daha yüksek PPPA konsantrasyonlarının sırasıyla polarizasyon direncini artırdığı ve çift katmanlı kapasitansı azalttığı bulunmuştur; bu da PPPA'nın bakırın korozyona uğramasını önleyebileceğini düşündürmektedir. Buna ek olarak, PPPA hem anodik hem de katodik süreçleri etkileyen karma tip bir inhibitör olarak hareket etmektedir. Termodinamik ve aktivasyon analizleri, PPPA'nın metal yüzeyinde fiziko-kimyasal adsorpsiyonunu doğrulayarak asit saldırısına karşı koruyucu bir bariyer oluşturduğunu ortaya koymuştur. Deneysel ve hesaplamalı sonuçlar birbirini destekleyerek, PPPA'nın etkili ve çevre dostu bir korozyon inhibitörü olma potansiyelinin altını çizmektedir.

Renuka vd. (2024) araştırmalarında 1 M HCl ortamında yumuşak çeliğin (MS) korozyonunu azaltmak için inhibitör olarak farmasötik ilaç Fenobarbiton'un (5-etil-5-fenil-1,3-diazinan-2,4,6-trion) (PB) etkinliğini incelemişlerdir. Korozyon çalışmaları, Fenobarbiton'un (PB) yokluğunda ve varlığında, potansiyodinamik polarizasyon (PDP) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) dahil olmak üzere elektrokimyasal tekniklerle gerçekleştirilmiştir. Kinetik parametreler, farklı sıcaklıklarda korozyon hızı incelenerek hesaplanmıştır. Sonuçlar, uygun adsorpsiyon izoterm modeline uydurulmuş ve adsorpsiyon verilerinden elde edilen termodinamik parametreler ayrıntılı şekilde tartışılmıştır. Yüzey morfolojisi çalışmaları, taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDAX) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) teknikleri kullanılarak yapılmıştır. Metal üzerinde oluşan koruyucu tabakanın doğası, adsorbe olmuş inhibitör tabakasının varlığını ortaya koyan temas açısı (CA) ölçümleriyle incelenmiştir. İnhibitör konsantrasyonunun ve sıcaklığın artmasıyla inhibisyon etkinliğinde artış gözlenmiştir. $0,04 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ PB ilavesiyle, 313 K'de %78,3'lük maksimum korozyon inhibisyon etkinliği elde edilmiştir. İnhibitör, anodik reaksiyon üzerinde daha fazla etkiye sahip olan karma tipte bir inhibitör gibi davranmıştır. Sıcaklıktaki artışla birlikte etkinliğin artması, kimyasal adsorpsiyon olasılığını düşündürmektedir. İnhibitör, kimyasal adsorpsiyonu destekleyen Langmuir adsorpsiyon izotermine uymuştur. Yüzey morfolojisi analizleri, metal yüzeyinde korozyon oranını azaltan koruyucu bir bariyer filminin oluşumunu açık biçimde göstermiştir.

Bejandi vd. (2024) farmasötik bir bileşik olan Closantel'in, çok sayıda heteroatom, aromatik yapı ve çoklu bağ içeren benzersiz moleküler yapısı sayesinde, son kullanma tarihi geçmiş formunun asidik çözeltilerde karbon çeliği için güçlü bir korozyon önleyici ajan (KA) olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Bu bağlamda, mevcut çalışma, son kullanma tarihi geçmiş bu farmasötik bileşiğin, deneysel ve hesaplamalı yaklaşımlar kullanılarak sürdürülebilir bir KA olarak kullanım potansiyelini araştırmaktadır. Sonuçlar, bu bileşiğin ısıtılmış metal yüzeyinde kemo/fizisorpsiyon ($\Delta G_{ads} \approx -20,5$ kJ/mol) yoluyla, 800 ppm'lik optimum dozajda %95,5'e varan inhibisyon verimliliğiyle, agresif ajanların yüzeye erişimini engellediğini ortaya koymuştur.

Solmaz vd. (2024) çalışmalarında, Bingöl ilinin kuzey bölgelerinden (Adaklı, Kiğı, Yayladere ve Yedisu) elde edilen Bingöl propolisinin (B-PP), bakırın %3,5 NaCl ortamında korozyona karşı korunması amacıyla, çeşitli deneysel koşullar altında kendiliğinden organize olan tek tabaka (SAM) filmlerinin hazırlanmasını araştırmışlardır. Çalışmada, B-PP/SAM filmleri; farklı çözücüler, film oluşum süreleri ve B-PP konsantrasyonları dahil olmak üzere çeşitli koşullar altında hazırlanmıştır. B-PP/SAM filmlerinin koruyucu performansı çeşitli elektrokimyasal teknikler kullanılarak değerlendirilmiş ve filmler, çeşitli yüzey karakterizasyon teknikleriyle analiz edilmiştir. Bakır yüzey üzerinde homojen şekilde oldukça yapışkan, yoğun ve estetik açıdan hoş B-PP/SAM filmleri hazırlandığı gözlemlenmiştir. Montaj koşulları, filmlerin hem görünümünü hem de elektrokimyasal özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Bakır koruması için en etkili B-PP/SAM filmleri, 24 saatlik film oluşum süresi sonunda, 1000 ppm B-PP içeren ve çözücü olarak etanol kullanılan sistemle elde edilmiştir. Potansiyodinamik polarizasyon, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve doğrusal polarizasyon direnci (LPR) sonuçlarına göre koruma verimlilikleri sırasıyla %95,3, %95,5 ve %96,8'dir.

Li Feng vd. (2023) çalışmalarında, kimyasal sentez yoluyla 2-bütil-1,3-ditan (BD) ve 2-heptil-1,3-ditan (HD) korozyon inhibitörlerini sentezlemişlerdir. Bu iki molekül, etanol çözeltisi içinde bakır yüzeyinde koruyucu kendiliğinden organize olmuş monolayerler (SAM'lar) oluşturmuştur. Önemli bulgular; elektrokimyasal testler ve yüzey morfolojisi analizleri, BD'nin inhibisyon performansının 0,5 M H₂SO₄ ortamında HD'ye göre daha iyi olduğunu ve maksimum inhibisyon verimliliğinin BD-SAM'lar için %99,6, HD-SAM'lar

için ise %98,6 olduğunu göstermiştir. Bu farkın nedeni, HD'nin daha büyük sterik engellemesine bağlanmıştır. Elbette, inhibisyon etkinliği konsantrasyon ve kendiliğinden montaj süresinden de önemli ölçüde etkilenmiştir. Karşılaştırmalı analizler, BD ile kaplanmış bakır yüzeyin hidrofobikliğinin arttığını ve bu durumun korozyon önleme etkinliğini yükselttiğini ortaya koymuştur. Ek olarak, XPS analizi, SAM'ların korozyon sürecindeki belirleyici adım olan Cu^{2+} üretimini kontrol ederek bakır korozyonunu önlediğini ortaya koymuştur. Ayrıca, kuantum kimyasal hesaplamalar ve moleküler dinamik simülasyonlar, inhibitör etkinliği ile hedef moleküllerin mekanizmasına dair kanıtlar sunmuş ve bu sonuçlar deneysel verilerle uyumlu bulunmuştur.

Chen vd. (2023) çalışmalarında, Ginkgo biloba ekzokarp özütüne (GBEE SAM) dayalı bir kendiliğinden birleşik tek katman, taze bir bakır yüzey üzerinde hazırlanmış ve bu yapının substrat için etkili inhibisyon davranışı sergilediğini raporlamışlardır. GBEE SAM'ı karakterize etmek için Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi, X-ışını fotoelektron spektroskopisi ve temas açısı testleri gerçekleştirilmiş; sonuçlar, Ginkgo biloba ekzokarp özütü moleküllerinin bakır yüzey üzerinde kendiliğinden organize olduğunu ve hidrofobik bir SAM oluşturduğunu göstermiştir. SAM'ın inhibisyon etkinliğini belirlemek için elektrokimyasal ölçümler ve taramalı elektron mikroskopisi uygulanmıştır. Filmin, %97,86'lık en yüksek inhibisyon verimliliği ile substrat için güçlü bir korozyon önleyici performans gösterdiği ifade edilmiştir. Ayrıca, ΔG_{ads} değerinin $-22,15$ kJ/mol olması, GBEE moleküllerinin kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon yoluyla bakır yüzeye kendiliğinden bağlanabildiğini göstermektedir. Ek olarak, GBEE SAM'ın adsorpsiyon ve inhibisyon mekanizmasının daha iyi anlaşılmasına katkı sağlamak amacıyla teorik hesaplamalar yapılmıştır.

Wang vd. (2023) petrol ve gaz çıkarma sürecinde karbon çeliğinin korozyondan korunması amacıyla, yüksek verimli ve çevre dostu korozyon inhibitörlerinin geliştirilmesinin önemini vurgulamaktadır. Bu bağlamda, son kullanma tarihi geçmiş antihipertansif ilaçlar olan kandesartan (CST) ve valsartan (VST), çevre dostu, düşük maliyetli ve etkili yeşil korozyon inhibitörleri olarak incelenmiştir. Karbon çeliği için CST ve VST'nin korozyon inhibisyon performansı ile adsorpsiyon mekanizmaları, CO_2 ile doymuş petrol sahası suyu ortamında, ağırlık kaybı testleri, elektrokimyasal ölçümler, yüzey analizleri ve teorik hesaplamalar yoluyla değerlendirilmiştir. Ağırlık kaybı testleri, 400 ppm (0,9 mM)

konsantrasyonda VST ve CST'nin, 333 K'de sırasıyla %89,33 ve %95,83 inhibisyon verimliliği sağladığını göstermiştir. Polarizasyon eğrileri, bu bileşiklerin hem anodik hem de katodik reaksiyonları engelleyerek karma inhibitörler gibi davrandığını ortaya koymuştur. CST ve VST'nin adsorpsiyon davranışı, Langmuir adsorpsiyon modeline uygunluk göstermiştir. Ayrıca, bu bileşiklerin adsorpsiyon modları hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyon içermektedir. Teorik analizlere göre, N/O atomlarının Fe atomlarına bağlanması bu etkileşimlerin temelini oluşturmaktadır. CST ve VST tarafından oluşturulan adsorplanmış filmler, aşındırıcı türlerin difüzyonunu engelleyerek karbon çeliğini etkili biçimde korumaktadır. Kuantum kimyasal hesaplamalar ve moleküler dinamik simülasyonlar, deneysel verileri desteklemekte ve adsorpsiyon mekanizmasına ilişkin daha fazla bilgi sunmaktadır.

Huang vd. (2023) 2-[2-(2-Amino-9H-purin-9-il)etil]-1,3-propandiol diasetat (Famciclovir veya kısaca FAM) adlı nükleosid antiviral ilacın, hidroklorik asit ortamında karbon çeliği için bir korozyon inhibitörü olarak kullanımını incelemişlerdir. Korozyon önleyici performans, elektrokimyasal ölçümler ve detaylı yüzey karakterizasyonları ile değerlendirilmiştir. FAM ile işlenmiş karbon çeliği numuneleri, yük transfer direnci (R_{ct}) değerlerinde belirgin artış göstermiştir. 298 K'de 2 saat bekletildikten sonra, 1,0 mM FAM çözeltisiyle %96,87'lik maksimum korozyon önleme verimliliği elde edilmiştir. Çözelti sıcaklığı 298 K'den 318 K'ye çıkarıldığında, verimlilik %96,87'den %93,92'ye hafif bir düşüş göstermiştir. FAM, karbon çeliği elektrotlarının hem anodik oksidasyon hem de katodik indirgenme süreçlerini eş zamanlı olarak baskılayan karma tip bir inhibitör olarak görev yapmaktadır. Adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uyduğu ve esas olarak kimyasal adsorpsiyon yoluyla gerçekleştiği belirlenmiştir. Konfokal mikroskopi, X-ışını kırınımı (XRD) ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizleri, FAM'ın karbon çeliği yüzeyine adsorbe olduğunu ve HCl'nin neden olduğu korozyonu önemli ölçüde engellediğini doğrulamaktadır.

Rinky vd. (2023) asidik ortamlarda metallerin korozyonunun ciddi bir sorun oluşturduğunu ve ticari korozyon inhibitörlerinin çevresel toksisite açısından riskli olduğunu vurgulamaktadır. Bu problemi çözmek için, çevresel etkisi düşük, toksik olmayan ve uygun maliyetli ilaçların geleneksel inhibitörlerin yerini alma potansiyeli araştırılmıştır. Bu çalışma, omeprazol, esomeprazol ve pantoprazol gibi benzimidazol içeren ilaçların,

yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) yardımıyla moleküler orbital özelliklerini ve korozyon inhibitörleri olarak etkinliklerini değerlendirmeyi amaçlamaktadır. Üç bileşiğin de metal yüzeyinde koruyucu bariyer film oluşturabildiği belirlenmiştir. Özellikle omeprazol, diğerlerinden daha reaktif bulunmuştur. Ayrıca, omeprazol ve esomeprazolün, pantoprazole kıyasla daha yumuşak inhibitörler olduğu ve metal yüzeye karşı daha reaktif oldukları ortaya konmuştur. Aktif bölgelerin benzimidazol halkasında ve metil ile metoksi gruplarında bulunduğu tespit edilmiştir. İnhibitör moleküller, elektron transferi yoluyla aktif bölgeler aracılığıyla metal yüzeye adsorbe olmaktadır. Adsorpsiyon enerjisi hesaplamaları, daha negatif serbest enerji değerlerine sahip olan Omeprazol ve Pantoprazol'ün, Pantoprazole göre daha yüksek inhibisyon kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir. Genel olarak bu çalışma, söz konusu ilaçların etkili korozyon inhibitörleri olarak potansiyel kullanımına dair önemli bilgiler sunmaktadır.

Mehta vd. (2022) araştırmalarında, tıbbi sınıf paslanmaz çeliğin biyouyumluluğunu artırmak için daha ekonomik ve ekolojik bir yöntem geliştirmeyi amaçlamışlardır. Bu hedef doğrultusunda, 316L paslanmaz çelik yüzeyi, uygun maliyetli kobalt bazlı metal yüzey aktif maddelerin (CoMS) kendiliğinden organize olan tek katmanları (SAM'lar) ile kaplanarak işlevsel hale getirilmiştir. Yüzeylerde iyi tanımlanmış SAM'ların üretimi, FTIR-ATR, spektroskopik elipsometri ve su temas açısı ölçümleri ile karakterize edilmiştir. İşlevselleştirilmiş yüzeylerin simüle edilmiş vücut sıvısındaki korozyon dayanımı; döngüsel potansiyodinamik polarizasyon (CPP), kronoamperometri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi, FE-SEM, XPS ve ICP-MS gibi çeşitli elektrokimyasal ve spektroskopik tekniklerle analiz edilmiştir. Metal-surfaktan SAM'lar, özellikle Gram-negatif E. coli bakterilerine karşı üstün korozyon ve antibakteriyel koruma sağlamıştır. SAM'ların fare embriyonik fibroblast hücre hattı (NIH-3T3) üzerindeki sitotoksitesisi, MTT ve floresan testleriyle değerlendirilmiştir. Deneysel sonuçlar, metal-surfaktan SAM'ların çok işlevli olduğunu, yani yüzeyin sitouyumluluğundan ödün vermeden SS 316L'nin antikoroziv ve antibakteriyel özelliklerini geliştirdiğini ve bu nedenle biyomedikal uygulamalar için umut vadeden adaylar olduğunu ortaya koymuştur.

Wongpanya vd. (2022) 316L paslanmaz çelik (SS) üzerine kaplanan saf elmas benzeri karbon (DLC), %5,33 Ti katkılı (DLC:Ti_1) ve %15,24 Ti katkılı (DLC:Ti_2) filmlerin yapılarını, X-ışını fotoelektron spektroskopisi ve yakın-kenar X-ışını soğurma ince yapı

spektroskopisi ile incelemişlerdir. Korozyon davranışları, elektrokimyasal yöntemler kullanılarak değerlendirilmiştir. DLC:Ti_1, en düşük i_{kor} ve en yüksek R_p değerleri ile üstün bir korozyon direnci göstermiştir. Ayrıca, simüle edilmiş vücut sıvısında (SBF), tiklopidin (T1) ve aspirin (A1) gibi antiplatelet ilaçların varlığı, DLC:Ti_1-A1 ve DLC:Ti_1-T1 için inhibisyon verimliliğinin sırasıyla %84,21'den %93,26'ya ve %97,04'e yükseldiğini ortaya koymuştur.

Abdel Hameed vd. (2022) Hail Şehri, Suudi Arabistan'da son kullanma tarihi geçmiş ilaç ve kimyasalların birikmesini önlemek ve bunları, Hail bölgesi için yerel ve çevre dostu korozyon inhibitörleri üretiminde kullanmak amacıyla çalışmalar yapmışlardır. Mevcut çalışma, Ag nanopartiküllerinin yeşil sentezini, karakterizasyonunu ve inhibitif özelliklerini incelemektedir. Kimyasal indirgeme prosedüründe, gümüş nitrat ($AgNO_3$) öncül madde olarak, sodyum sitrat indirgeme ajanı olarak ve polivinil alkol (PVA) stabilizatör olarak kullanılmıştır. Hail bölgesinden toplanan son kullanma tarihi geçmiş Baklofen ilacının (EMBD) nanopartiküllere eklenmesinin etkisi araştırılmıştır. Nanopartiküllere PVA ve son kullanma tarihi geçmiş ilaçların eklenmesi, çeliğin korozyon inhibisyonunu artırmıştır. Araştırmacılar, nanopartikül konsantrasyonlarının, reaksiyon sıcaklığının ve nanomalzemelerin ilaçlarla karıştırılmasının etkilerini incelemişlerdir. Nanopartikül ve ilaç konsantrasyonu ile reaksiyon sıcaklığındaki artış, korozyon inhibisyon verimliliğini artırmıştır. İnhibisyon, çelik yüzeyinde gerçekleşen ve Langmuir izotermine uyan nanopartikül adsorpsiyonu sonucu oluşmuştur. EMBD'nin nanomalzemelere eklenmesi, inhibitör performansını artırmış; bu etkinlik sırası (Nano2-EMBD) > (Nano1-EMBD) > (Nano2) > (Nano1) > (EMBD) şeklinde raporlanmıştır. Nanomalzemeler ve ilaç sistemleri arasında sinerjik bir etki gözlemlenmiştir. Elektrokimyasal ölçümlerle elde edilen potansiyodinamik polarizasyon sonuçları, (Nano2-EMBD) inhibitör sisteminin karma tipte davrandığını ortaya koymuştur. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) verileri, inhibitör sisteminin metal/elektrolit arayüzüne bağlanarak polarizasyon direncini ve inhibisyon verimliliğini artırdığını göstermiştir.

Kannan vd. (2022) çalışmalarında antipsikotik bir ilaç olan Tiyoridazin hidroklorür (TH)'ün, petrol ve gaz endüstrisinde yaygın olarak kullanılan yumuşak çelik boru hatları üzerindeki korozyon inhibisyon etkinliğini, 1 M HCl çözeltisi içerisinde elektrokimyasal teknikler ve ağırlık kaybı yöntemi kullanarak değerlendirmişlerdir. EIS sonuçları, TH'nin

yumuşak çeliğin polarizasyon direncini (R_p) önemli ölçüde artırdığını göstermektedir. Potansiyodinamik polarizasyon sonuçları ise, TH ilavesiyle korozyon akım yoğunluğunun (i_{kor}) belirgin biçimde azaldığını ortaya koymuştur. TH'nin uzun vadeli etkilerini anlamak adına, yumuşak çelik örnekleri 100 ppm TH içeren elektrolit içinde 7 gün boyunca test edilmiştir. EIS verileri, 24 saatlik ve 2 saatlik maruziyet sonrası R_p değerlerinde kayda değer bir fark olmadığını, ancak 7 gün sonunda R_p 'nin %28 arttığını göstermektedir. Ağırlık kaybı testleri, 7 günlük maruziyet sonrası %98,8 inhibisyon verimliliği elde edildiğini göstermektedir. Adsorpsiyon serbest enerjisi hesaplamaları, ilk 1 gün içinde TH'nin fiziksel adsorpsiyon gerçekleştirdiğini, ancak 7 günlük maruziyette kimyasal bağlanmaya geçiş olduğunu göstermiştir. Bu durum, maruziyet süresi arttıkça korozyon korumasının da geliştiğini göstermektedir. Literatürdeki birçok inhibitör ile karşılaştırıldığında, TH'nin yumuşak çelik için oldukça etkili bir inhibitör olduğu ve petrol-gaz sektöründe kullanım potansiyeli taşıdığı ifade edilmektedir.

Yao vd. (2021) çalışmalarında, 5,5'-Dithiobis-(2-nitrobenzoic acid) (DTNB) molekülünü ilk kez bakır yüzeyinde organik, kendiliğinden birleşen tek tabaka olarak kullanmışlardır. Ağırlıkça %3,5 NaCl çözeltisindeki inhibisyon performansı, elektrokimyasal teknikler, yüzey analiz yöntemleri ve teorik hesaplamalar yoluyla incelenmiştir. DTNB'nin konsantrasyonunun inhibisyon performansı üzerindeki etkisi, elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve potansiyodinamik polarizasyon ile araştırılmıştır. Kendiliğinden organize olan bu tek tabakanın inhibisyon verimliliğinin DTNB ilavesiyle önce arttığı, sonra azaldığı ve maksimum inhibisyon verimliliğinin $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ DTNB konsantrasyonunda %92,4 olduğu bulunmuştur. DTNB'nin inhibisyon etkisi, ayrıca taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile bakır yüzey morfolojisinin gözlemlenmesi yoluyla değerlendirilmiştir. Molekülün bakır yüzeyine kimyasal bağlarla güçlü biçimde bağlandığını göstermek amacıyla Raman spektroskopisi, X-ışını fotoelektron spektroskopisi ve kuantum kimyasal hesaplamalar kullanılmıştır.

Almashhadani vd. (2021) alüminyum alaşımı (Al6061)'nin asidik (0,1 M HCl) ve tuzlu (%3,5 NaCl) çözeltilerindeki korozyon davranışını, son kullanma tarihi geçmiş diklofenak sodyum (DSD) ilacının varlığı ve yokluğu altında incelemişlerdir. Çalışmada, sıcaklığın etkisi elektrokimyasal tekniklerle değerlendirilmiş, yüzey morfolojisi ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile analiz edilmiştir. Sonuçlar, DSD'nin asidik ortamda güçlü bir

inhibitör gibi davrandığını, tuzlu ortamda ise orta düzeyde etkinlik gösterdiğini ortaya koymuştur. 150 ppm DSD ile asidik ortamda %99,99, tuzlu ortamda ise %83,32 inhibisyon verimliliği elde edilmiştir. Elektrokimyasal ölçümler, korozyon akım yoğunluğunun sıcaklıkla arttığını; ancak DSD eklenmesiyle her iki ortamda da azaldığını göstermektedir. DSD, asidik çözeltide karma tip, tuzlu çözeltide ise katodik tip bir inhibitör olarak davranmıştır. SEM analizleri, DSD'nin yokluğunda ciddi yüzey hasarları gözlemlendiğini ortaya koymuştur. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT) ile yapılan teorik çalışmalar, DSD'nin normal, ayrılmış ve protonlanmış formlarını optimize ederek inhibisyon mekanizmasını değerlendirmiştir. Karşılaştırmalar, protonlanmış formun daha yüksek koruma sağladığını göstermektedir.

Chen vd. (2021) çalışmalarında tiyazol halkası içeren son kullanma tarihi geçmiş Vitamin B1 (VB1)'i, ilk kez asidik ortamda AA5083 alüminyum alaşımı için çevre dostu bir inhibitör olarak kullanmışlardır. VB1'in korozyon önleme performansı, ağırlık kaybı yöntemi, potansiyodinamik polarizasyon, impedans ölçümü ve yüzey analizleri ile değerlendirilmiştir. Sonuçlar, inhibisyon verimliliğinin farklı sıcaklıklarda konsantrasyon arttıkça yükseldiğini ve maksimum inhibisyon verimliliğinin 288 K'de %87,85'e ulaştığını göstermektedir. Elektrokimyasal yöntemler, VB1'in karma tipte bir korozyon inhibitörü olarak işlev gördüğünü ortaya koymuştur. VB1'in AA5083 yüzeyine adsorpsiyonu, Langmuir adsorpsiyon izotermine uymakta ve standart Gibbs serbest enerjisi değeri, bu adsorpsiyonun fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun bir kombinasyonu olduğunu göstermektedir. SEM, AFM ve XPS teknikleri ile yapılan yüzey analizleri, VB1'in oluşturduğu adsorpsiyon filminin korozyonu etkili şekilde geciktirdiğini doğrulamaktadır. Ayrıca, teorik hesaplamalar, VB1'in korozyon inhibitörü olarak adsorpsiyon mekanizmasını detaylı biçimde ortaya koymaktadır.

Shamsheera vd. (2020) çalışmalarında, 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) karbodiimid aracılı bağlama reaksiyonu yoluyla stearik asit aşılı kitosanın kendiliğinden organize olan tek tabakası geliştirilmiş ve MS (yumuşak çelik) yüzeyine uygulanmıştır. Floresan prob pirenin floresan yoğunluğundan, sulu çözeltideki kendi kendine agregatların kritik misel konsantrasyonu (66 µg/mL) belirlenmiştir. Saflaştırılmış kitosan-aşılı filmler, uygun analitik tekniklerle karakterize edilmiştir. Geliştirilen film, elektrokimyasal ve elektrokimyasal olmayan yöntemlerle MS'nin 0,5 ve 1 N HCl ortamında korozyona karşı

korunmasında kullanılmıştır. Sonuçlar, stearik asit aşılı kitosan (CSA) filmlerinin, CS filmine göre daha üstün korozyon koruması sağladığını göstermiştir.

Zhang vd. (2020) çalışmalarında, 9,10-dimetilakridinyum iyodür (DMAI) ve 9-fenil-10-metilakridinyum iyodür (PMAI) olmak üzere iki çevresel olarak kararlı, akridinyum bazlı, kendiliğinden organize olan tek katman malzeme, daldırma kaplama stratejisi ile yumuşak çelik yüzeyine uygulanmıştır. Elde edilen tek tabakalar, ATR-FTIR, XPS ve temas açısı ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Korozyon önleyici performanslar, ağırlık kaybı testleri ve elektrokimyasal tekniklerle değerlendirilmiştir. Deneysel sonuçlar, bu kendiliğinden organize olan tabakaların karışık tip inhibitör özellik gösterdiğini ve PMAI ile DMAI'nin $\eta_{\max}$ değerlerinin polarizasyon çalışmalarına göre 300 mg/L'de sırasıyla %92,27 ve %89,47 olduğunu ortaya koymuştur. Aşınmış/inhibe edilmiş yumuşak çelik yüzeyinin morfolojisi, AFM, SEM ve enerji dağılım spektroskopisi (EDX) ile incelenmiştir. Kuantum kimyasal hesaplamalar, moleküler yapılar ile inhibisyon performansı arasındaki ilişkiyi ortaya koymak için nicel bilgiler sağlamıştır. DMAI ve PMAI'nin Fe(110) yüzeyine konfigürasyonel adsorpsiyon davranışlarını araştırmak amacıyla moleküler dinamik (MD) simülasyonları gerçekleştirilmiştir.

Zhou vd. (2020) N ve S içeren çoklu aktif noktalara sahip iki fenotiyazin ilacı olan perfenazin (PPZ) ve klorpromazin hidroklorür (CPZ)'ün, bakır yüzeyine eşzamanlı olarak adsorbe olabileceğini ve bu sayede sülfürik asit çözeltisinde koruyucu etki gösterebileceğini belirtmişlerdir. Bu inhibitörlerin performansları, elektrokimyasal testler, yüzey analizi ve teorik hesaplamalar aracılığıyla incelenmiştir. Sonuçlar, her iki ilacın da katodik tipte korozyon inhibitörleri olduğunu ve inhibisyon verimliliklerinin sırasıyla %94,9 ve %97,2'ye ulaştığını göstermektedir. Ayrıca, CPZ'nin inhibisyon etkisinin PPZ'den daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Korozyon inhibisyon verimliliği, inhibitör konsantrasyonu arttıkça artmıştır. Her iki inhibitörün de bakır yüzeyinde koruyucu film oluşturabildiği ve Langmuir adsorpsiyon modeline uyduğu tespit edilmiştir. Teorik hesaplamalar, elde edilen deneysel verilerle uyumlu bir inhibisyon mekanizması sunmaktadır.

Haruna vd. (2020) son kullanma tarihi geçmiş metformin ilacının, %15 HCl içeren simüle edilmiş asitleme ortamında korozyon önleme performansını, ağırlık kaybı (hem ortam hem

yüksek sıcaklık) ve elektrokimyasal ölçüm teknikleri ile değerlendirmiştir. Metformin, artan sıcaklık ve potasyum iyodür (KI) ilavesiyle performansını artırmış; 60 °C’de %92’nin üzerinde inhibisyon verimliliği elde edilmiştir. Potansiyodinamik polarizasyon (PDP) ölçümleri, metforminin esas olarak katodik hidrojen gelişimi yarı reaksiyonunu inhibe ettiğini ve katodik tip inhibitör olarak davrandığını göstermiştir. SEM/EDS, AFM ve FTIR analizleri, 24 saatlik daldırma sonrası çelik yüzeyinde metformin adsorpsiyonuna dair doğrudan kanıt sağlamış ve agresif asit saldırılarına karşı koruyucu bir film oluşumunu doğrulamıştır.

Martinović vd. (2019) araştırmalarında, simüle edilmiş asit yağmurunda alkanetiyollerin bakır yüzeyinde kendiliğinden organize olan tek tabaka adsorpsiyonu ve korozyon inhibisyonu elektrokimyasal tekniklerle incelenmiştir. Bakır yüzeyinde 1-oktanetiol (OT), 1-dodekanetiol (DT) ve 1-oktadekanetiol (ODT) molekülleri tarafından kendiliğinden organize olmuş tek tabakalar (SAM’lar) oluşturulmuştur. Deneysel sonuçlar, inhibisyon etkinliğinin tiyollerin konsantrasyonu ve zincir uzunluğunun artmasıyla birlikte arttığını göstermiştir. 0,5 mmol·L⁻¹ konsantrasyonunda, 1-oktadekanetiol (ODT), yaklaşık %90 inhibisyon verimliliği ile etkili bir korozyon inhibitörü olarak işlev görmektedir. Alkanetiyol SAM’larının bakır yüzeyine adsorpsiyonu polarizasyon ölçümleri ile incelenmiştir. SAM’ların adsorpsiyon davranışları Langmuir izoterm modelini takip etmiş ve standart Gibbs serbest enerji değerleri, OT, DT ve ODT’nin adsorpsiyon mekanizmasının fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun bir kombinasyonu olduğunu göstermiştir. OT için -24 kJ·mol⁻¹ ile ODT için -32 kJ·mol⁻¹ arasında değişen Gibbs enerjisi değerleri, alkanetiyol zincir uzunluğu arttıkça kemisorpsiyon bileşeninin baskın hale geldiğini göstermektedir.

Gholamhosseinzadeh vd. (2019) Rosuvastatin ilacının, 1.0 M HCl ve 0.5 M H₂SO₄ çözeltilerindeki yumuşak çelik üzerindeki korozyon davranışına etkisini, potansiyodinamik polarizasyon, EIS ve FTIR tekniklerini kullanarak incelemişlerdir. İnhibisyon etkinliği (IE), 600 ppm’e kadar artan Rosuvastatin konsantrasyonu ile yükselmiş, bu seviyeden sonra düşüş göstermiştir. Her iki ortamda da 600 ppm’de %92’ye varan inhibisyon verimliliği sağlanmıştır. İlacın varlığı ve yokluğunda, sıcaklığın korozyon hızına etkisi incelenmiş ve bu etkilerden bazı termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Rosuvastatin’in adsorpsiyonu, Langmuir adsorpsiyon izotermine uymakta, polarizasyon

verileri ise inhibitörün karma tipte olduğunu göstermektedir. PDP'den elde edilen inhibisyon değerleri, EIS ölçümleriyle tutarlı sonuçlar vermiştir.

Zhao vd. (2019) magnezyum (Mg) alaşımlarının, ortopedik cerrahi uygulamalarda biyolojik olarak parçalanabilir implant malzemeleri olarak kullanımıyla ilgilenmişlerdir. Ancak, yüksek korozyon oranı ve bakteriyel enfeksiyon riski, bu alaşımların geniş çapta uygulamalarını engellemektedir. Çalışmada, gentamisin yüklü çok katmanlı yapılar, spin destekli katman katman (SLbL) montaj yöntemi ile Mg alaşımları üzerine uygulanmıştır. Bu yapıların amacı, korozyon direncini artırmak ve ilaç salınım süresini uzatmaktır. Ek olarak, ısıtma işlemi ile performans iyileştirilmiştir.

Saini vd. (2018) ticari yumuşak çeliğin, Urispas ilacı ile olan korozyon koruma performansını, gravimetrik analiz, potansiyostatik polarizasyon ve 1 M H₂SO₄ ortamında EIS ölçümleri ile değerlendirmiştir. 303 K'de 150 ppm Urispas ilacıyla %97,85 inhibisyon verimliliği elde edilmiştir. Elektrokimyasal polarizasyon testleri, Urispas'ın oldukça az miktarda kullanımıyla dahi etkili sonuçlar verdiğini göstermiştir. Ağırlık kaybı verileri, inhibisyon verimliliğinin daha düşük sıcaklıklarda optimize olduğunu ortaya koymuştur. Polarizasyon eğrileri, Urispas'ın karma tipte bir inhibitör gibi davrandığını göstermiştir. EIS sonuçları, yük transfer olgusunun korozyon tepkimesini kontrol ettiğini ortaya koymuştur. Korozyona uğramış ve uğramamış numunelerin yüzey morfolojisi, SEM ve AFM analizleri ile değerlendirilmiştir. Langmuir, Freundlich, Frumkin ve Flory-Huggins izotermi ile adsorpsiyon mekanizması açıklanmış ve ilacın metal yüzeyinde önemli fizikokimyasal etkileşimler gösterdiği tespit edilmiştir. MD ve DFT değerlendirmeleriyle desteklenen deneysel sonuçlar, yüksek düzeyde uyumluluk göstermiştir.

Mo vd. (2017) yaptıkları çalışmada, bir aroma maddesi (vanilin) ve bir ilaç bileşeni (izoniazid) temel alınarak sentezlenen Schiff bazı [N-izonikotinamido-3-metoksi-4-hidroksibenzalaldimin (IM)], NaCl çözeltisi ortamında bakır için çevre dostu bir korozyon inhibitörü olarak kullanılmıştır. İnhibisyon özelliklerinin analizinde elektrokimyasal teknikler kullanılmış; bakır yüzeyinin karakterizasyonu, taramalı elektron mikroskobu (SEM), kızılötesi (IR) spektroskopisi ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) ile gerçekleştirilmiştir. IM, anodik karakterli bir inhibitör olarak davranmakta olup, 120 mg/L konsantrasyonda %93'e varan inhibisyon verimliliği göstermiştir. Bu performans, bileşiği

oluşturan reaktiflerin etkisinin belirgin biçimde üzerinde bulunmuştur. Teorik çalışmalara göre, geniş moleküler yüzey alanı ve yüksek elektron verme kapasitesi sayesinde IM, bakır yüzeyine -NH ve -C=N fonksiyonel grupları üzerinden adsorbe olmakta ve bu sayede etkili korozyon inhibisyonu sağlamaktadır.

Fouda vd. (2016) çalışmalarında, bakırın 1 M HNO₃ çözeltisindeki korozyonunu önlemek amacıyla, kullanılmamış meropenem ilacının inhibitif ve adsorpsiyon özelliklerini incelemişlerdir. Araştırmada, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), Tafel polarizasyonu, elektrokimyasal frekans modülasyonu (EFM) ve kütle kaybı yöntemleri kullanılmıştır. Sıcaklığın etkisi 25–45 °C aralığında değerlendirilmiştir. Elde edilen bulgular, ilacın 1 M HNO₃ ortamında etkili bir inhibitör olduğunu ve 300 ppm konsantrasyonda %98,7'ye kadar inhibisyon verimliliği sağladığını göstermektedir. İnhibisyon verimliliği (%IE), ilaç konsantrasyonu arttıkça yükselmiş, ancak çözelti sıcaklığındaki artışla birlikte azalmıştır. Polarizasyon verileri, meropenem'in karma tipte bir inhibitör olarak davrandığını göstermektedir. İlacın bakır yüzeyine adsorpsiyonu, Temkin adsorpsiyon izotermi modeline uygunluk göstermektedir. Ayrıca, termodinamik parametreler hesaplanmış ve detaylı olarak yorumlanmıştır.

Tian vd. (2015) çalışmalarında, klorür içeren çözeltilerde bakırın korozyonunu önlemek amacıyla, yeni tasarlanmış triazolil-asilhidrazon türevlerini inhibitör olarak geliştirmişlerdir. İnhibisyon performansı ve mekanizması, elektrokimyasal yöntemler, yüzey morfolojisi analizi, temas açısı ölçümleri, elektrokimyasal kuvars kristal mikrodengesi (EQCM) ve Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ile incelenmiştir. Elde edilen yüksek inhibisyon etkinliği, hidrofobik özellik taşıyan inhibitör-adsorpsiyon filmlerinin oluşumu ve Langmuir-Freundlich adsorpsiyon izoterm modeline uygunluk ile açıklanmıştır. Adsorpsiyon sürecinde, kimyasal ve fiziksel adsorpsiyonun eş zamanlı gerçekleştiği, ancak çok dişli kimyasal adsorpsiyonun baskın rol üstlendiği tespit edilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Araç ve Gereçler

İlaçlar: Bakır yüzeyinde SAM filmi oluşturmak amacıyla hazırlanan etanol çözeltisinde aşağıdaki ilaçlar kullanılmıştır.

Analjezik İlaçlar:

Parasetamol etkin maddeli ilaç: Her tablette 500 mg parasetamol ile birlikte mikrokristalin selüloz, povidon K-30, mısır nişastası ve stearik asit yardımcı maddelerini içerir.

Aspirin etkin maddeli ilaç: Her tablette 500 mg asetilsalisilik asit, ayrıca mısır nişastası ve selüloz yardımcı maddeleri bulunur.

Antibiyotik İlaç:

Ko-amoksiklav (Amoksisilin+klavulanik asit kombinasyonu) etkin maddeli ilaç: Her tablette, 500 mg amoksisiline eşdeğer 574 mg amoksisilin trihidrat ve 125 mg klavulanik aside eşdeğer 149 mg potasyum klavulanat (Ko-amoksiklav 500/125) ile birlikte sodyum nişasta glikolat, kolloidal silisyum dioksit, mikrokristalin selüloz, magnezyum stearat, hipromelloz, titanyum dioksit ve polietilen glikol yardımcı maddeleri içerir.

Film Oluşturma Çözücüsü (Etanol): Bakır yüzeyinde SAM filmlerinin hazırlanmasında çözücü olarak kullanılmıştır. Ayrıca bakır elektrot yüzeyi, çözeltisine daldırılmadan önce mutlak etanol ile temizlenmiş ve ultrasonik banyoda bekletilmiştir.

Etanol (Teknik): Cam malzemelerin ve elektrotların temizlenmesinde kullanılmıştır.

Aseton (Teknik): Cam malzemelerin temizlenmesi amacıyla kullanılmıştır.

NaCl: Korozyon %3,5 NaCl çözeltisinin hazırlanmasında kullanılmıştır.

HNO₃: Elektrotların yüzeyindeki oksitlerin giderilmesi amacıyla, SAM çözeltilerine daldırılmadan önce 7 M nitrik asit ile muamele edilmiştir. Pt elektrotların temizliği için HNO₃:H₂O = 1:1 oranında seyreltilmiş çözelti kullanılmıştır.

H₂SO₄: Platin elektrotların elektrokimyasal temizliği için kullanılmıştır.

Azot Tüpü ve Gazı: SAM film kaplama çözeltilerinde inert ortam oluşturmak amacıyla kullanılmıştır.

Polyester: Elektrotların ölçümde kullanılmayan yüzeylerinin izolasyonunda kullanılmıştır.

Potasyum dikromat: Cam malzemelerin temizliğinde kullanılmıştır.

Distile Su: Koroziif ortam çözeltilerinin hazırlanmasında, elektrotların ve cam malzemelerin temizliğinde kullanılmıştır.

Ultra Saf Su: Referans elektrotun iç çözeltisi (3 M KCl) hazırlanmasında ve temas açısı ölçümlerinde kullanılmıştır.

Koroziif Ortam: %3,5 NaCl çözeltisi, korozyon testleri için koroziif ortam olarak kullanılmıştır.

Çalışma Elektrotları: Çalışma elektrotu olarak %99,98–99,99 saflıkta, elektrokimyasal ölçümler için 0,0707 cm² açık yüzeye sahip silindirik bakır (Cu) elektrotlar ve SAM ile kaplanmış bakır (Cu/SAM) elektrotlar kullanılmıştır.

Referans Elektrot: Gümüş-Gümüş Klorür elektrot (Ag/AgCl, 3 M KCl)

Karşı Elektrot: Platin levha

Su banyosu (Nüve): Çözelti sıcaklığını ayarlamak amacıyla kullanılmıştır

Termostat/Kriyostat (Lab. Compaion RW1025G): Çözelti sıcaklıklarının ayarlanmasında kullanılmıştır.

Distile/Ultra su Cihazı (GFL 2004/Human Power I): Saf su elde edilmesinde kullanılmıştır.

Etüv (Nüve): Elektrot ve malzemelerin kurutulmasında kullanılmıştır.

Desikatör: Hazırlanan elektrotların nemden korunmasında kullanılmıştır.

Manyetik Karıştırıcı: Çözeltilerin homojen karıştırılmasında kullanılmıştır.

Mekanik Parlatıcı (Imro Propol-VTD): Elektrot yüzeylerinin mekanik olarak parlatılmasında kullanılmıştır.

Cam Kaplama Hücresi: SAM filmlerinin hazırlanmasında, inert ve atmosferden izole ortam sağlamak amacıyla özel olarak tasarlanmıştır.

Ultrasonik Banyo (Elma S60H Elmasonic): Elektrotların yüzey temizliğinde ve ilaçların çözündürülmesinde kullanılmıştır.

Kronometre: Süre ölçümleri için kullanılmıştır.

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

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (JEOL 6510): Elektrot yüzeylerinin görüntülenmesinde kullanılmıştır.

Enerji Dağılımlı X-Ray Spektroskopisi (EDX) (JEOL 6510): SAM kaplı yüzeylerdeki elementel dağılım ve birikimi analiz etmek için kullanılmıştır (EDX haritalama).

Atomik Kuvvet Mikroskobu (Nanoteknoloji Park System XE-100): Elektrotların yüzey morfolojisi ve pürüzlülüğünü incelemek amacıyla kullanılmıştır.

Temas Açısı Ölçüm Cihazı (Biolin Scientific, Theta Lite): Bakır yüzeyinin hidrofobik/hidrofilik karakterini belirlemek amacıyla kullanılmıştır.

FTIR (Perkin Elmer Spektrum 100): SAM filmlerinin kimyasal yapısının belirlenmesi amacıyla kullanılmıştır.

D.C. Doğru Akım Kaynağı (GW INSTEK): Platin elektrotların elektrokimyasal temizliğinde kullanılmıştır.

Metal Testere: Bakır elektrotların kesilmesinde kullanılmıştır.

Analitik Terazı (Denver Instrument S1-234): Kimyasalların hassas tartımında kullanılmıştır.

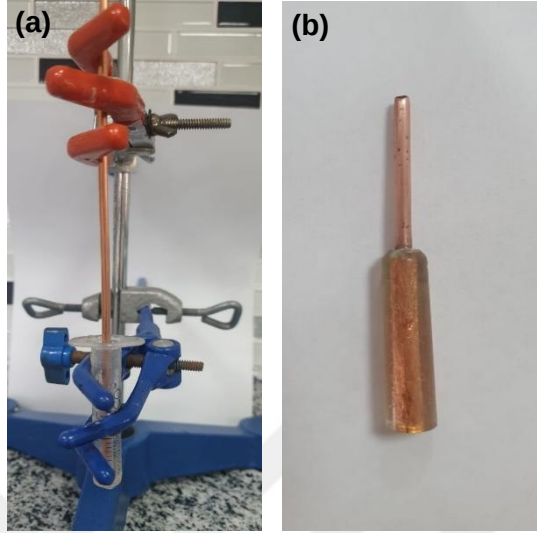
Zımpara Kağıtları (Değişik gritlerde): Elektrot yüzeylerinin mekanik olarak parlatılmasında kullanılmıştır.

3.2. Elektrotların Hazırlanması

SAM filmleri için alt tabaka olarak kullanılan metal yüzeyinin kalitesi, filmlerin yapışma kabiliyeti ve homojenliği üzerinde belirleyici bir etkiye sahiptir. Yapılan araştırmalar, iyi hazırlanmış yüzeylerin SAM katmanlarının daha kararlı ve homojen şekilde oluşmasını sağladığını göstermektedir. Elektrokimyasal ölçümler için, 0,0707 cm² açık yüzey alanına sahip, %99,98–99,99 saflıkta silindirik Cu tel çalışma elektrotu olarak kullanılmıştır. Film hazırlanmasından önce, Cu elektrotların yalnızca çalışma yüzeyi açıkta kalacak şekilde polyester ile izole edilmiştir (Şekil 3.1).

Bakır elektrot yüzeyi, farklı grit numaralarına sahip zımpara kâğıtları ile 2000 grit'e kadar mekanik olarak parlatılmıştır. Bu mekanik temizleme işlemini takiben, parlatılan yüzey damıtılmış su ile yıkanmıştır. Yüzeydeki kir ve oksitlerin daha etkin giderilmesi amacıyla, Cu elektrotlar 10 saniye süreyle 7 M HNO₃ çözeltisinde bekletilmiştir, zira bu tür asit

işlemleri bakır yüzeyini etkin şekilde temizleyerek SAM oluşumunu teşvik etmektedir (Solmaz vd., 2024; Salcı ve Solmaz, 2018).



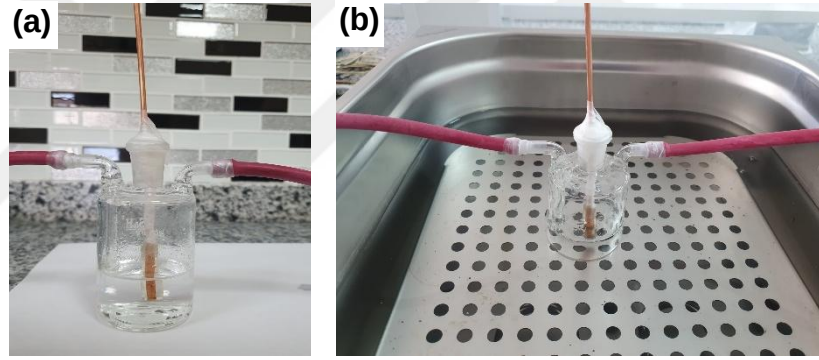
Şekil 3.1. Bakır elektrotların polyester ile kaplanması işlemi (a) ve çalışmada kullanılacak polyester kaplanmış elektrot (b)



Şekil 3.2. Bakır elektrotları farklı büyüklükteki zımpara kâğıtları ile parlatma işlemi

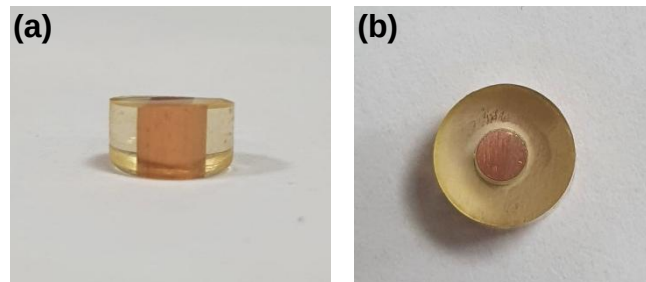
Asitle muamele edilen yüzeyler tekrar damıtılmış su ile iyice yıkanmış, ardından mutlak etanol ile durulanmıştır. Kalan kirleticilerin tamamen giderilmesi amacıyla, yüzeyler birkaç dakika süreyle ultrasonik banyoya tabi tutulmuştur. Bu temizlik adımlarının ardından, yüzeyler tekrar mutlak etanol ile yıkanmış ve elektrotların oksidasyonunu önlemek için nitrojen gazı ile kurutulmuştur. Bu hazırlama prosedürü, deneysel tutarlılık ve güvenilirlik sağlamak amacıyla her ölçümden önce sistematik olarak tekrarlanmıştır.

Çalışmada kullanılan ilaçlar, ince toz haline getirilerek SAM oluşumu için farklı derişimlerde aktif bileşikler hazırlamak amacıyla mutlak etanol içerisinde çözülmüştür. Farklı derişimlerde hazırlanan bu çözeltiler, film kaplaması için özel olarak tasarlanmış inert ve kapalı bir hücreye aktarılmıştır. Çözülmüş oksijenin ortamdan uzaklaştırılması amacıyla, Cu elektrot çözeltisine daldırılmadan önce 30 dakika süreyle çözeltiden azot gazı geçirilmiştir. Elektrot çözeltiye yerleştirildikten sonra, inert ortamı sürdürmek için 15 dakika boyunca azot gazı geçirilmesine devam edilmiştir. Elektrotlar, film oluşumu için yeterli olacak şekilde 24 saat boyunca çözelti içerisinde bırakılmıştır. Süre sonunda elektrotlar çözeltilerden çıkarılarak, bağlanmamış moleküllerin uzaklaştırılması amacıyla etanol ile yıkanmıştır. Ardından, elektrotlar oksidasyondan korunmak amacıyla azot gazı ile kurutulmuş ve elektrokimyasal ölçümler ile yüzey karakterizasyonu analizleri (SEM-EDX, AFM, temas açısı vb.) öncesinde desikatörde saklanmıştır.



Şekil 3.3. Bakır elektrotların SAM hazırlama çözeltilerine daldırılması (a) ve 25° C sabit sıcaklıkta su banyosunda 24 saat bekletme (b) aşamaları

Elektrokimyasal ölçümler ve karakterizasyon analizleri için hazırlanan elektrotlara ait görseller Şekil 3.4'te sunulmaktadır.



Şekil 3.4. Karakterizasyon analizleri için hazırlanan polyester ile kaplanmış bakır yüzey (yan kesit (a) ve bakır yüzey kesiti (b))

Diğer Yüzey Analiz Tekniklerinde Kullanılan Bakır Elektrotlar: SEM, EDX, AFM ve temas açısı ölçümleri için, 3 mm çapında ve 1 cm uzunluğunda kesilen bakır çubuklar kullanılmıştır. Numuneler, ölçüm yapılacak uç kısmı hariç polyester ile izole edilerek hazırlanmıştır (Şekil 3.4). Bu yöntem sayesinde, her deneyde aynı yüzey alanına sahip elektrotlar elde edilmiş ve parlatılarak tekrar kullanılabilir hale getirilmiştir.

Platin Elektrotun Hazırlanması: Elektrokimyasal ölçümlerde karşı elektrot olarak, yüksek saflıkta (%99,999) platin (Pt) elektrot kullanılmıştır. Ölçümlerden önce Pt elektrotlar, 1:1 oranında hazırlanmış $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinde bekletilmiş, ardından saf su ile yıkanmıştır. Takiben, 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde katodik polarizasyon işlemi uygulanarak elektrokimyasal temizlik yapılmıştır. Pt elektrot yüzeyinin temizlik durumu, 1 M KOH çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramlarla doğrulanmış ve bu kontrol işlemi proje süresince belirli aralıklarla tekrarlanmıştır.

Referans Elektrot (Ag/AgCl) Kullanımı ve Bakımı: Bu çalışmada referans elektrot olarak Ag/AgCl (3 M KCl) elektrotu kullanılmış, tüm potansiyel değerler bu elektrota göre referanslanarak rapor edilmiştir. Zamanla elektrot içindeki çözeltinin kirlenmesi veya derişiminin değişmesi, potansiyel sapmalarına neden olabileceğinden, periyodik çözeltisi değişimi yapılmıştır. Bu işlem sırasında, eski çözelti boşaltılmış, elektrot saf su ile yıkanmış ve ardından taze hazırlanmış 3 M KCl çözeltisi ile yeniden doldurulmuştur. Yeni hazırlanan KCl çözeltisi, analitik saflıktaki KCl'nin ultra saf suda çözülmesi, kaynatılması, soğutulması ve hacmin 100 mL'ye tamamlanmasıyla elde edilmiştir. Elektrotun potansiyel kararlılığı, ikinci bir Ag/AgCl elektrot ile karşılaştırılarak doğrulanmıştır.

3.3. Çözeltilerin Hazırlanması

Korozif Ortam: Deniz suyunu simüle etmek amacıyla, korozyon deneyleri %3,5 NaCl çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tüm korozyon testleri, mevsimsel sıcaklık değişimlerinden kaynaklanabilecek etkileri en aza indirmek amacıyla, termostat/kriyostat veya su banyosu yardımıyla 25 °C sabit sıcaklıkta yürütülmüştür. Ölçümler, atmosferik koşullarda ve çözelti karıştırılmadan gerçekleştirilmiştir.

SAM Filmleri Hazırlama Çözeltileri: Bu çalışmada, Parasetamol, Aspirin ve Ko-amoksiklav etkin maddeli ilaçların, 100 ppm, 250 ppm, 500 ppm, 750 ppm ve 1000 ppm derişimlerdeki etanol çözeltileri kullanılarak SAM filmleri sentezlenmiştir. Elektrotlar bu çözeltilere 24 saat süreyle daldırılmıştır. Etanol, çözücü olarak tercih edilmiş ve kullanılan derişimler, bileşiklerin çözünürlük özellikleri ile elde edilen film kalitesi dikkate alınarak optimize edilmiştir. Film oluşumu sırasında, çözelti sıcaklıkları su banyosu yardımıyla 25 °C’de sabit tutulmuştur.

İnhibitör Çözeltileri: Korozyon ortam olarak kullanılan %3,5 NaCl çözeltisine, Parasetamol, Aspirin ve Ko-amoksiklav etkin maddeli ilaçlar, sırasıyla 100 ppm, 250 ppm, 500 ppm, 750 ppm ve 1000 ppm derişimlerde çözülerek inhibitör çözeltileri hazırlanmıştır. Film oluşumu ve korozyon testleri süresince, çözelti sıcaklıkları su banyosu yardımıyla 25 °C’de sabitlenmiştir.

3.4. Filmlerin Karakterizasyonu

Bu çalışmada, bakır yüzeyinde sentezlenen SAM filmler ile inhibitör olarak kullanılan ilaçların oluşturduğu koruyucu filmlerin yapısal ve fonksiyonel özellikleri, çeşitli analitik yöntemlerle detaylı olarak incelenmiştir. Elektrokimyasal ölçümler sonucunda en yüksek korozyon direnci gösteren filmlerin karakterizasyonu amacıyla aşağıdaki teknikler kullanılmıştır:

Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM): Farklı derişimlerde etanol çözeltilerinde 24 saat süreyle hazırlanan SAM filmlerin yüzey morfolojileri, Şekil 3.4’te gösterilen bakır elektrotlar üzerinde analiz edilmiştir.

Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX): SEM ile eş zamanlı yürütülen EDX analizleriyle, filmlerin elementel bileşimi ve yüzey üzerindeki homojen/heterojen dağılımları haritalanmıştır.

Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM): Filmlerin topografik yapısı ve yüzey pürüzlülüğü AFM ile ölçülerek, porozite değerlendirmesi gerçekleştirilmiştir.

Temas Açısı Ölçümleri: Kaplanmamış ve SAM ile modifiye edilmiş bakır yüzeylerin hidrofobik/hidrofilik özellikleri, saf su damlaları ile yapılan temas açısı ölçümleri kullanılarak karşılaştırılmıştır.

3.5. SAM Filmlerin ve İnhibitörlerin Korozyon İnhibisyon Etkinliğinin Belirlenmesi

SAM filmlerinin ve ilaç temelli inhibitörlerin korozyon önleme performansı, %3,5 NaCl çözeltisinde (deniz suyu simülasyonu) 25 °C sabit sıcaklıkta, üç elektrotlu hücre sistemi (Ag/AgCl/KCl 3 M referans elektrot, platin karşı elektrot ve bakır çalışma elektrodu) kullanılarak test edilmiştir. Cu elektrotun kaplamasız ortamdaki ve inhibitörsüz ortamdaki verileri Solmaz'ın TUBİTAK 215M021 (2016) ve TUBİTAK 115M613 (2018) çalışmalarından yararlanılmıştır. Kullanılan elektrokimyasal teknikler şunlardır:

Açık Devre Potansiyeli (E_{adp-t}): Zamana bağlı olarak ölçülen potansiyel değişimleri, filmlerin anodik ve katodik reaksiyonlar üzerindeki etkisini değerlendirmek için kullanılmıştır.

Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS): 100 kHz ile 5 mHz frekans aralığında, 5 mV genlikte gerçekleştirilen ölçümlerle, eşdeğer devre modelleri oluşturulmuş ve film direnci ile çift katman kapasitansı parametreleri elde edilmiştir.

Lineer Polarizasyon Direnci (LPR): $E_{adp} \pm 10$ mV aralığında alınan polarizasyon eğrileriyle polarizasyon direnci (R_p) hesaplanmış ve bu değer, inhibisyon verimliliğinin ($\% \eta$) belirlenmesinde kullanılmıştır.

Potansiyodinamik Polarizasyon (PPE): 1 mV/s tarama hızıyla alınan anodik ve katodik polarizasyon eğrileri üzerinden, korozyon potansiyeli (E_{kor}), korozyon akım yoğunluğu (i_{kor}) ve anodik Tafel eğimleri (b_a) hesaplanmıştır.

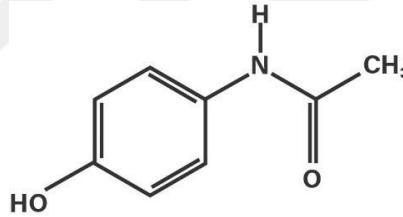
Dönüşümlü Voltametri (CV): 10 mV/s tarama hızıyla elde edilen voltamogramlar, SAM filmlerin elektrokimyasal stabilitesini ve redoks davranışlarını değerlendirmek için kullanılmıştır.

Kronoamperometri (CA): Bu teknikte, bakır yüzeyinde oluşturulan SAM filmlerin elektrokimyasal kararlılığı ve kinetik davranışları incelenmiştir. Sabit potansiyel altında akım-zaman ilişkisi 3600 saniye boyunca kaydedilerek film stabilitesi analiz edilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Parasetamol

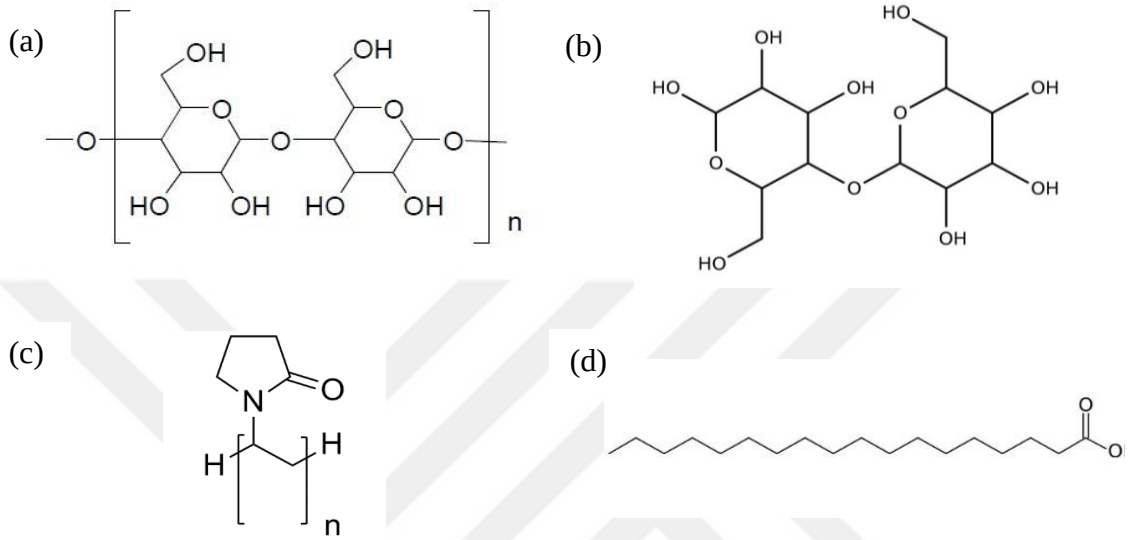
Parasetamol ($C_8H_9NO_2$), ilk olarak 1893 yılında, 4-aminofenolün asetik anhidrit ile asetilasyonu sonucu sentezlenmiştir. Yapılan çalışmalar, parasetamolün yakın kimyasal akrabaları olan asetanilid ve fenasetine kıyasla daha güvenli bir bileşik olduğunu ortaya koymuştur. Parasetamol, “Tylenol” ticari adıyla 1955 yılında ABD’de; “Panadol” adıyla ise 1956 yılında İngiltere’de piyasaya sunulmuştur (Freo vd., 2021). Parasetamol molekülü, bir fenol grubuna bağlı bir asetamid grubundan oluşmaktadır. Kimyasal olarak N-asetil-p-aminofenol, para-hidroksiasetanilid ya da asetaminofen olarak da adlandırılır. Beyaz, kokusuz, kristalize bir toz formundadır ve karakteristik olarak acı bir tada sahiptir.



Şekil 4.1. Parasetamolün kimyasal formülü

Parasetamol, opioid olmayan analjezik ve antipiretik özelliklere sahip bir ilaçtır ve genellikle ağrı ve hafif ila orta şiddetteki ateşin tedavisinde kullanılır. Parasetamol, dünya genelinde en yaygın kullanılan ağrı kesici ve ateş düşürücü etkin maddelerden biridir. Özellikle baş ağrısı, kas ağrısı, artrit, soğuk algınlığı ve ateş gibi çeşitli durumlarda yaygın olarak reçete edilir veya önerilir (Przybyła vd., 2021; Freo vd., 2021). Parasetamol, vücuttaki ağrı ve sıcaklık düzenlemesinden sorumlu belirli enzimleri hedef alarak etki gösterir (Hinz ve Brune, 2012). Ayrıca, birçok ülkede reçetesiz olarak temin edilebilmesi nedeniyle, dünya çapında en sık kullanılan analjezik ve antipiretiklerden biri olma özelliğini taşımaktadır (Dudu vd., 2025).

Bu çalışmada, Türkiye'de ticari olarak satılan ve her bir tablette 500 mg parasetamol etkin maddesi içeren preparat (PC) kullanılmıştır. İlacın etkin maddesi parasetamol olup, yardımcı maddeler olarak mikrokristalin selüloz, povidon K-30, mısır nişastası ve stearik asit içermektedir.



Şekil 4.2. Yardımcı maddelerin kimyasal formülleri: (a) Mikrokristalin selüloz, (b) Mısır nişastası, (c) Povidon K-30 ve (d) Stearik asit

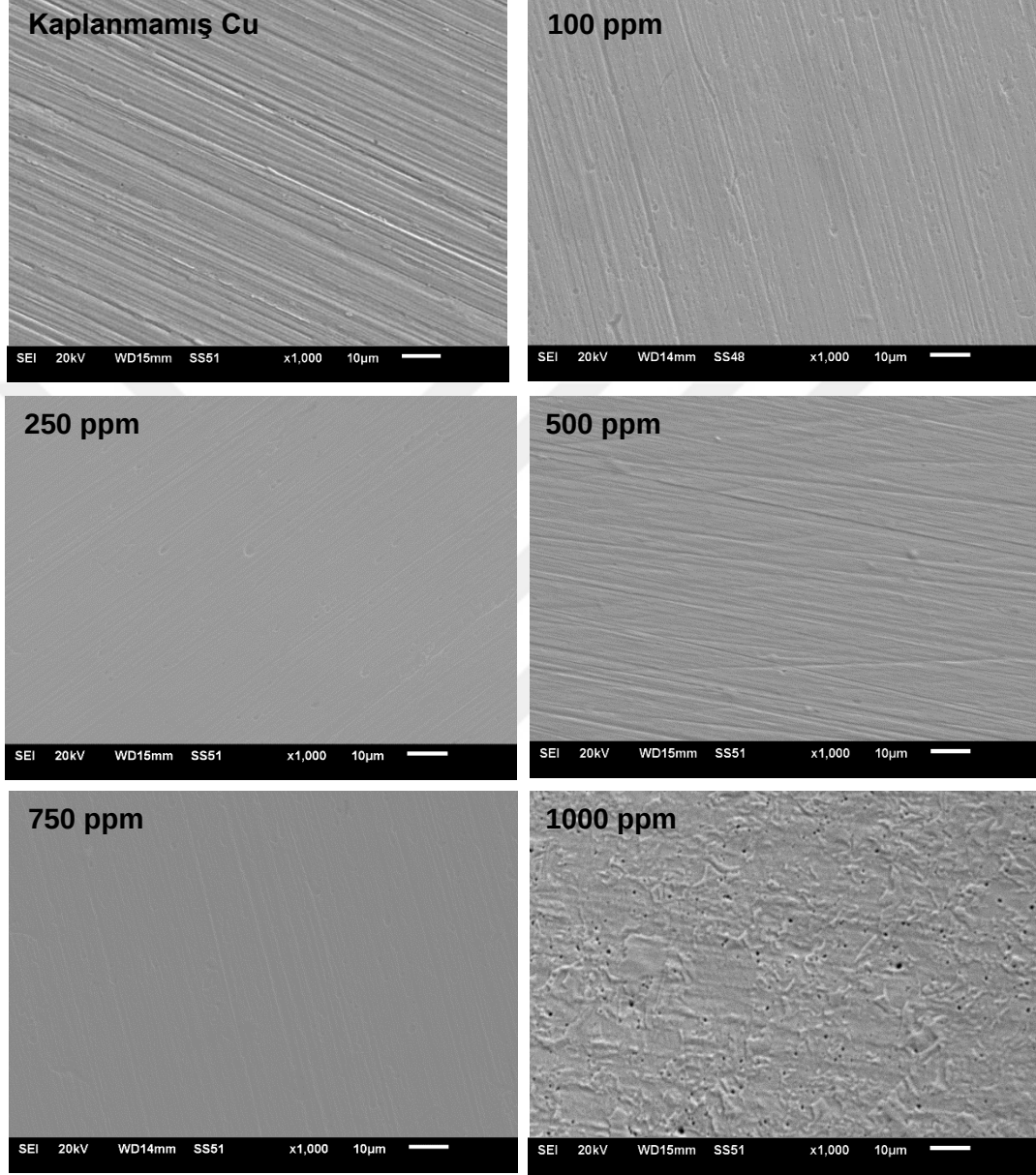
4.1.1. Parasetamol SAM Filmlerinin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Korozyon İnhibisyon Etkileri

PC-SAM filmlerinin hazırlanması amacıyla, Türkiye'de ticari olarak pazarlanan parasetamol (PC) tabletleri kullanılmıştır ve "Materyal ve Yöntem" bölümünde açıklanan SAM film hazırlama prosedürü uygulanmıştır. Bu prosedür, çalışmada kullanılan tüm derişimler için aynı şekilde standartlaştırılmış biçimde uygulanmıştır.

4.1.1.1. Yüzey Karakterizasyonu

Farklı derişimlerde PC içeren etanol çözeltilerinde 24 saatlik film hazırlama süreci sonunda elde edilen modifiye edilmiş (Cu/PC-SAM) ve kaplanmamış Cu elektrotlara ait SEM görüntüleri Şekil 4.3'te verilmiştir. Kapanmamış Cu yüzeyi, nispeten düzgün ve temiz bir morfolojiye sahiptir (Salcı ve Solmaz, 2018; Solmaz vd., 2024). Yüzeydeki çizikler,

elektrot hazırlanması sırasında uygulanan mekanik parlatma işleminden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.3. Farklı derişimlerde PC içeren etanol içerisinde 24 saat film oluşum süresi sonunda hazırlanan Cu/PC-SAM ve kaplanmamış Cu elektrotların SEM görüntüleri

PC içeren çözeltilere daldırılan Cu elektrotlar üzerinde, yüzey filmlerinin oluşumu açıkça gözlenmektedir. Bu filmlerin fiziksel yapısı ve kalınlığı, PC derişimine bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Her ne kadar tam anlamıyla doğrusal bir ilişki bulunmasa da, derişim arttıkça daha kalın film oluşumu eğilimi ortaya çıkmaktadır. Oluşan bu filmler, alttaki Cu yüzeyine güçlü şekilde tutunmakta ve yüzeyi etkili biçimde kaplamaktadır. Bu

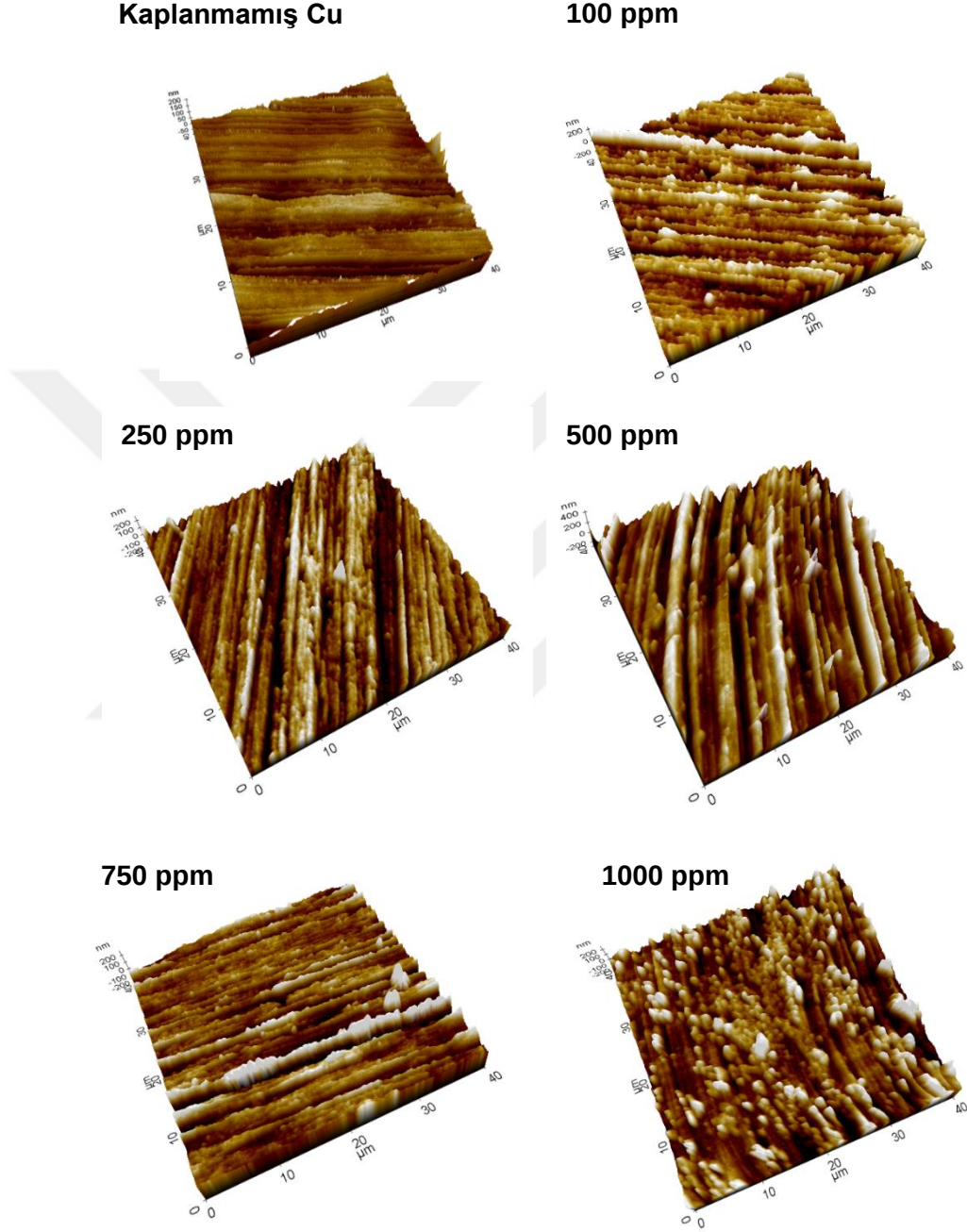
özellik, korozyon koruma uygulamaları açısından oldukça önemlidir (Solmaz vd., 2024; Salcı ve Solmaz, 2018).

SAM'ların kendi kendine oluşma mekanizması (Love vd., 2005) göz önüne alındığında, farklı derişimlerde moleküler yönelim, istiflenme yoğunluğu ve moleküller arası etkileşimlerde değişiklikler beklenmektedir (Jiang vd., 2017). Şekil 4.3'ten de görüldüğü üzere, 100 ppm PC derişimiyle hazırlanan yüzeylerde film oluşumu başlamaktadır. Yüzey hala hafif pürüzlü olup çizgisel izler kısmen belirgindir; bu da film tabakasının oldukça ince olduğunu ve SAM oluşumunun henüz erken aşamalarında olduğunu göstermektedir. 250–750 ppm derişim aralığında, yüzeyin daha düzgün, çiziklerin daha az belirgin ve filmin daha yoğun, homojen ve yüzeyi neredeyse tamamen kaplayacak şekilde dağıldığı gözlemlenmektedir. Bu gözlemler, PC moleküllerinin Cu yüzeyine daha organize, etkili ve güçlü bir şekilde adsorbe olduğunu göstermektedir. 1000 ppm PC derişiminde ise, yüzeyde topaklanmalar ve düzensiz yapılar belirginleşmektedir. Bu derişimde film yapısı kısmen bozulmakta veya homojen olmayan bir dağılım göstermektedir. Bu durum, yalnızca PC molekülleri ile metal yüzey arasındaki etkileşimlerin değil, aynı zamanda artmış moleküler derişim nedeniyle moleküller arası düzensiz etkileşimlerin ve istiflenme bozukluklarının da etkili olabileceğini göstermektedir (Itoh vd., 1995). Film oluşum mekanizmasının daha ayrıntılı anlaşılabilmesi için ileri düzey yüzey karakterizasyon tekniklerine ihtiyaç duyulmaktadır.

Şekil 4.4'te, farklı PC derişimlerinde (100–1000 ppm) hazırlanan Cu/PC-SAM elektrotlarına ait 24 saatlik film kaplama süresi sonunda elde edilen üç boyutlu AFM görüntüleri verilmiştir. Karşılaştırma amacıyla, kaplanmamış Cu elektrotun topografik görüntüsü de aynı şekilde gösterilmiştir. Kaplanmamış Cu yüzeyi, mekanik parlatma izlerine bağlı olarak çizgisel yapılarla birlikte nispeten pürüzsüz bir yüzey morfolojisi sergilemektedir (Solmaz vd., 2024). Bu durum, yüzeyde herhangi bir koruyucu film oluşmadığını ve dış etkilere doğrudan maruz kalabileceğini göstermektedir.

Buna karşılık, PC-SAM ile kaplanmış yüzeylerde, pürüzlülük düzeyi ve kaplama homojenliğinde belirgin değişiklikler gözlenmiştir. 100 ppm PC derişiminde hazırlanan SAM kaplamalı yüzeyde, hafif düzeyde pürüzlülük artışı izlenmektedir. Bu durum, sınırlı sayıda PC molekülünün yüzeye adsorbe olduğunu ve SAM oluşumunun başlangıç

aşamasında olduğunu göstermektedir. Yüzeyde gözlenen hafif dalgalanmalar, moleküler istiflenmenin henüz tamamlanmadığına işaret etmektedir.



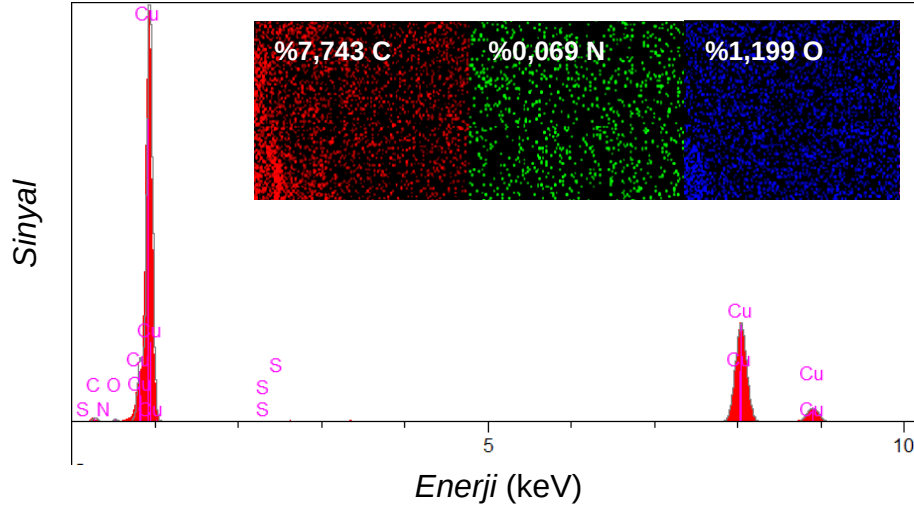
Şekil 4.4. Farklı derişimlerde PC içeren etanol içerisinde 24 saat film oluşum süresi sonunda hazırlanan Cu/PC-SAM ve kaplanmamış Cu elektrotların üç boyutlu AFM görüntüleri

250 ppm ve 500 ppm derişimlerinde, SAM tabakasının daha yoğun ve homojen biçimde oluştuğu, moleküler adsorpsiyonun daha düzenli gerçekleştiği gözlemlenmektedir. Genel eğilim olarak PC derişimi arttıkça film kalınlığı artmaktadır. Ancak, 1000 ppm derişimde,

yüzeyde topografik bozulmalar ve kümelenme benzeri yapılar ortaya çıkmaktadır. Bu durum, yüksek derişime bağı olarak SAM yapısının ideal düzenini bozan moleküller arası etkileşimlerin artması ve düzenli istiflenmenin bozulması ile açıklanabilir.

AFM bulguları, SEM analizleri ile tutarlılık göstermektedir (Şekil 4.3) ve Cu yüzeyine güçlü şekilde tutunmuş, derişime bağı olarak morfolojik özellikleri değışen PC-SAM filmlerinin oluştuğunu göstermektedir. Özellikle yüzeyi tamamen kaplayan ve metal yüzeyine sıkı bir şekilde bağılanan SAM filmler, korozyon önleyici uygulamalar açısından oldukça uygun yapılardır. Uygulanan yöntemde, moleküllerin Cu yüzeyine kimyasal bağlarla tutunması, klasik kaplamalara kıyasla su alımı sonrası şişme ya da film ayrılma riskini azaltmaktadır. Bununla birlikte, bazı PC moleküllerinin kimyasal olarak bağılanmış ilk tabakanın üzerine fiziksel etkileşimlerle tutunması da olasıdır ve bu durum göz ardı edilmemelidir. Dolayısıyla bu tür filmler, pratik uygulamalarda uzun süreli performans sergileme potansiyeline sahiptir. Yüzey analizleri elektrokimyasal ölçümlerle birlikte değıerlendirildiğinde; bu amaçla en iyi PC-SAM filminin 250 ppm PC derişiminde hazırlandığını göstermiştir. Bu nedenle, bundan sonraki bazı analizlere sadece bu derişimde devam edilmiştir.

PC moleküllerinin Cu yüzeyindeki varlığı, film oluşumu, kimyasal bileşimi, dağılımı ve yoğunluğuna ilişkin bilgi elde etmek amacıyla EDX analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.5,'te 250 ppm PC derişiminde hazırlanan Cu/PC-SAM yüzeyine ait EDX spektrumunu ve EDX haritalama görüntüleri verilmiştir. EDX spektrumunda, yüzeyde karbon (C), azot (N) ve oksijen (O) elementlerine ait karakteristik sinyaller tespit edilmiştir. Yüzeyde ortalama %7,743 C, %1,199 O ve %0,069 N elementi bulunmaktadır. Bu elementlerin varlığı, SAM yapısının organik moleküller içerdiğini ve PC moleküllerinin yüzeye adsorbe olduğunu doğrulamaktadır. C içeriğinin yüksek olması, PC moleküllerinin fenolik ve aromatik yapılarının yüzeye adsorpsiyonunu desteklemektedir. O varlığı, PC molekülündeki hidroksil ve amid gruplarına işaret ederken, N elementi ise PC'nin amid grubuna işaret etmekte olup molekülün Cu yüzeyine kimyasal etkileşim yoluyla tutunduğunu desteklemektedir. Cu'dan gelen baskın sinyal (%90,989) film altındaki yüzey ile tutarlıdır. Eser miktardaki kükürt (S), PC'nin temel yapısında bulunmamakla birlikte muhtemelen numune hazırlığı sırasında oluşan kontaminasyon veya yardımcı maddelerden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.5. 250 ppm PC derişimli etanol çözeltisinde hazırlanan Cu/PC-SAM elektrot yüzeyinin EDX spektrumu, Cu yüzeyindeki seçili elementlerin elementel dağılımı (EDX haritalama görüntüleri)

EDX haritalama görüntülerinde, C, O ve N elementlerinin Cu yüzeyi boyunca homojen olarak dağıldığı gözlemlenmektedir. Bu durum, SAM yapısının tüm yüzeye yayıldığını ve yalnızca lokal bölgelerde değil, genel olarak yüzeyin tamamında moleküler adsorpsiyon gerçekleştiğini doğrulamaktadır. Bu bulgular, SEM ve AFM analizleriyle güçlü uyum sergilemektedir ve etkili korozyon koruması sağlamak için 250 ppm PC derişiminin optimum değer olduğunu desteklemektedir.

Temas açısı ölçümleri, yüzeylerin hidrofilik/hidrofobik karakteri ve ıslanabilirlik düzeyi hakkında nicel veri sağlamaktadır. Bu ölçümler, SAM filmlerinin kimyasal bileşimini ve yüzey yapılarını yansıtır. Tablo 4.1, farklı PC derişimlerinde (100-1000 ppm) hazırlanan Cu/PC-SAM elektrotlarının ve kaplanmamış Cu elektrotun ortalama temas açıları karşılaştırmalı olarak verilmektedir. Kapanmamış Cu yüzeyinin ortalama temas açısı 55° olarak ölçülmüştür. Bu değer, yüzeyin orta düzeyde hidrofilik karaktere sahip olduğunu göstermektedir (Salcı ve Solmaz, 2018).

Kaplama sonrası temas açısı değerleri, kullanılan PC derişimine bağlı olarak değişim göstermektedir. PC-SAM kaplamasıyla birlikte, temas açısı genellikle azalmakta ve yüzey daha hidrofilik hale gelmektedir. 100 ppm PC derişimde hazırlanan yüzeyde temas açısı 44° 'ye düşmektedir. Bu azalma, yüzeyin daha hidrofilik hale geldiğini ve SAM oluşumunun henüz başlangıç aşamasında olduğunu göstermektedir. 250 ppm PC derişimde hazırlanan modifiye elektrot yüzeyinde ölçülen daha düşük temas açısı (33°), daha düzenli

ve yoğun bir SAM tabakasının varlığına işaret etmektedir. 500 ppm ve 750 ppm’de modifiye edilmiş elektrotlarda gözlenen göreceli temas açısı artışı, metal yüzeyinde moleküler oryantasyonun daha düzensiz bir yapı kazandığını düşündürmektedir (Extrand ve Moon, 2010; Waghmare ve Mitra, 2010). 250 ppm’de hazırlanan yüzey ile karşılaştırıldığında SAM yapısının daha az yoğun ya da homojen olmadığına da işaret etmektedir. Ancak, bu artışlara rağmen ölçülen ortalama temas açıları, hala kaplanmamış Cu yüzeyine kıyasla daha düşük olup, yüzey modifikasyonunun sürdüğünü göstermektedir. 1000 ppm PC derişiminde modifiye edilmiş Cu/PC-SAM elektrotun ortalama temas açısı, en düşük 26° olarak ölçülmüştür. Bu durum, yüzeyin oldukça hidrofilik hale geldiğini göstermektedir. Bu kadar düşük bir değer, filmde bozulmalar veya kusurlu bölgelerin oluştuğunu da gösterebilir. Bu durum, SEM ve AFM analizlerinde gözlenen yapısal bozukluklarla da örtüşmektedir. Düşük temas açısı, genellikle PC moleküllerinden gelen polar fonksiyonel grupların artan yüzey etkisi ve film kalınlığının artışıyla ilişkili hidrofiliklik artışını yansıtmaktadır. Benzer sonuç tritiyosiyanürik asit SAM’ları ve SAM filmindeki polar grupların varlığıyla ilişkili değişim için de rapor edilmiştir (Chen vd., 2013).

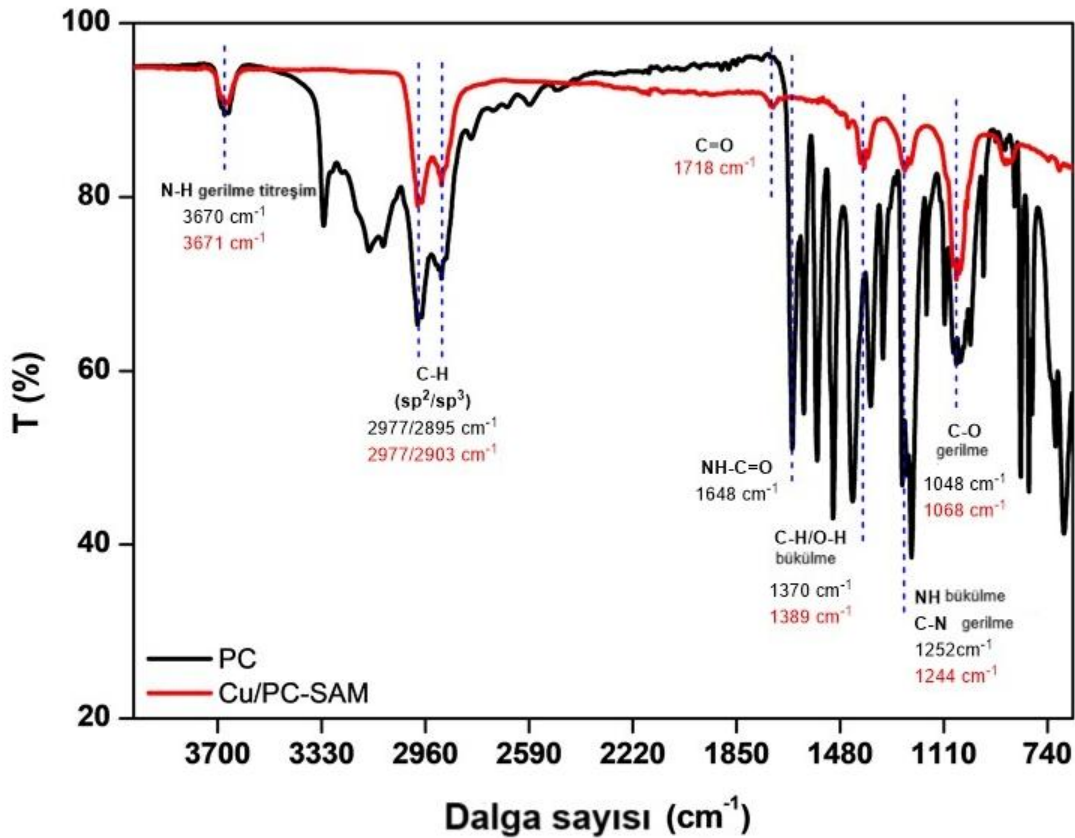
Genel olarak temas açısı verileri, Cu yüzeyinin PC-SAM filmleriyle başarıyla modifiye edildiğini ve derişime bağlı olarak yüzeyin ıslanabilirliğinde önemli değişimler gözlemlendiğini göstermektedir. Özellikle 250 ppm derişimde temas açısında gözlenen belirgin azalma, bu derişimin optimum film oluşumu için uygun olduğunu desteklemektedir..

Tablo 4.1. Kaplanmamış Cu ve PC-SAM kaplanmış Cu yüzeylerin ortalama temas açıları

C (ppm)	Temas açısı (°)
Kaplanmamış Cu	55
100	44
250	33
500	48
750	42
1000	26

PC-SAM film kaplaması sonrası temas açısındaki düşüş, beklentilerin aksine görünse de (Hu vd., 2018), bu davranış Şekil 4.1 ve 4.2’de gösterildiği gibi PC formülasyonunda yer alan etkin ve yardımcı maddelerin hidrofilik karakteri ile açıklanabilir.

PC toz formu ve Cu elektrot üzerinde oluşturulan PC-SAM filmlerin FTIR spektrumları Şekil 4.6’da verilmektedir. Şekil 4.6’da siyah renkle gösterilen saf PC spektrumunda, yaklaşık 3670 cm^{-1} civarında gözlenen geniş bant, amin gruplarının varlığına işaret eden N-H gerilme titreşimiyle ilişkilendirilmektedir. $2977\text{--}2895\text{ cm}^{-1}$ aralığında oluşan rezonans pikleri, sp^3 alkanlara ve sp^2 alkenlere ait C-H gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. 1648 cm^{-1} ’deki pik, amid (NH-C=O) gruplarına ait gerilme titreşimini temsil ederken, 1370 cm^{-1} civarındaki bant, C-H ve O-H bükülmelerine karşılık gelmektedir. Ayrıca, 1252 cm^{-1} civarında gözlenen bantlar, N-H bükülmeleri ve C-N gerilme titreşimlerine işaret etmektedir (Şekil 4.6, siyah çizgi).

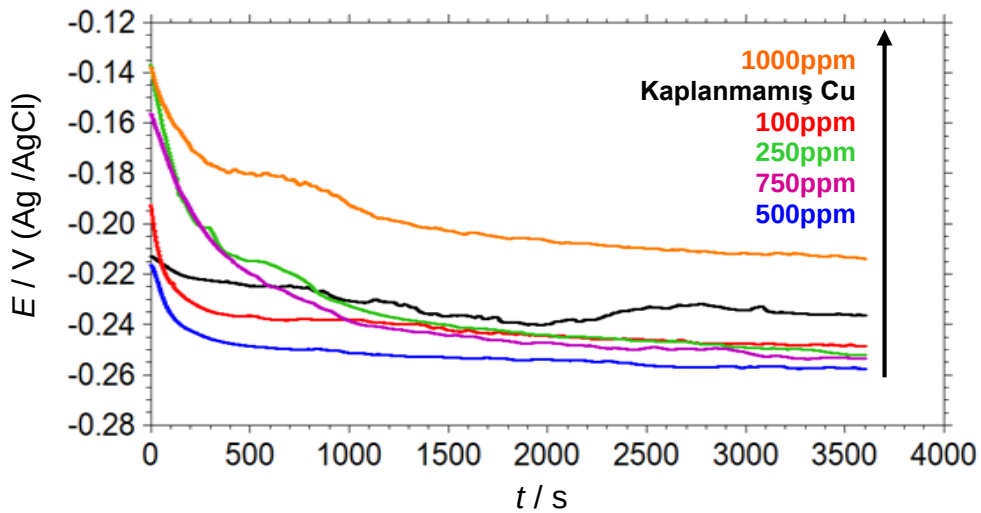


Şekil 4.6. Toz PC ve Cu yüzeyinden kazınmış PC-SAM filmlerin FTIR spektrumları

Benzer şekilde, Cu/PC-SAM elektrot yüzeyinden kazınarak elde edilen filmin FTIR spektrumu (Şekil 4.6, kırmızı çizgi), PC tozunda gözlemlenen fonksiyonel gruplara karşılık gelen karakteristik absorpsiyon bantlarını içermektedir. Bu bantların korunmuş olması, PC'nin organik bileşenlerinin, Cu yüzeyinde kendiliğinden oluşan düzenli tek tabakalı (SAM) film yapısı içinde stabil kaldığını göstermektedir. Bu bulgu, etanollü PC çözeltisinde oluşturulan Cu/PC-SAM filmlerinin, PC moleküllerinin özgün kimyasal yapısını yüzeyde başarılı şekilde muhafaza ettiğini güçlü biçimde desteklemektedir.

4.1.1.2. Korozyon Testleri

E_{adp} değerlerinin korozyon ortamda zamanla değişimi ($E_{adp}-t$), korozyonun başlaması, ilerlemesi ve koruyucu filmlerin veya inhibitör filmlerin anodik veya katodik inhibisyon mekanizmaları hakkında bilgi verir. Ayrıca, özellikle potansiyel salınımları, metal yüzeyindeki filmin kararlılığına ilişkin bilgi verir. EIS, LPR gibi bazı elektrokimyasal ölçümler, sistemin kararlı bir denge potansiyeline ulaşmasından sonra gerçekleştirildiği için, bu tür ölçümlerden önce E_{adp} değerinin zamanla değişiminin takip edilmesi ve değerlendirilmesi oldukça önemlidir. E_{adp} değerinin dengeye ulaştıktan sonra ölçümlerin yapılması, elde edilecek sonuçların tutarlılığını ve güvenilirliğini artırır (Arjmand ve Adriaens, 2012; Solmaz vd., 2023, 2024).



Şekil 4.7. Farklı derişimlerde PC içeren ortamda hazırlanan Cu/PC-SAM elektrotlar ve kaplanmamış Cu elektrotun %3,5 NaCl çözeltisinde açık devre potansiyelinin zamanla değişimleri

Şekil 4.7, farklı derişimlerde PC içeren çözeltilerde hazırlanan Cu/PC-SAM ve kaplanmamış Cu elektrotların açık devre potansiyelinin (E_{adp}) zamanla değişimini göstermektedir. Eğriler, %3,5 NaCl çözeltisinde 3600 s boyunca kaydedilmiştir. Kaplanmamış Cu elektrotun başlangıç E_{adp} değeri yaklaşık -0,213 V (Ag/AgCl'ye karşı) olup, zamanla daha negatif değerlere doğru kaymıştır. Yaklaşık 2500 s daldırma süresi sonunda, potansiyel -0,236 V civarında kararlı bir değere ulaşmıştır (Salcı ve Solmaz, 2018; Solmaz vd., 2024). E_{adp} değerinin daha katodik potansiyellere kayması ve potansiyeldeki dalgalanmalar, klorür iyonlarının Cu yüzeyindeki oksit/hidroksit tabaklarıyla etkileşime girerek çözmesine öylece yüzeyde aktif bölgelerin oluşmasına bağlanmaktadır. Bu iyonlar, çözünür bakır-klorür kompleksleri oluşturarak pasif film oluşumunu engeller ve yüzeyi sürekli aktif bir korozyon ortamında tutar.

Farklı derişimlerde PC içeren çözeltilerle kaplanmış Cu/PC-SAM elektrotlarda, E_{adp} -t değişimlerinin kaplanmamış elektrota göre belirgin şekilde farklılık gösterdiği izlenmektedir. Kaplanmamış elektrotlarda gözlenen potansiyel salınımları büyük oranda kaybolmuş, sistem daha kısa sürede kararlı potansiyele ulaşmıştır. Bu durum, yüzeyde koruyucu ve kararlı filmlerin oluştuğuna işaret etmektedir (Sun vd., 2021). 3600 s daldırma süresi sonunda kaydedilen E_{adp} değerleri karşılaştırıldığında, film oluşumunda kullanılan PC derişimi arttıkça Cu/PC-SAM elektrotların E_{adp} değeri daha negatif (katodik) potansiyellere kaymaktadır. Bu eğilim, 100–750 ppm aralığında hazırlanan PC-SAM kaplamaların, özellikle katodik reaksiyon mekanizmasına etki ederek korozyon hızını yavaşlattığını göstermektedir (Belghiti vd., 2016; Sedik vd., 2022). Bu filmler, korozif Cl^- iyonlarının (Shouqing vd., 2017) ve/veya çözünmüş O_2 'nin (Hu vd., 2018) film gözeneklerinden metal yüzeyine difüzyonunu engelleyerek katodik korozyon mekanizmasını baskılar. Ancak, 1000 ppm PC derişimiyle hazırlanan elektrot, beklenmedik şekilde daha anodik potansiyele kaymaktadır. Bu davranış, SEM (Şekil 4.3) ve AFM (Şekil 4.4) analizleriyle de uyumlu olarak, muhtemelen yüksek derişimden kaynaklı aşırı doygunluk ve farklı film morfolojisi sonucu, PC moleküllerinin Cu yüzeyi üzerinde farklı bir organizasyon göstermesiyle açıklanabilir. Yüksek derişimlerde, moleküller arası etkileşimlerin artmasıyla oluşan yığılma, daha az homojen ve daha gözenekli bir film yapısına neden olmaktadır. Bu da oluşan filmin metal ve korozif ortam arasında etkili bir fiziksel bariyer oluşturma yeteneğini azaltmaktadır. Bu derişimde hazırlanan PC-SAM filmi, özellikle anodik reaksiyon mekanizmasını baskılayarak, anodik

kontrollü karma inhibitör gibi davranmaktadır (Oulabbas vd., 2022; Solmaz vd., 2024; Şahin vd., 2024).

Kaplanmamış Cu ve PC-SAM kaplanmış Cu elektrotlarının %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat daldırma süresi sonunda elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri (E -log i) Şekil 4.8'de verilmiştir. Bu eğrilerden belirlenen bazı elektrokimyasal parametreler Tablo 4.2'de verilmiştir. PC-SAM filmlerinin korozyon inhibisyon etkinliği (% η), aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% \eta = \left(\frac{i_{kor} - i'_{kor}}{i_{kor}} \right) \times 100 \quad (4.1)$$

Bu denklemde, i_{kor}' ve i_{kor} sırasıyla PC-SAM ile kaplanmış ve kaplanmamış Cu elektrotların korozyon akım yoğunluklarını ifade etmektedir.

Kaplanmamış Cu elektrotun korozyon potansiyeli (E_{kor}) -0,236 V ve korozyon akım yoğunluğu (i_{kor}) $70,74 \mu A cm^{-2}$ olarak belirlenmiştir. Nispeten yüksek i_{kor} değeri, korozif ortamda Cu metalinin aktif çözünmesinin bir göstergesidir (Salcı ve Solmaz, 2018). NaCl çözeltisinde, Cu metali başlangıçta Cu(I)'e yükseltgenmekte ve Cu yüzeyinde çözünmeyen $CuCl_{(k)}$ oluşmaktadır. Daha sonra Cu(I), Cl^- iyonlarıyla etkileşerek Cu(II)'ye dönüşmekte ve bu da çözünür komplekslerin oluşumuna ve yüzeyden ayrılmasına neden olmaktadır. Bu süreçteki anodik çözünme mekanizması aşağıdaki şekilde tanımlanabilir (Karthik ve Sethuraman, 2015; Gerengi vd., 2016; Kozlica, 2021):

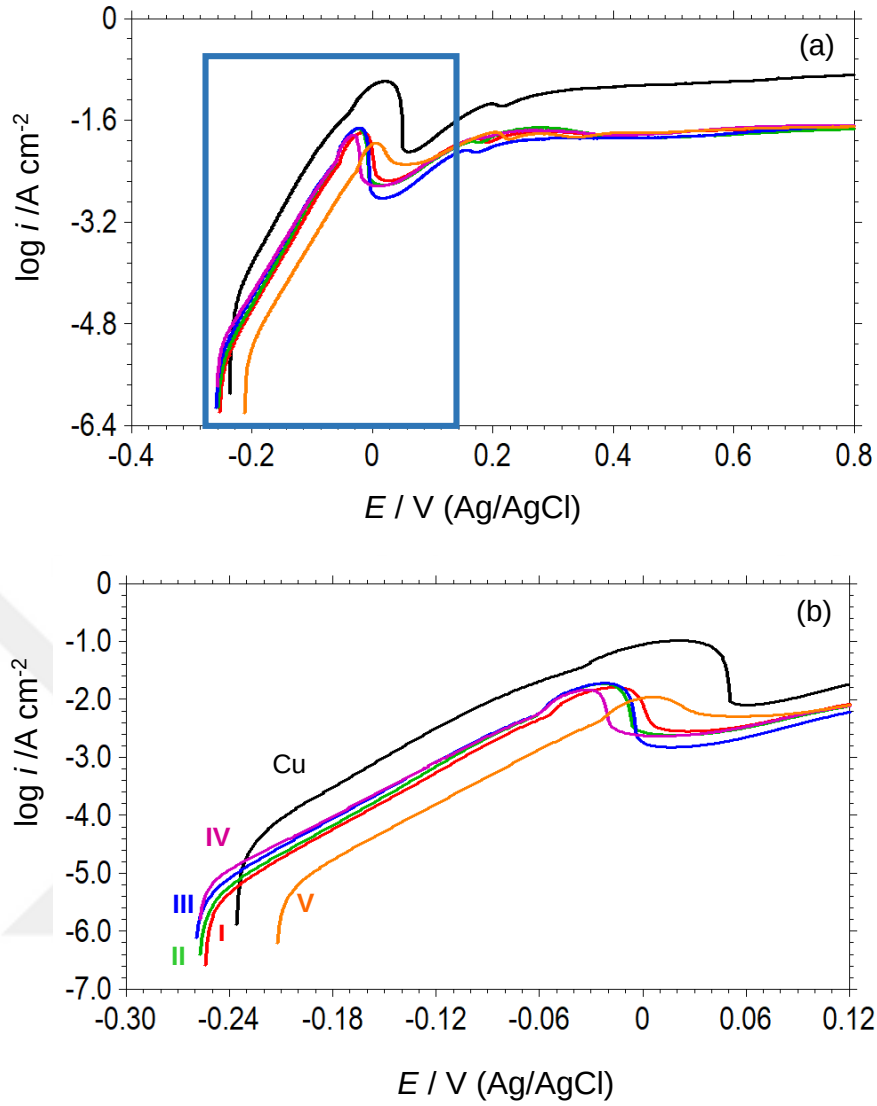


Şekil 4.8 ve Tablo 4.2 incelendiğinde, Cu yüzeyinde PC-SAM kaplaması sonrası akım yoğunluklarının anlamlı düzeyde azaldığı görülmektedir. En düşük i_{kor} değeri olan $3,77 \mu A cm^{-2}$ ve en yüksek korozyon inhibisyon etkinliği olan %94,7, 250 ppm PC derişiminde

hazırlanan Cu/PC-SAM elektrot için gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar, yüzey karakterizasyon analizleriyle de tutarlı olup, oluşan PC-SAM filminin yüksek yüzey yoğunluğu, homojen dağılımı ve koruyucu özelliğiyle açıklanabilir. Filmler, aynı zamanda metal ile korozif ortam arasında etkili bir fiziksel bariyer görevi görmektedir (Milošev vd., 2021; Liu vd., 2022).

100-750 ppm PC derişimlerinde hazırlanan Cu/PC-SAM elektrotların E_{kor} değeri, kaplanmamış Cu elektrota göre daha katodik değerlere kaymıştır. Bu durum, bu derişim aralığında hazırlanan SAM filmlerinin özellikle katodik reaksiyon mekanizmasına etki ederek inhibisyon sağladığını göstermektedir. Ancak, 1000 ppm PC derişiminde hazırlanan Cu/PC-SAM elektrotta E_{kor} değeri kaplanmamış bakıra göre daha soy potansiyele kaymıştır. Bu davranış, yüksek derişimlerde hazırlanan filmlerin anodik reaksiyona daha fazla etki ettiğini ve yüzeyde fiziksel bariyer etki göstererek inhibisyon sağladığını göstermektedir.

Şekil 4.8'de büyütölmüş potansiyel bölgesinden de anlaşılacağı üzere, Cu metali bu bölgede aktif olarak çözünmektedir. PC-SAM kaplama, bakırın çözünme hızını belirgin şekilde azaltmaktadır. Bu davranış, yüzeyde sıkı ve yoğun film oluşumu ile açıklanabilir. Tafel bölgelerinde, SAM kaplı elektrotların daha yavaş Cu çözünme kinetiğı sergilemesi, inhibisyon etkisinin açık göstergesidir. En düşük akım yoğunluğunun 250 ppm PC derişiminde gözlemlenmiş olması, bu derişimde elde edilen filmlerin korozyon koruma açısından en etkin, sıkı ve kompakt yapıya sahip olduğunu göstermektedir (Norman ve Badia, 2007; Chen, 2013; Telegdi, 2020). Şekil 4.8(b)'de daha açık bir şekilde gösterilen Tafel bölgesinde, E -log i eğrileri doğrusal bir değışim sergilemekte olup metal çözünme reaksiyonunun bu bölgede yük transfer kontrollü olduğunu göstermektedir (Yıldız vd., 2024). Bu bölgede, E -log i eğrileri hemen hemen paralel olup, karşılık gelen anodik Tafel eğimleri (b_a) (Tablo 4.2), kaplanmamış Cu elektrotaile kıyaslandığında (66 mV dec^{-1}) önemli ölçüde değışmediğı görölmektedir ($62\text{-}66 \text{ mV dec}^{-1}$). Bu da, PC-SAM filmlerin anodik çözünme mekanizmasını değıştirmeden koruyucu etki sağladığını göstermektedir (Salcı ve Solmaz, 2018; Michael vd., 2024; Solmaz vd., 2024a). PC derişimi arttıkça b_a değerlerinde gözlenen önemsiz küçük artış, metal yüzeyinde PC moleküllerinin birikmesine bağlanabilir.



Şekil 4.8. 100 ppm (●/I), 250 ppm (●/II), 500 ppm (●/III), 750 ppm (●/IV), 1000 ppm (●/V) PC derişimlerinde hazırlanan Cu/PC-SAM elektrotların ve kaplanmamış Cu (●) elektrotun %3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri (a), eğrilerin büyütölmüş Tafel bölgeleri (b)

Tablo 4.2. Farklı PC derişimlerinde hazırlanan Cu/PC-SAM elektrotlar ve kaplanmamış Cu elektrotun yarı-logaritmik akım-potansiyel eğrilerinden belirlenen elektrokimyasal parametreler

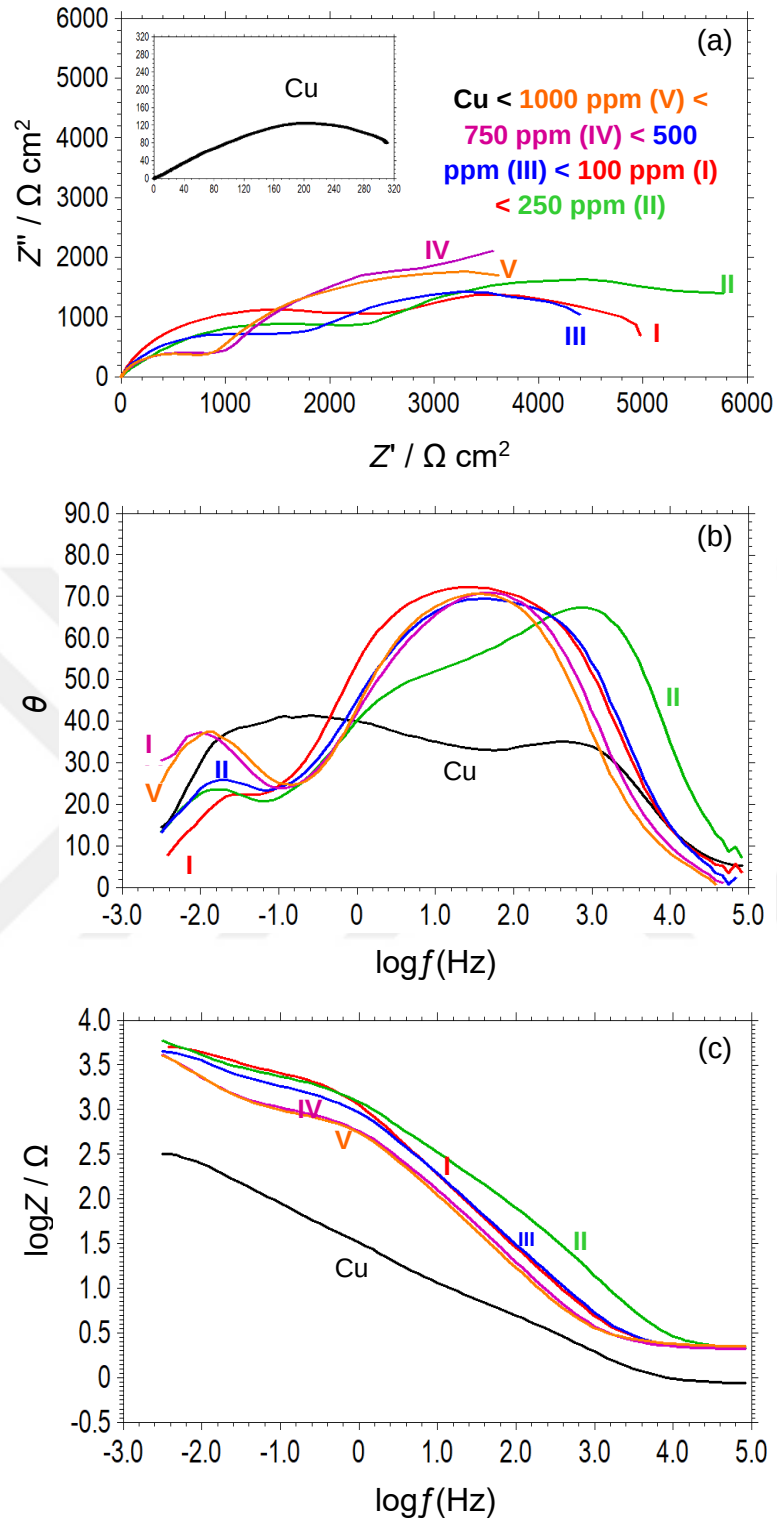
C (ppm)	E_{kor} (V)	$\dot{I}_{kor}$ ($\mu A\ cm^{-2}$)	b_a (mV dec ⁻¹)	η (%)
Kaplanmamış Cu	-0,236	70,74	60	-
100	-0,251	3,81	62	94,6
250	-0,254	3,77	62	94,7
500	-0,257	4,67	63	93,4
750	-0,256	5,94	66	91,6
1000	-0,216	5,82	64	91,8

Kaplanmamış Cu elektrot ve PC-SAM ile kaplanmış Cu elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat daldırma sonunda elde edilen Nyquist ve Bode ($\log f - \theta$ ve $\log f - \log Z$) grafikleri Şekil 4.9'da verilmiştir. Deneysel veriler, Şekil 4.10'da önerilen elektriksel eşdeğer devre diyagramı (EECD) esas alınarak Zview yazılımı yardımıyla başarıyla uygulanmış (fit edilmiş) ve elde edilen fitting parametreleri Tablo 4.3'te verilmiştir. Tablo 4.3'te verilen Ki-kare (χ^2) değerlerinin çok düşük olması, Cu/PC-SAM ara yüzeyini modellemek için önerilen EECD'nin bu sistem için uygunluğunu doğrulamaktadır. Burada, R_s çözelti direnci, R_{ct} yük transfer direnci, R_d difüz tabaka direnci, R_a yüzeydeki birikintilerin oluşturduğu direnci (korozyon ürünleri, mevcut herhangi bir molekül veya iyon vb.), R_f film direnci (Bakır oksitler/hidroksitler/klorürler, adsorbe olmuş inhibitör molekülleri, SAM filmi vb.), R_{por} gözenek direnci (yüzeyde kaplanmamış alanlar ve/veya gözeneklere karşılık gelen) ve R_p toplam direnç, yani polarizasyon direncidir ($R_p = R_f + R_{por}$ ($R_{por} = R_{ct} + R_d + R_a$)). CPE_f filme ait sabit faz elemanı, CPE_{dl} ise çift tabaka kapasitansına karşılık gelen sabit faz elemanıdır. n ideal bir kapasitör davranışından sapmayı ifade eden, yüzey homojensizliğini gösteren bir parametredir (Solmaz vd., 2024b, 2023). Bu çalışmada, ideal kapasitör (C) yerine Y^0 ve n içeren bir CPE (Constant Phase Element) tercih edilerek sistemin gerçek korozyon davranışı daha iyi modellenmiştir (Salcı ve Solmaz, 2018; Milošev vd., 2021; Sedik vd., 2022; Liu vd., 2022; Solmaz vd., 2024b).

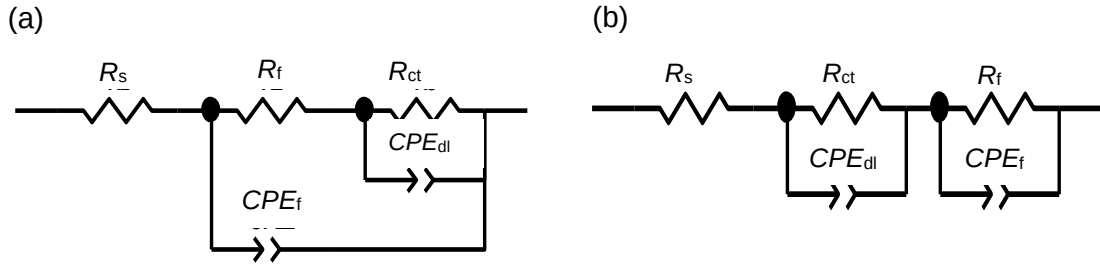
İlgili inhibisyon etkinliği ($\% \eta$), aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır:

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

Bu denklemde R_p , kaplanmamış Cu elektrota ait polarizasyon direncini, R_p' ise C-SAM ile modifiye edilmiş Cu elektrotların polarizasyon direncini temsil etmektedir.



Şekil 4.9. 100 ppm (●/I), 250 ppm (●/II), 500 ppm (●/III), 750 ppm (●/IV), 1000 ppm (●/V) PC derişimlerinde hazırlanan Cu/PC-SAM elektrotlar ve kaplanmamış Cu elektrotun (●) %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat daldırma sonunda elde edilen Nyquist (a), Bode ($\log f - \theta$ (b) ve $\log f - \log Z$ (c)) eğrileri



Şekil 4.10. Kaplanmamış Cu/NaCl (a) ve Cu/PC-SAM/NaCl-çözelti (b) ara yüzleri için önerilen elektriksel eşdeğer devre diyagramları

Tablo 4.3. Farklı PC derişimlerinde hazırlanmış Cu/PC-SAM elektrotlar ve kaplanmamış Cu elektrotun fitting parametreleri

	R_{ct}	CPE_{dl}		R_f	CPE_f		η (%)	χ^2
	($\Omega \text{ cm}^2$)	Y^o ($10^{-6}/\text{s}^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$)	n_{dl}	($\Omega \text{ cm}^2$)	Y^o ($10^{-6}/\text{s}^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$)	n_f		
Kaplanmamış Cu	3,31	2425,2	0,73	350	12615	0,54		
100 ppm	2542	169	0,84	2806	3218	0,91	93,4	0,001
250 ppm	1839	131	0,74	4844	1856	0,72	94,7	0,018
500 ppm	1556	182	0,82	3733	2725	0,80	93,3	0,001
750 ppm	873	259	0,84	5483	4456	0,79	94,4	0,002
1000 ppm	833	291	0,84	4659	4578	0,82	93,2	0,001

Şekil 4.10a-c incelendiğinde, PC-SAM ile modifiye edilmiş elektrotlarda elde edilen Nyquist eğrilerinin, daha büyük çaplı ve iki ayrı yarımdan oluştuğu görülmektedir. Yüksek–orta frekans aralığında gözlenen ilk yarımda, $CPE_{dl} - R_{ct}$ çiftini, yani çift tabaka ve yük aktarım süreçlerini temsil etmektedir. Düşük frekans bölgesinde ortaya çıkan ikinci yarımda ise $CPE_f - R_f$ çiftine, yani kaplama filmi ve onunla ilişkili direnç bileşenlerine karşılık gelmektedir.

Şekil 4.10 ve Tablo 4.3'te yer alan veriler, Cu yüzeyinin PC-SAM ile kaplanması sonucu, yarımda dairelerin çapının belirgin şekilde arttığını, yani toplam polarizasyon direnci (R_p) değerinin yükseldiğini göstermektedir. Bu artış, SAM filmlerinin korozyon türleri metal yüzeyine ulaşmasını engelleyen etkili bir fiziksel bariyer görevi gördüğünü ve böylece Cu metalinin korozyon hızını önemli ölçüde düşürdüğünü ortaya koymaktadır.

Hesaplanan inhibisyon etkinliği ($\% \eta$), kaplama çözeltisinde kullanılan PC derişimine bağı olarak %93,2 ile %94,7 arasında değışmektedir. Bu fark, Şekil 4.3–4.5’te detaylandırıldığı üzere, farklı PC derişimlerinin oluşturduğu filmlerin homojenliği, kalınlığı ve moleküler düzenindeki değışikliklerle ilişkilidir. En yüksek inhibisyon etkinliği, 250 ppm PC derişimi ile hazırlanan Cu/PC-SAM elektrot için elde edilmiştir. Bu durum, bu derişimde daha homojen, kompakt ve düzenli bir SAM yapısının oluştuğına işaret etmektedir (Milošev vd., 2021). PC derişimi arttıkça R_f değıeri genellikle yükselirken, R_{ct} değıeri azalma eğilimi göstermektedir. Bu durum, Cu yüzeyinde daha fazla PC molekülünün adsorpsiyonu ile yük transfer mekanizmasının yavaşladığını ancak bir noktadan sonra moleküler yığılma ve yapısal bozukluklar nedeniyle bu etkinin zayıfladığını göstermektedir. Bu da, optimum performansın yalnızca film kalınlığına değıil, film bütünlüğü ve moleküler istiflenme dengesine bağı olduğunu göstermektedir.

Kaplanmamış Cu elektrot ile karşılaştırıldığında, Cu/PC-SAM elektrotların *CPE* değıerleri önemli ölçüde düşüktür. Bu durum, SAM kaplamasının çift tabaka kalınlığını arttırması ile açıklanmakta olup, Cu yüzeyinin çözeltiden daha az iyonla etkileşmesini sağlamaktadır. Bu gözlem, Helmholtz çift tabaka modeli ile uyumludur ve PC-SAM filminin Cu yüzeyini kısmen veya tamamen kapladığını, bu sayede ara yüzey kapasitansını düşürdüğünü göstermektedir (Gerengi vd., 2016; Qiang vd., 2018). n parametresinin ideal kapasitör değıeri olan 1.0’dan sapması (daha düşük olması), sistemde yüzey homojensizlikleri, film yapısındaki kusurlar ve frekansa bağı dielektrik özelliklerin varlığına işaret etmektedir (Chen vd., 2016). Bu da, gerçek korozyon ortamlarında ideal davranıştan sapmaların beklenen bir sonuç olduğunu doğrulamaktadır.

LPR tekniğı, metal yüzeyinde oluşan organik filmlerin elektrokimyasal özelliklerinin hızlı ve hassas şekilde belirlenmesine olanak tanıyan bir yöntemdir. LPR ölçümlerinden elde edilen akım-potansiyel eğrilerinin eğiminden hesaplanan R_p değıerleri eşitlik (4.5) kullanılarak hesaplanan $\% \eta$ değıerleri Tablo 4.4’te verilmiştir.

Tablo 4.4’te verilen veriler, tüm PC derişimlerinde hazırlanan PC-SAM kaplamaların, Cu elektrotun korozyona karşı direncini artırdığını göstermektedir. Elektrotlara ait R_p değıerleri ve karşılık gelen korozyon inhibisyon etkinlikleri, kullanılan PC derişimine bağı olarak değışmekte olup, 250 ppm PC derişiminde maksimum değıerlere ulaşmaktadır. Bu

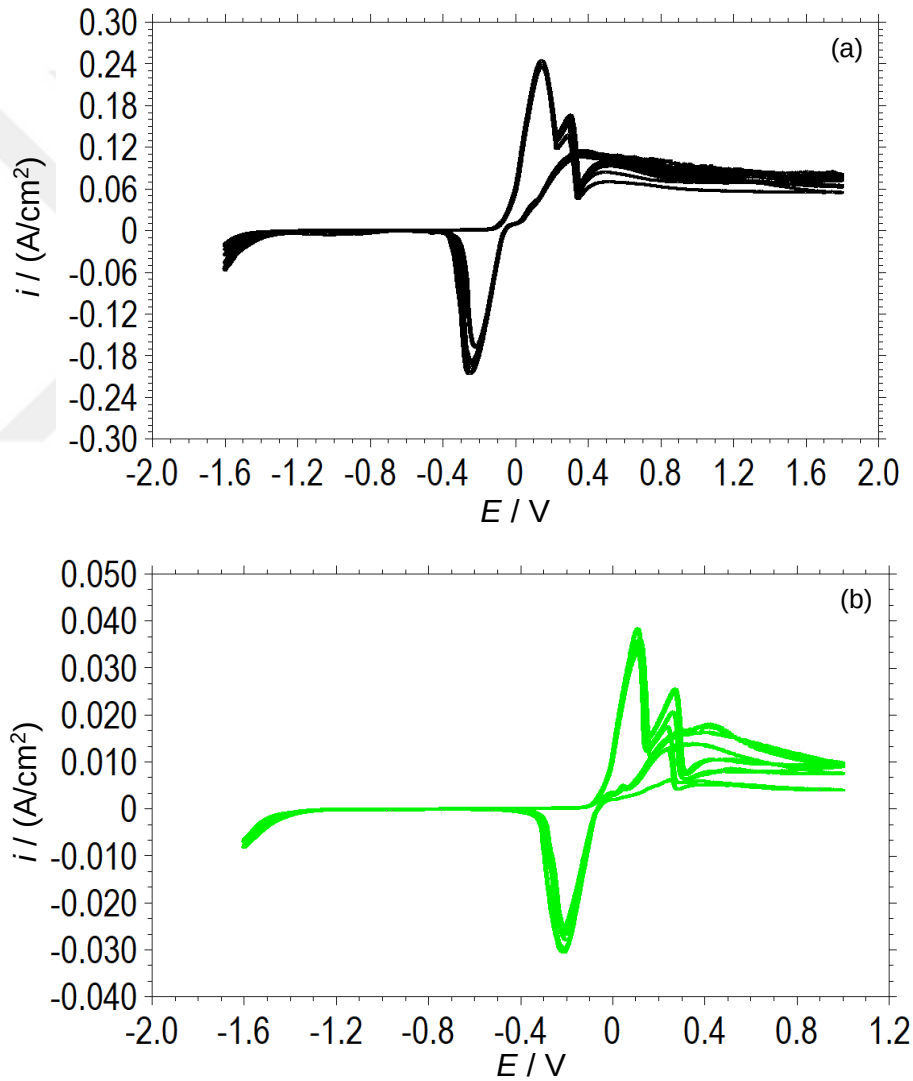
derişimde elde edilen PC-SAM filmi, hem fiziksel hem de elektrokimyasal bir bariyer görevi görerek, bakır yüzeyindeki aktif bölgeleri korozif iyonların etkisine karşı etkili bir şekilde izole etmekte ve metal/elektrolit ara yüzeyindeki yük transferini önemli ölçüde azaltmaktadır. Bununla birlikte, daha yüksek PC derişimlerinde, film yapısında ve kalitesinde meydana gelen bozulmalar nedeniyle, korozyon koruma etkinliğinde kısmi düşüşler gözlenmiştir. Bu durum, aşırı derişimlerin moleküller arası düzensiz istiflenme ve gözeneklilik oluşturmaları sonucu SAM filminin homojenliğini ve bütünlüğünü olumsuz etkilemesiyle açıklanabilir.

Tablo 4.4. Farklı PC derişimlerinde hazırlanmış Cu/PC-SAM elektrotlar ve kaplanmamış Cu elektrotun %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat daldırma sonunda elde edilen polarizasyon direnci ve korozyon inhibisyon etkinlikleri

C (ppm)	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	η (%)
Kaplanmamış Cu	188	-
100	3203	94,1
250	3472	94,6
500	2919	93,6
750	2263	91,7
1000	2330	91,3

En yüksek inhibisyon etkinliğinin elde edildiği 250 ppm PC derişimli etanol çözeltisi ile kaplanmış Cu/PC-SAM elektrotların, %3,5 NaCl çözeltisinde elektrokimyasal kararlılıkları dönüşümlü voltametri (CV) (Şekil 4.11) ve kronoamperometri (CA) (Şekil 4.12) teknikleri ile incelenmiştir. Karşılaştırma amacıyla aynı deneysel koşullar kaplanmamış Cu elektrot üzerinde de gerçekleştirilmiştir. Kaplanmamış Cu elektrota ait CV eğrisinde (Şekil 4.11a), 0,145 V ve 0,300 V (Ag/AgCl) potansiyellerde sırasıyla akım yoğunlukları $244,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ve 137 mA cm^{-2} olan iki belirgin oksidasyon pikleri gözlenmiştir. Cl^- iyonları içeren korozif ortamda, bakırın anodik çözünmesi Cu(I)'e ve ardından çözünür Cu(II) türlerine oksidasyonu şeklinde literatürde tanımlanmaktadır (Salcı ve Solmaz 2018). Geri tarama sırasında -0,240 V'ta gözlenen ve $188,4 \text{ mA cm}^{-2}$ akım yoğunluğuna sahip indirgenme piki, çözeltideki bakır iyonlarının yeniden metalik Cu yüzeyine indirgenmesine karşılık gelmektedir.

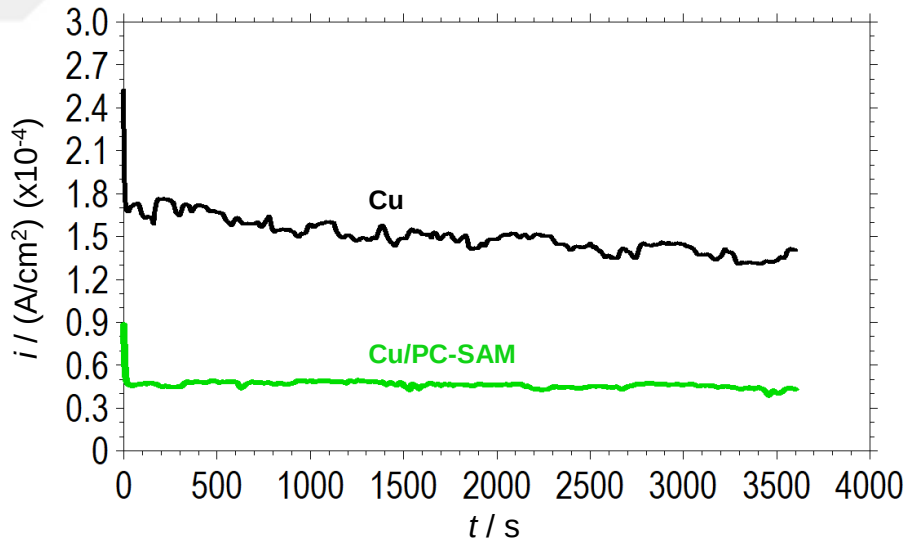
%3,5 NaCl çözeltisinde, PC ile kaplanmış Cu/PC-SAM elektrotlarında hem anodik hem de katodik akım yoğunluklarının önemli ölçüde azaldığı görülmektedir. Bu durum, PC-SAM filminin bakırın hem yükseltgenme hem de indirgenme reaksiyonlarını etkin şekilde engellediğini ve metal yüzeyini Cl^- iyonlarının ve O_2 gazının saldırısına karşı koruyucu bir bariyerle kapladığını göstermektedir (Liao et al. 2011; Zang et al. 2012). Modifiye edilmiş elektrot üzerinde uygulanan beş ardışık döngü sonrasında akım yoğunluklarında anlamlı bir artış gözlenmemesi, yüzeydeki PC-SAM filminin elektrokimyasal olarak son derece kararlı olduğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 4.11. Kaplanmamış Cu (a) ve 250 ppm PC derişimli etanol çözeltisinde hazırlanmış Cu/PC-SAM (b) elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat daldırma sonrasında elde edilen CV eğrileri

Şekil 4.12’de, -0.1 V potansiyel 3600 saniye boyunca uygulanarak, kaplanmamış ve PC-SAM ile modifiye edilmiş elektrotlar için elde edilen kronoamperometri (CA) eğrileri verilmektedir. Cu yüzeyinin PC-SAM filmi ile kaplanmasıyla, akım yoğunluğunda önemli ölçüde bir azalma meydana geldiği açıkça görülmektedir. Diğer elektrokimyasal ölçümlerde de belirtildiği gibi, bu akım düşüşü, PC-SAM filminin koruyucu özelliğini doğrulamaktadır. Cl^- iyonları içeren korozif ortamda, Cu yüzeyinde ilk aşamada oluşan çözünmeyen $\text{CuCl}_{(k)}$ türleri pasif bir koruma sağlasa da, sürecin ilerlemesiyle Cu, daha kararlı ve çözünür $[\text{CuCl}_2]^-$ kompleksine yükseltgenerek yüzeyden uzaklaşmaktadır. Bu sürekli tekrarlayan korozyon mekanizması nedeniyle, akım yoğunluğunda belirgin dalgalanmalar oluşmaktadır (Şekil 4.12).

Buna karşın, Cu/PC-SAM elektrotunda, akım yoğunluğundaki bu dalgalanmaların önemli ölçüde azaldığı ve zamanla neredeyse sabit kaldığı gözlemlenmektedir (Şekil 4.12). Bu sonuçlar, PC-SAM filminin Cu yüzeyine sıkı bir şekilde adsorbe olduğunu, oluşan filmin aktif çözünme reaksiyonlarını önemli ölçüde engellediğini ve zamanla kararlılığını koruduğunu açık bir şekilde ortaya koymaktadır.



Şekil 4.12. Kaplanmamış Cu ve 250 ppm PC derişimli etanol çözeltisinde hazırlanmış Cu/PC-SAM elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat daldırma sonrasında elde edilen CA eğrileri

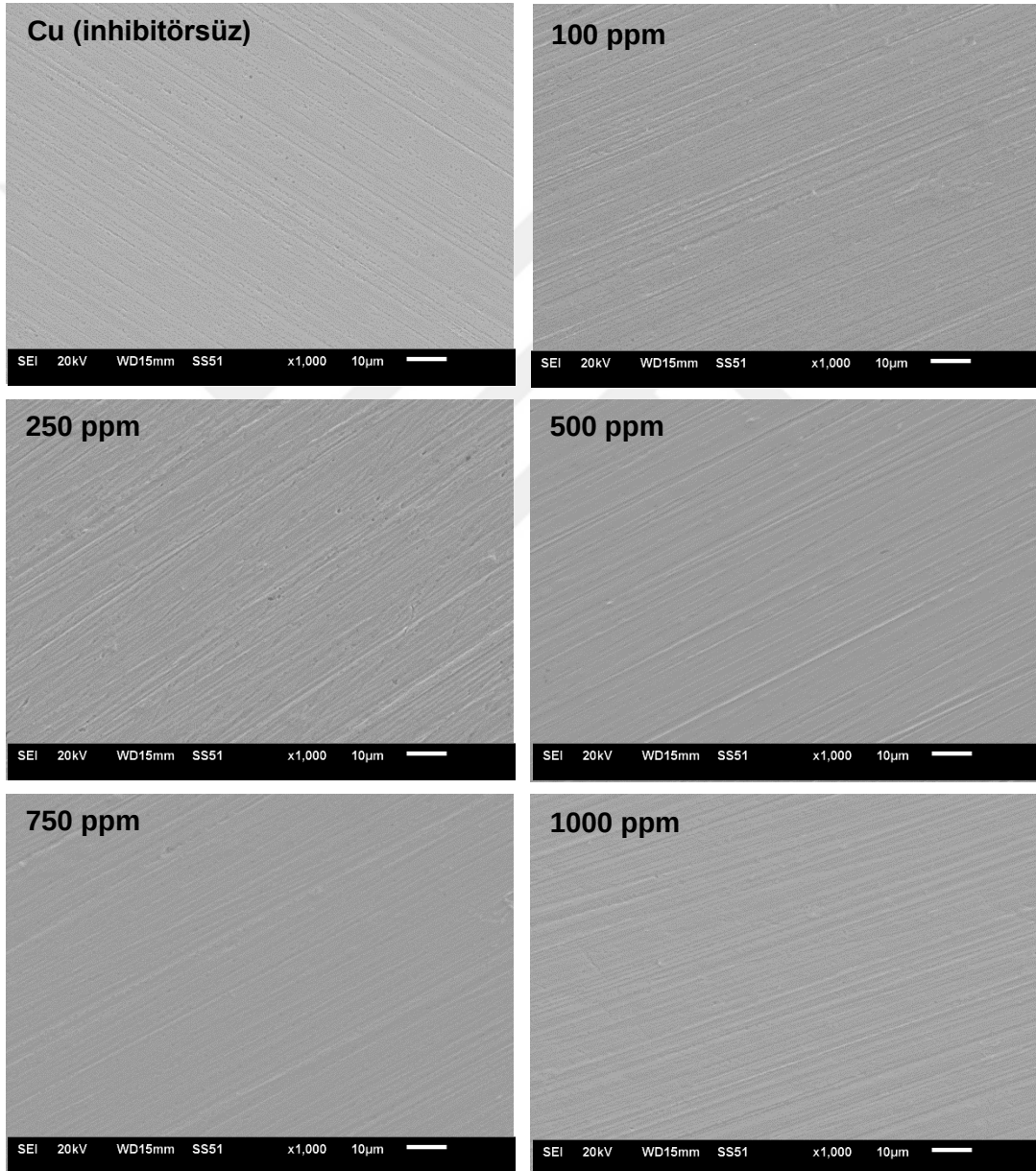
4.1.2. Parasetamolün Bakırın Korozyonuna İnhibitör Etkisi

Metallerin korozyondan korunması amacıyla uygulanan yöntemlerden biri de organik bileşiklerin koroziif ortama eklenmesidir. Bu bileşikler, metal yüzeyine fiziksel veya kimyasal etkileşimler ile tutunarak yüzeyde koruyucu bir film oluşturmakta ve metal-çözeltili ara yüzeyinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonların hızını veya koroziif iyonların difüzyonunu yavaşlatarak etki etmektedir. Bazı durumlarda ise koroziif türlerle bileşikler oluşturarak etkilerini azaltmaktadır. Son yıllarda kullanılmayan veya kullanma tarihi geçmiş ilaçların geri dönüşümüne katkı sunmayı amaçlayan çok sayıda ilaç tabanlı korozyon inhibitörü çalışmaları yapılmıştır (Önceki çalışmalarda bazı örnekler verilmiştir). Çalışmamızda her ne kadar ilaçların kendi kendine biriken tek tabakalı film üretimine odaklanmış olunsada aynı ilaçları aynı koroziif ortamda inhibitör olarak davranışları da incelenmiştir. Dolayısıyla SAM üretiminde kullanılan her bir ilacın aynı zamanda SAM hazırlama derişimleri ile aynı derişimlerde %3,5 NaCl çözeltisinde korozyon inhibisyonları incelenmiş ve bu ortama maruz kalan Cu metalinin SEM, EDX AFM ve temas açısı yöntemleri ile yüzey karakterizasyonları yapılmıştır. Bu aşamada Cu metalinin yüzeyi materyal ve yöntem bölümünde detaylı olarak anlatıldığı gibi temizleme ve parlatma işlemlerinden sonra hazırlanan 100, 250, 500, 750 ve 1000 ppm PC içeren %3,5 NaCl çözeltilerinde korozyon inhibisyon performansları incelenmiştir.

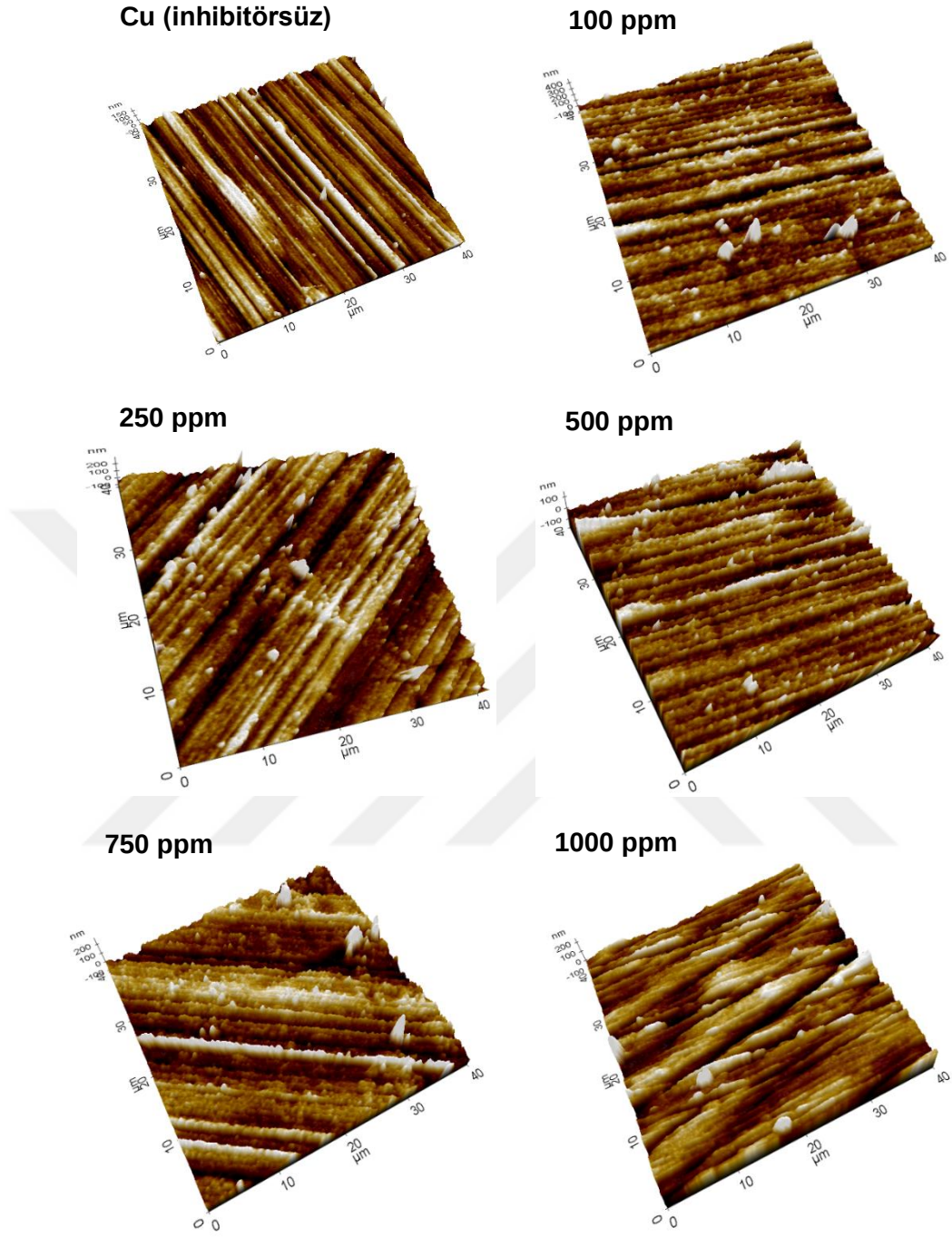
4.1.2.1. Koroziif Ortama Bırakılmış Bakır Elektrotların Yüzey Karakterizasyonu

İnhibitörsüz ve farklı derişimlerde PC inhibitörü içeren %3,5 NaCl çözeltilerine 1 saat süreyle daldırılan Cu elektrotların yüzeylerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.13'te verilmiştir. Elde edilen görüntüler incelendiğinde, inhibitörsüz ortamada 1 saat sonunda Cu elektrotların korozyona uğrayarak yüzeyinde aşınmaların olduğu, PC içeren NaCl çözeltilerine daldırılan Cu elektrotların yüzeyinde ise 1 saatlik süre sonunda metal yüzeyini tamamen kaplayan inhibitör filmlerinin olduğu açıkça gözlemlenmektedir. En düşük derişim olan 100 ppm'de, yüzeyde ince ve nispeten düzgün bir film oluşmaya başladığı, derişimin artmasıyla birlikte yüzeydeki kusurların azaldığı ve özellikle 500 ppm'den itibaren film kalınlığının belirgin şekilde arttığı görülmektedir. Bu durum, Cu yüzeyinde PC moleküllerinin daha güçlü ve daha düzenli bir şekilde adsorpsiyon gerçekleştirdiğine işaret etmektedir. Görüntülerde, çukur korozyonu belirtilerinin görülmemesi ve genel

olarak Cu yüzeyinin bozulmadan kalması, korozyonun oldukça düşük düzeyde gerçekleştiğini göstermektedir. Yüzeyde oluşan inhibitör filmi, PC derişimine bağı olarak farklılık göstermekte; ancak tüm derişimlerde metal yüzeyine güçlü bir şekilde tutunduğı net olarak anlaşılmaktadır. Bu filmler, metallerin korozyona karşı korunmasında istenen temel özelliklerden biri olan, yüzeyi etkin bir şekilde kaplama ve fiziksel bariyer oluşturma özelliklerine sahiptir (Salcı ve Solmaz, 2018; Solmaz vd., 2024).



Şekil 4.13. Cu elektrotun inhibitörsüz ve farklı derişimlerde PC inhibitörü içeren %3,5 NaCl çözeltilerine 1 saat daldırıldıktan sonra elde edilen SEM görüntüleri



Şekil 4.14. Cu elektrotun inhibitörsüz ve farklı derişimlerde PC inhibitörü içeren %3,5 NaCl çözeltilerine 1 saat daldırıldıktan sonra elde edilen üç boyutlu AFM görüntüleri

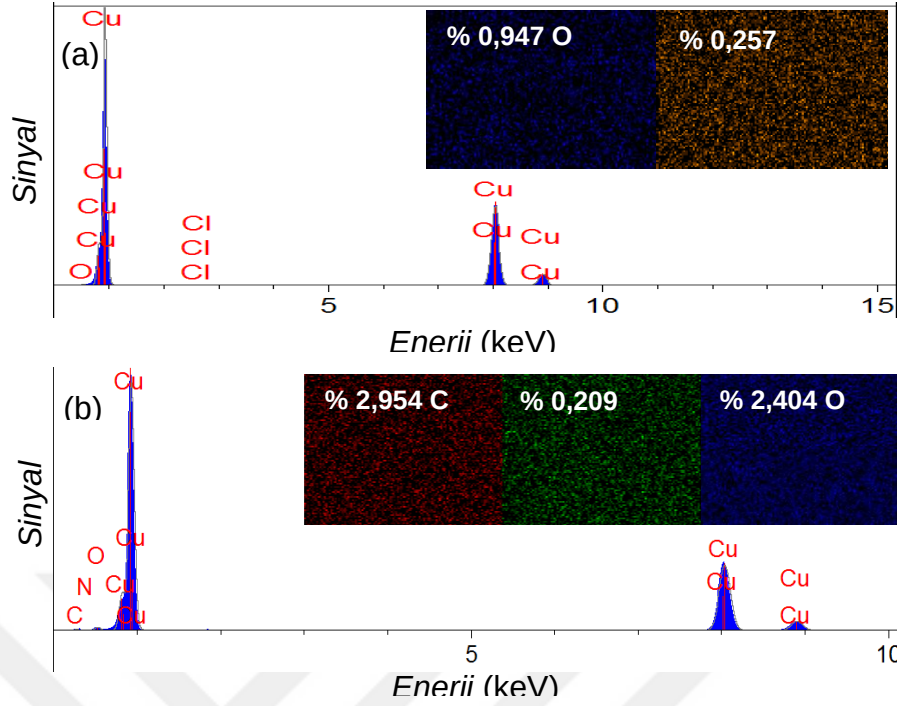
Şekil 4.14'te, inhibitörsüz ve farklı derişimlerde PC içeren %3,5 NaCl çözeltilerine maruz bırakılan Cu elektrotların üç boyutlu AFM görüntüleri verilmektedir. İnhibitörsüz NaCl çözeltisine maruz bırakılan Cu yüzeyinin Şekil 4.4'te verilen bakırın AFM görüntüsüne göre yüzey pürüzlülüğünün arttığı görülmektedir. PC inhibitörü içeren çözeltilerde

bekletilen Cu yüzeyleri, yüzey topografisi, pürüzlülük düzeyi ve kaplama homojenliği açısından önemli değişiklikler göstermektedir. 100 ppm PC içeren ortamda, Cu yüzeyi hafifçe pürüzlü bir yapı kazanmakta olup, bu değişim yüzeyde organik moleküllerin adsorpsiyonu ve ince bir film oluşumunun başladığını göstermektedir. PC derişiminin artmasıyla birlikte, yüzey pürüzlülüğünde daha belirgin artış gözlenmekte ve oluşan inhibitör filminin yüzeyi daha iyi kapladığı, daha yoğun ve homojen bir moleküler adsorpsiyon sağladığı anlaşılmaktadır.

AFM bulguları, SEM görüntüleri ile yüksek düzeyde tutarlılık göstermektedir. Oluşan PC inhibitör filmlerinin yüzey morfolojisi ile korozyona karşı sağladıkları koruyucu etkinlik arasındaki ilişki, ilerleyen bölümlerde detaylı olarak tartışılacaktır.

İlerleyen bölümlerde detayları sunulan elektrokimyasal ölçümler, en yüksek koruyucu etkinliğin 1000 ppm PC inhibitörü içeren %3,5 NaCl çözeltisinde elde edildiğini göstermektedir. Bu nedenle, bazı deneyler yalnızca bu koşullar altında gerçekleştirilmiştir. İnhibitörsüz ve 1000 ppm PC inhibitör içeren %3,5 NaCl çözeltisine 1 saat süreyle daldırılan Cu elektrotun yüzeyinin kimyasal bileşimi, inhibitör filminin yoğunluğu ve yüzey üzerindeki dağılımı EDX analizleriyle incelenmiştir. Elde edilen EDX spektrumu ile inhibitörsüz ortamda oluşan korozyon ürünlerinin ve PC'nin kimyasal bileşiminde yer alan bazı elementlerin EDX haritalama görüntüleri Şekil 4.15'te verilmektedir.

Şekil 4.15(a)'da EDX spektrumunda gözlenen oksijen (O) ve klor (Cl) varlığı Cu yüzeyinde oluşan bakır oksit/hidroksit veya klorürlü korozyon bileşiklerinden kaynaklanmaktadır. Şekil 4.15(b)'de EDX spektrumunda gözlenen karbon (C), azot (N) ve oksijen (O) elementleri, Cu metalinin kendi kimyasal bileşiminde doğal olarak bulunmadığından, PC bileşenlerinden kaynaklanmaktadır ve dolayısıyla yüzeyde PC inhibitör filminin varlığını doğrulamaktadır. Yüzeyin kimyasal bileşimi yaklaşık olarak %2,954 C, %0,209 N ve %2,404 O olup, geri kalan kısmı %94,433 oranında Cu metalinden oluşmaktadır. EDX haritalama görüntüleri, bu elementlerin, dolayısıyla PC inhibitör filminin, metal yüzeyini tamamen ve homojen şekilde kapladığını, yüzeyde yoğun ve sürekli bir film tabakası oluşturduğunu göstermektedir. Bu yapı, korozyon inhibisyonu açısından son derece avantajlı olup, metal yüzeyini agresif iyonlara karşı etkin biçimde koruyacak bir bariyer görevi üstlenmektedir.



Şekil 4.15. Cu elektrotun inhibitörsüz (a) ve 1000 ppm PC inhibitör içeren (b) %3,5 NaCl çözeltisine 1 saat daldırma sonunda yüzeyinin EDX spektrumu, bazı elementlerin Cu yüzeyindeki elementel dağılımı (EDX haritalama görüntüleri)

Farklı derişimlerde PC içeren %3,5 NaCl çözeltilerine 1 saat süreyle maruz bırakılan Cu elektrotların yüzeylerine ait ortalama temas açısı değerleri Tablo 4.5'te verilmektedir. Parlatılmış ve temizlenmiş Cu yüzeyinin ortalama temas açısı 55° olarak ölçülmüştür (Salcı ve Solmaz, 2018). İnhibitör içeren ortamlara maruz bırakılan metal yüzeylerinde, temas açısı değerlerinin PC derişimine bağlı olarak anlamlı düzeyde değiştiği gözlemlenmiştir. 100 ppm PC içeren çözeltide temas açısı 76° 'ye yükselmiştir. Bu durum, PC moleküllerinin muhtemelen daha çok polar grupları üzerinden Cu yüzeyine yönelerek hidrofobik gruplarını çözeltiliye çevirdiklerini göstermektedir. Bu da yüzeyin daha hidrofobik hale gelmesine neden olmaktadır. 250, 500 ve 750 ppm PC içeren ortamlarda ise metal yüzeylerinin temas açılarında bir miktar azalma gözlenmiştir. Bu değişim, yüzeydeki moleküler düzenlemenin farklılaşması veya daha fazla sayıda polar PC molekülünün yüzeyde birikmesi ile açıklanabilir (Extrand ve Moon, 2010; Waghmare ve Mitra, 2010). İlk tabakanın kimyasal adsorpsiyonu sonrasında, üst katmanlarda fiziksel adsorpsiyon yoluyla ek moleküllerin yüzeye tutunması da muhtemeldir. En yüksek derişim olan 1000 ppm PC ortamında ise temas açısı yeniden artarak 61° 'ye ulaşmıştır. Bu durum, yüzeyde oluşan inhibitör filminin kısmen hidrofobik gruplarının çözeltili yönüne yöneldiğine işaret etmektedir. Bu yönlenme yalnızca birinci tabakadaki moleküllerden

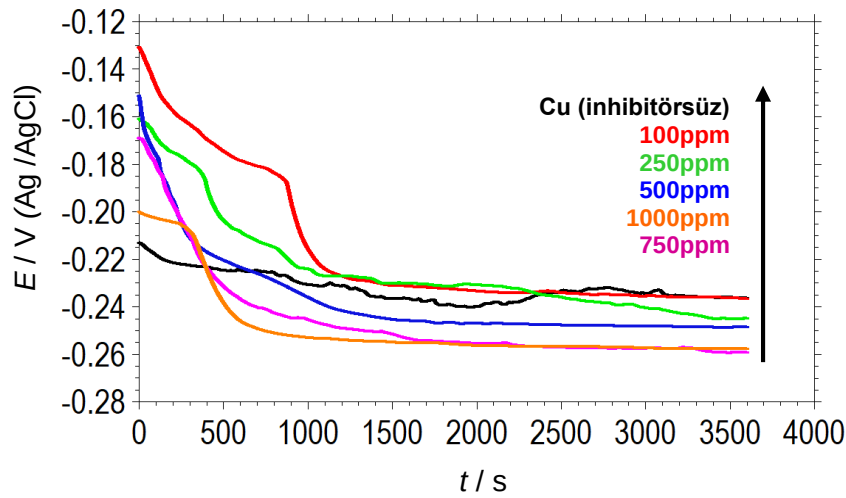
değil, sonradan fiziksel olarak adsorbe olan ikinci ya da üçüncü katmanlardan da kaynaklanabilir. Net bir değerlendirme ancak gelişmiş yüzey karakterizasyon teknikleriyle yapılabilir. Moleküler yönelimin yanı sıra, PC'nin formülasyonunda yer alan etken ve yardımcı maddelerin polar gruplar bakımından zenginliği (Bkz. Şekil 4.1 ve 4.2), yüzeydeki hidrofilik davranışın baskın karakterini açıklayan temel bir etkidir.

Tablo 4.5. Farklı derişimlerde PC inhibitörü içeren %3,5' NaCl çözeltilerinde Cu elektrotların 1 saat daldırma süresi sonunda Cu yüzeylerinin ortalama temas açıları

C (ppm)	Temas açısı (°)
Cu (inhibitörsüz)	55
100	76
250	53
500	47
750	46
1000	61

4.1.2.2. Korozyon Testleri

Farklı derişimlerde PC içeren %3,5 NaCl çözeltilerine 1 saat daldırılmış Cu metalinin açık devre potansiyellerinin $E_{adp} - t$ eğrileri Şekil 4.16'da verilmiştir. Karşılaştırma amacı ile Cu elektrotun inhibitör içermeyen %3,5 NaCl çözeltisindeki davranışı da aynı şekilde verilmiştir. Cu elektrotun İnhibitörüz ortamdaki davranışı daha önce Bölüm 4.1.1.2'de tartışıldığından tekrardan kaçınmak için burada tekrar verilmeyecektir.

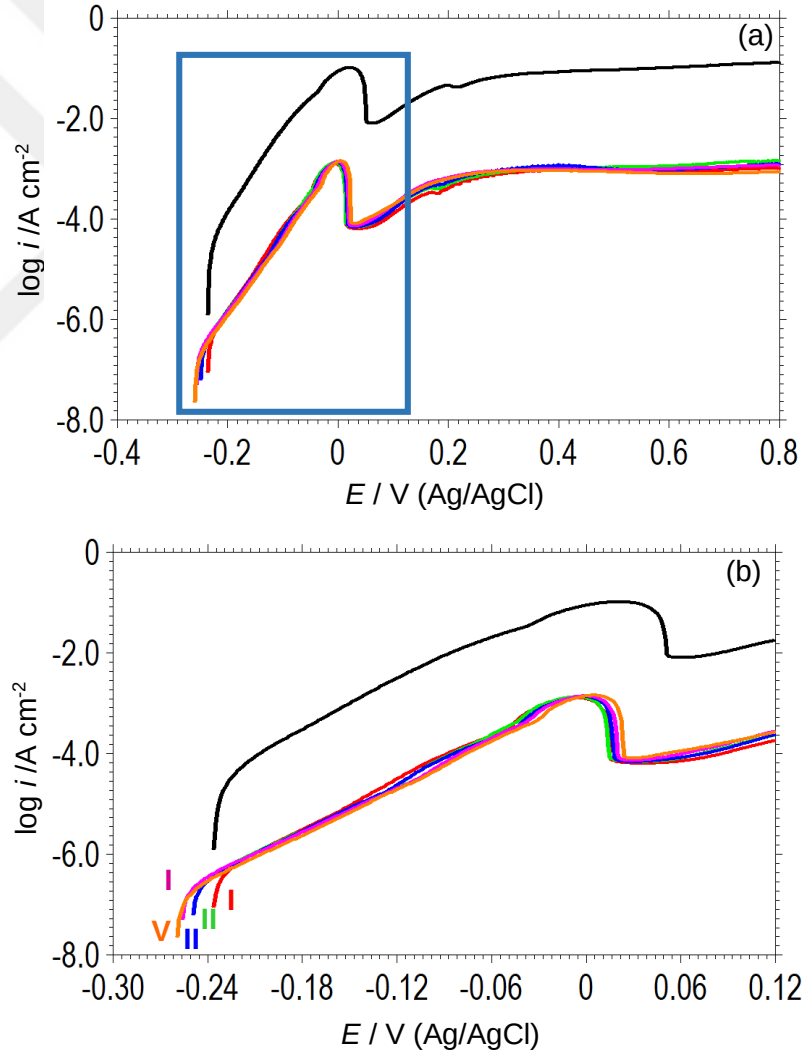


Şekil 4.16. Cu elektrotun 100 ppm (●), 250 ppm (●), 500 ppm (●), 750 ppm (●), 1000 ppm (●) PC inhibitörü içeren ve içermeyen (●) %3,5 NaCl çözeltilerinde elde edilen $E_{adp} - t$ eğrileri

İnhibitörsüz ortamlarla kıyaslandığında, PC inhibitörü içeren ortamlarda E_{adp} değerlerinin çok daha kısa sürede dengeye ulaştığı gözlemlenmektedir. Bu durum, kararlı ve hızlı bir şekilde oluşan inhibitör filmlerinin varlığını işaret etmektedir (Sun vd., 2021). 3600 saniyelik daldırma süresi sonunda kaydedilen denge potansiyelleri karşılaştırıldığında, PC derişimindeki artışla birlikte Cu elektrotun E_{adp} değerinin kademeli olarak daha katodik (negatif) değerlere kaydığı görülmektedir. Bu eğilim, tüm derişimlerde oluşan inhibitör filmlerinin ağırlıklı olarak katodik reaksiyon mekanizmasını etkileyerek korozyonu önlediğini göstermektedir (Belghiti vd., 2016; Sedik vd., 2022). Genel olarak, inhibitör derişimindeki artış ile birlikte E_{adp} değerleri hem daha hızlı dengeye ulaşmakta hem de potansiyel salınımları belirgin biçimde azalmaktadır. Özellikle 1000 ppm PC içeren çözeltide, E_{adp} değeri yaklaşık -0,258 V seviyesinde kısa sürede dengeye gelmekte ve zamanla en düşük potansiyel dalgalanmaları bu örnekte gözlenmektedir. Bu gözlem, oluşan inhibitör filminin en kararlı ve koruyucu yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Filmlerin yüzeyde oluşmasıyla birlikte, agresif Cl^- iyonlarının (Shouqing vd., 2017) ve çözünmüş O_2 'nin (Hu vd., 2018) film gözeneklerinden yüzeye difüzyonu engellenmekte; böylece katodik mekanizma ve korozyon süreci yavaşlamakta ya da baskılanmaktadır. Özetle, %3,5 NaCl gibi oldukça agresif bir ortamda dahi, tüm PC derişimlerinde Cu elektrotlardaki potansiyel dalgalanmalarının azalması, inhibitör filmlerin elektrokimyasal açıdan kararlı olduğunu açıkça ortaya koymaktadır. Bu da PC moleküllerinin Cu yüzeyine güçlü adsorpsiyon gösterdiğini ve klorür iyonlarının saldırısı altında etkili korozyon koruması sağladığını desteklemektedir. Sonuç olarak, bu veriler, PC etken maddesi içeren ilaçların tuzlu ortamlarda metallerin yüzeyinde koruyucu film oluşturarak korozyonun önlenmesinde sürdürülebilir ve işlevsel bir inhibitör potansiyeline sahip olduğunu ortaya koymaktadır.

Cu elektrotun farklı değrişimlerde PC inhibitörü içeren ve içermeyen %3,5 NaCl çözeltilerine 1 saat daldırma sonrasında elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri ($E-\log i$) Şekil 4.17'de verilmiştir. Bu eğrilerden elde edilen bazı elektrokimyasal parametreler Tablo 4.6'da listelenmiştir. Cu yüzeyinde oluşan filmlerin korozyon inhibisyon performansları (% η) eşitlik (4.1) ile hesaplanmıştır. Cu elektrotun imnhibitörsüz ortamdaki davranışı daha önce detaylı bir şekilde ilgili mekanizmalar eşliğinde açıklandığından, tekrardan kaçınmak için burada yeniden verilmemiştir

Elde edilen eğriler ve Tablo 4.6 verileri incelendiğinde, NaCl ortamına PC eklenmesiyle akım yoğunluğunun önemli ölçüde azaldığı görülmektedir. Bu azalma, PC moleküllerinin metal yüzeyine adsorbe olarak korozyon hızını düşürdüğünü açıkça ortaya koymaktadır. En düşük i_{kor} değeri i_{kor} ($2,77 \mu A cm^{-2}$) ve en yüksek inhibisyon etkinliği $\% \eta$ 1000 ppm PC içeren korozif ortamda elde edilmiştir. İnhibitör derişiminin azalmasıyla birlikte inhibisyon etkinliğinde doğrusal bir azalma eğilimi gözlemlenmektedir. Elde edilen bulgular, SEM, AFM ve EDX analizlerinde detaylandırıldığı üzere, Cu yüzeyinde homojen dağılımlı ve yoğun PC inhibitör filmlerinin oluştuğunu doğrulamaktadır. Bu filmler, metal/çözelti ara yüzeyinde etkili bir koruyucu bariyer oluşturarak korozif ajanların yüzeye difüzyonunu büyük ölçüde yavaşlatmaktadır (Milošev vd., 2021; Liu vd., 2022).



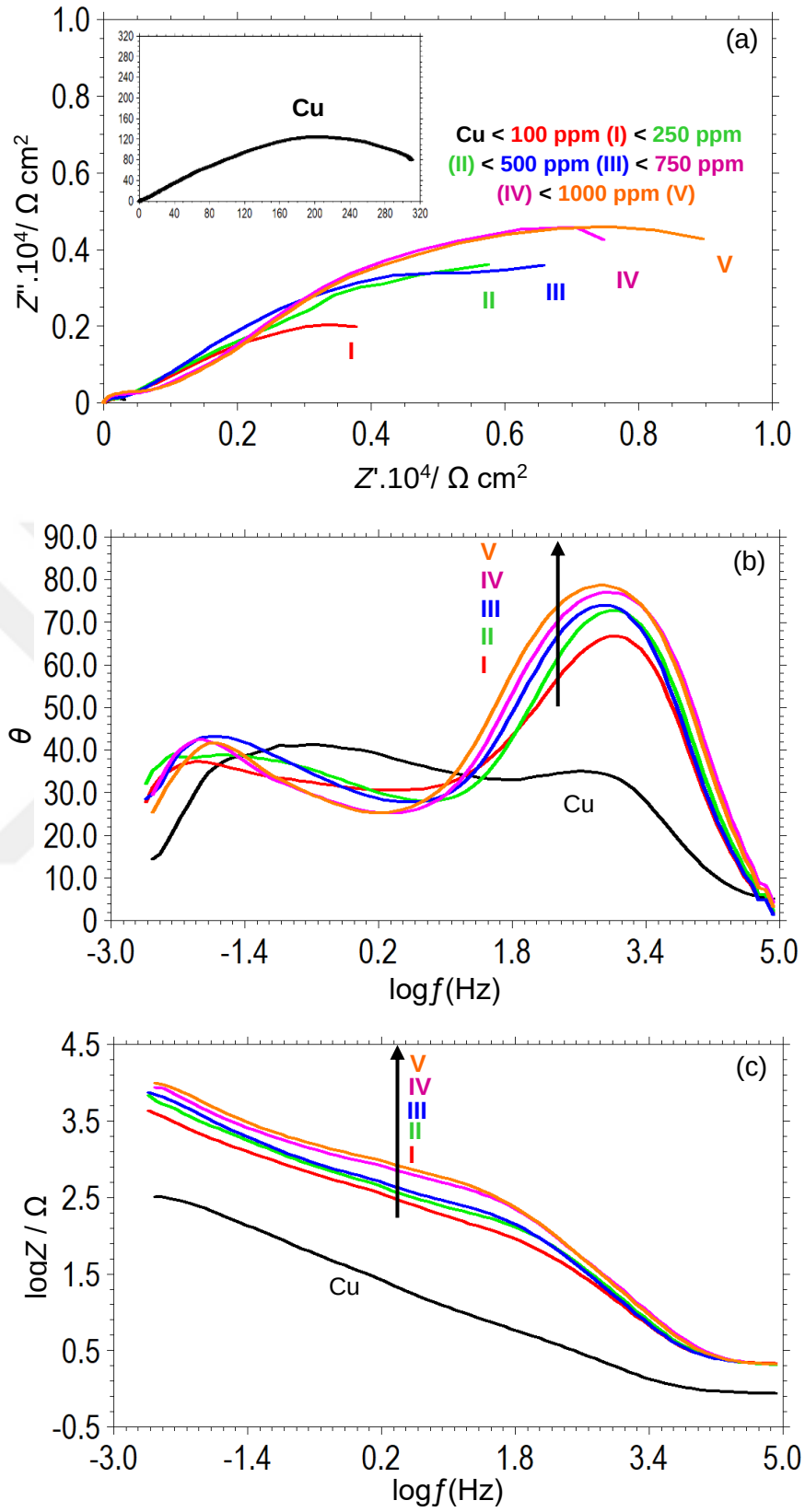
Şekil 4.17. Cu elektrotun 100 ppm (●/I), 250 ppm (●/II), 500 ppm (●/III), 750 ppm (●/IV), 1000 ppm (●/V) PC inhibitörü içeren ve inhibitörsüz (●) %3,5 NaCl çözeltilerinde 1 saat daldırma sonrasında elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri (a) ve aynı eğrilerin büyütülmüş Tafel bölgeleri (b)

Tablo 4.6. Cu elektrotun farklı derişimlerde PC inhibitörü içeren ve içermeyen %3,5 NaCl çözeltilerinde 1 saat daldırma sonrasında elde edilen yarı-logaritmik akım-potansiyel eğrilerinden hesaplanan bazı elektrokimyasal parametreler

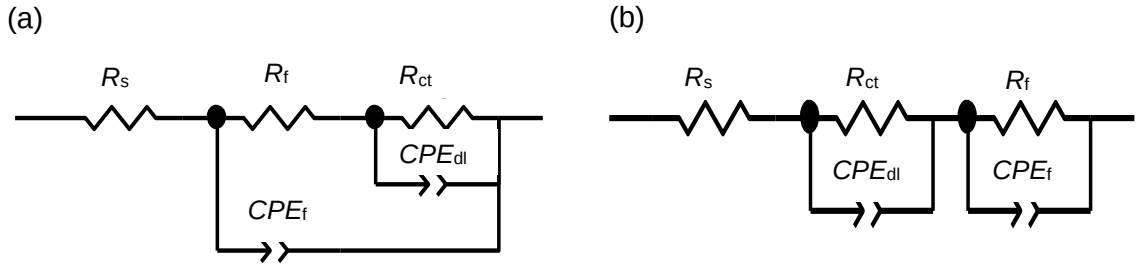
C (ppm)	E_{kor} (V)	$\dot{I}_{kor}$ ($\mu A\ cm^{-2}$)	b_a (mV dec ⁻¹)	η (%)
Cu (inhibitörsüz)	-0,236	70,74	60	-
100	-0,234	5,61	58	92,07
250	-0,252	3,82	71	94,56
500	-0,250	3,50	67	95,02
750	-0,260	2,91	69	95,89
1000	-0,257	2,77	68	96,02

Şekil 4.17b’de, Tafel bölgelerinde, PC inhibitörü içeren klorürlü ortamlarda Cu metalinin çözünme hızının azaldığı, bu azalmanın derişim artışıyla orantılı olduğu ve en iyi korumanın 1000 ppm’de elde edildiği görülmektedir. Bu derişimde oluşan homojen dağılımlı, sıkı ve koruyucu inhibitör filmi, Cu/PC-SAM/çözelti ara yüzeyinde yük transfer hızını yavaşlatmaktadır (Norman ve Badia, 2007; Chen, 2013; Telegdi, 2020). Şekil 4.16b’de daha net görülebileceği üzere, Tafel bölgesindeki E -log i eğrileri doğrusal bir değişim sergilemekte olup, bu durum korozyon reaksiyonunun yük transferi kontrollü gerçekleştiğini göstermektedir (Yıldız vd., 2024). Bu eğriler, Tafel bölgesinde neredeyse paralel seyretmekte ve karşılık gelen b_a değerleri (Tablo 4.6), inhibitörsüz ortamla kıyaslandığında önemli bir değişiklik göstermemektedir (58–71 mV dec⁻¹). Dolayısıyla, PC inhibitörü, Cu metalinin anodik çözünme reaksiyonu mekanizmasını değiştirmeden inhibisyon sağlamaktadır (Salcı ve Solmaz, 2018; Michael vd., 2024; Solmaz vd., 2024a). İnhibitörsüz ortamla karşılaştırıldığında, PC inhibitörü içeren tüm çözeltilerde Cu elektrotların E_{kor} değerlerinin daha katodik potansiyellere kaydığı görülmektedir. Bu kayma, inhibitörün daha çok katodik reaksiyon mekanizmasını, özellikle de çözünmüş O₂ gazının indirgenmesini etkilediğini göstermektedir.

Cu elektrotun inhibitörsüz ve farklı derişimlerde PC inhibitörü içeren %3,5 NaCl çözeltilerinde 1 saat daldırma sonrasında elde edilen Nyquist ve Bode (log f - θ ve log f - log Z) grafikleri Şekil 4.18’de verilmiştir. DeneySEL veriler Zview yazılım programı kullanılarak Şekil 4.19’da önerilen elektriksel eşdeğer devre diyagramı (EECD) kullanılarak fitting yapılmış ve elde edilen fitting parametreleri Tablo 4.7’de gösterilmiştir.



Şekil 4.18. Cu elektrotun 100 ppm (●/I), 250 ppm (●/II), 500 ppm (●/III), 750 ppm (●/IV), 1000 ppm (●/V) PC inhibitör içeren ve inhibitörsüz (●) %3,5 NaCl çözeltilerine 1 saat daldırıldıktan sonra elde edilen Nyquist (a), Bode ($\log f - \theta$ (b) ve $\log f - \log Z$ (c)) eğrileri



Şekil 4.19. Cu/NaCl çözelti (a) ve Cu/PC(inhibitör)/NaCl çözelti (b) ara yüzeyleri için önerilen elektriksel eşdeğer devre diyagramları

Tablo 4.7. Cu elektrotun farklı derişimlerde PC inhibitörü içeren ve içermeyen %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat daldırma sonunda elde edilen EIS verilerinden hesaplanan fitting parametreleri

	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	$\frac{CPE_{dl}}{Y^o (10^{-6}/s^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2})}$ n_{dl}	R_f ($\Omega \text{ cm}^2$)	$\frac{CPE_f}{Y^o (10^{-6}/s^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2})}$ n_f	η (%)	χ^2	
Cu (inhibitörsüz)	3,31	2425,2	0,73	350	12615	0,54	
100 ppm	112	26	1,00	11949	1588	0,50	97,1
250 ppm	189	19	0,97	12699	1198	0,58	97,3
500 ppm	267	23	0,94	12356	1126	0,62	97,2
750 ppm	551	16	0,93	14956	937	0,63	97,7
1000 ppm	680	15	0,94	14360	810	0,66	97,7

Ki-kare (χ^2) değerlerinin çok düşük olması, önerilen EECD modelinin uygunluğunu doğrulamaktadır. PC inhibitörünün $\% \eta$ değerleri eşitlik (4.5) kullanılarak hesaplanmıştır.

Şekil 4.18a-c ve Tablo 4.7 birlikte değerlendirildiğinde, korozif ortama farklı derişimlerde PC inhibitörü eklenmesiyle metalin toplam korozyon direncine karşılık gelen R_p değerinin önemli ölçüde arttığı görülmektedir. Bu artış, inhibitör moleküllerinin metal yüzeyine adsorplanarak koruyucu bir film oluşturduğunu göstermektedir. Oluşan film, yüzeyde etkili bir fiziksel bariyer görevi görerek korozif türlerin metal yüzeyine ulaşmasını engellemekte ve böylece korozyon hızını önemli ölçüde azaltmaktadır. İnhibisyon etkinliği ($\% \eta$), korozif ortamdaki PC derişimine bağlı olarak %97,1 ile %97,7 arasında değişmektedir. Yüzey karakterizasyon analizlerinde de gösterildiği gibi, filmin homojenliği ve yoğunluğu PC derişimine bağlıdır. En yüksek koruma, 1000 ppm PC inhibitörü kullanıldığında elde edilmiştir. Genel olarak, PC derişimi arttıkça hem R_f hem de R_{ct} değerlerinde artış gözlenmektedir. Bu artış, filmin hem fiziksel hem de elektronik bariyer etkisinin bir

göstergesidir (Milošev vd., 2021). İnhibitör içermeyen ortam ile kıyaslandığında, PC içeren ortamda *CPE* değerleri belirgin şekilde daha düşük olup, bu azalma derişim artışıyla orantılıdır. Bu davranış, metal/çözelti ara yüzeyinde PC filmi oluşumu ve artan derişimle birlikte film kalınlığının artmasıyla açıklanabilir. Bu durum, Helmholtz çift katman modeliyle uyumludur (Gerengi vd., 2016; Qiang vd., 2018).

LPR tekniğinden elde edilen R_p ve $\% \eta$ değerleri eşitlik (4.5) kullanılarak hesaplanmış ve elde edilen veriler Tablo 4.8'te verilmiştir.

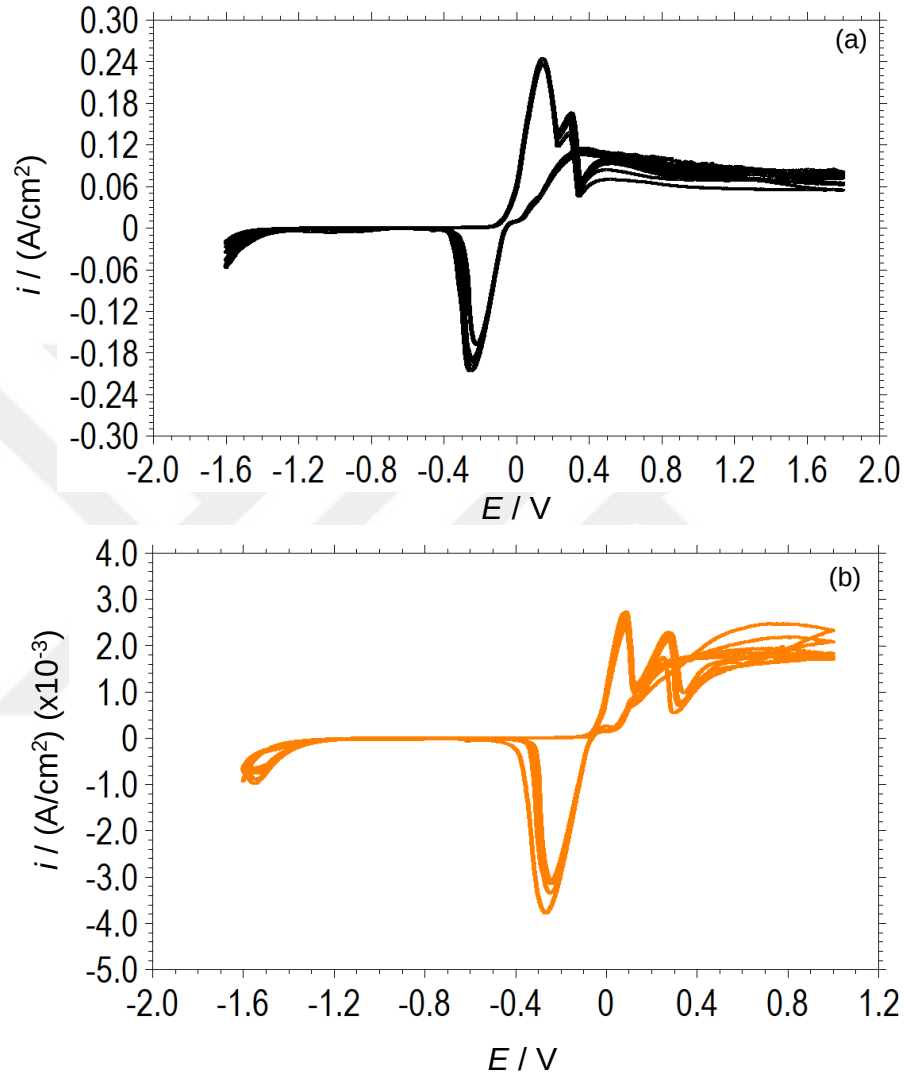
Tablo 4.8. Cu elektrotun farklı derişimlerde PC inhibitörü içeren ve içermeyen %3,5 NaCl çözeltilerinde 1 saat daldırma sonrasında LPR tekniğinden belirlenen R_p ve η (%) değerleri

C (ppm)	R_p (Ω cm ²)	η (%)
Cu (inhibitörsüz)	188	-
100	2274	91,7
250	3786	95,3
500	4363	95,7
750	5482	96,6
1000	5380	96,7

Tablo 4.8'de listelenen veriler, bütün PC derişimlerinde R_p değerinin önemli ölçüde arttığı ve koruma etkinliklerinin %90'ın üzerinde olduğunu göstermektedir. En yüksek $\% \eta$ (%96,7) 1000 ppm derişimde gözlenmiş olup EIS verileri ile uyumludur.

En iyi inhibisyon etkinliğinin elde edildiği 1000 ppm PC içeren %3,5 NaCl çözeltisinde, metal yüzeyinde oluşan inhibitör filminin elektrokimyasal kararlılığı CV ve CA teknikleri ile incelenmiştir. İnhibitörsüz ortamda elde edilen eğrilerle karşılaştırmalı olarak sonuçlar Şekil 4.20'de sunulmuştur. Elde edilen eğriler incelendiğinde, inhibitörsüz ortamda Cu metalinin aktif bir şekilde çözüldüğü görülmektedir. Takip eden taramalarda akımda gözlenen küçük azalmalar, aşırı miktarda oluşan korozyon ürünlerinin metal yüzeyinde birikmesinden kaynaklanmaktadır. Ortamda inhibitör varlığında, tüm potansiyel aralığında akım yoğunluğu önemli ölçüde azalmıştır (Şekil 4.20b). Bu azalma, PC'nin yüksek inhibisyon etkinliğinden kaynaklanmaktadır. Beş tam döngü sonrasında dahi akım yoğunluğunun hemen hemen sabit kalması, yüzeyde oluşan inhibitör filminin yüksek elektrokimyasal kararlılığını göstermektedir. Filmin hem yükseltgenme hem de indirgenme

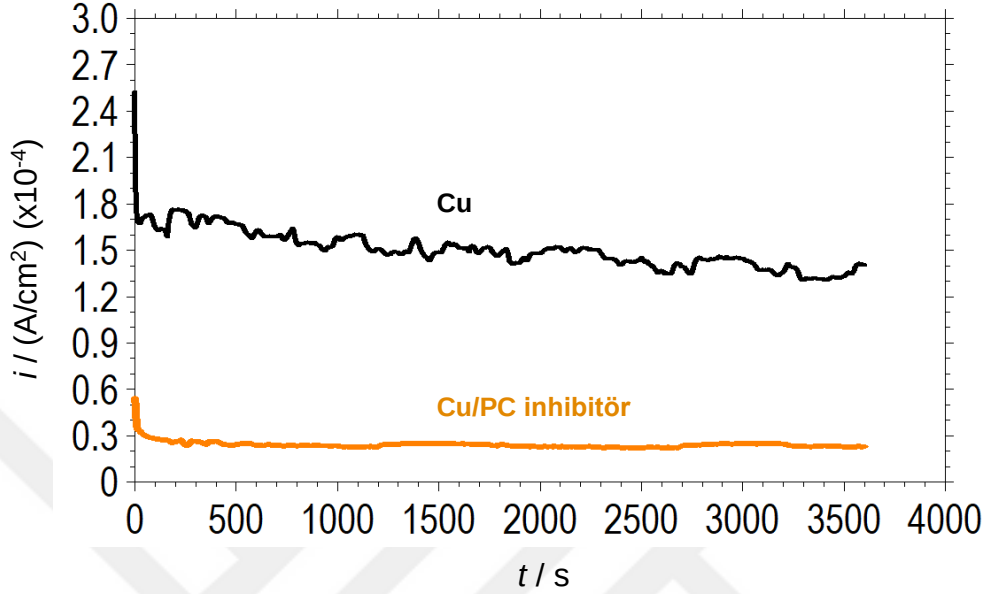
tepkimelerinin hızlarını önemli ölçüde engellemesi, metal yüzeyini klorür iyonlarının saldırısına karşı etkili bir şekilde koruduğunu göstermektedir (Liao et al., 2011; Zang et al., 2012).



Şekil 4.20. Cu elektrotun inhibitörsüz (a) ve 1000 ppm PC inhibitörü içeren (b) %3,5 NaCl çözeltilerinde 1 saat daldırma sonrasında elde edilen CV eğrileri

İnhibitör filminin zamana karşı kararlılığı aynı zamanda kronoamperometri (CA) tekniği ile de incelenmiştir. Elde edilen eğriler Şekil 4.21’de sunulmuştur. İnhibitörsüz ortamda elde edilen veriler daha önce ayrıntılı şekilde değerlendirildiğinden, tekrarları önlemek amacıyla bu bölümde yeniden verilmemiştir. Eğrilerden açıkça görüldüğü üzere, korozif ortama 1000 ppm PC eklenmesi ile hem akım yoğunluğu hem de akımdaki dalgalanmalar

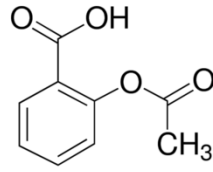
önemli ölçüde azalmıştır. Bu sonuçlar, PC moleküllerinin Cu yüzeyine güçlü biçimde adsorbe olarak elektrokimyasal açıdan kararlı bir film oluşturduğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 4.21. İnhibitörsüz ve 1000 ppm PC inhibitör derişimli %3,5 NaCl çözeltilerinde 1 saat bekleme süresinden sonra elde edilen Cu elektrotlara ait CA eğrileri

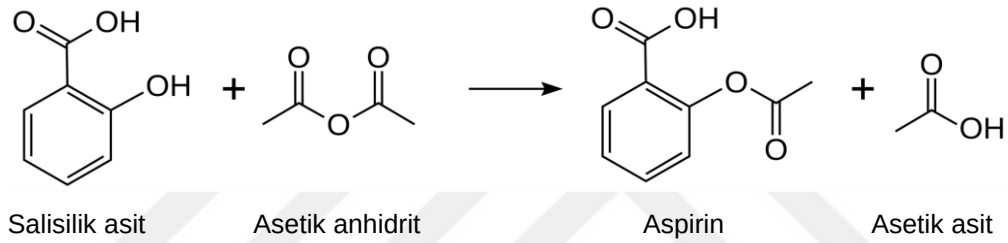
4.2. Aspirin

Aspirin'in kökeni antik dönemlere kadar uzanmaktadır. Eski Mısır, Sümer ve Yunan uygarlıklarında söğüt ağacı kabuğunun ağrı ve ateş tedavisinde kullanıldığı bilinmektedir. 19. yüzyıldaki bilimsel gelişmelerle birlikte, söğüt kabuğundan salisilik asit izole edilmiş; 1853 yılında Charles Gerhardt tarafından saf olmayan ve kararsız asetilsalisilik asit kimyasal olarak sentezlenmiştir. Ancak bu bileşik, 1897 yılında Alman kimyager Felix Hoffmann tarafından saf formda elde edilmiş ve 1899 yılında Bayer firması tarafından "Aspirin" adıyla ticarileştirilerek modern tıpta yerini almıştır. 20. yüzyılda yaygın olarak kullanılan bu ilaç, 1971 yılında John Vane'in prostaglandin inhibisyonunu keşfetmesiyle Nobel Ödülü'ne layık görülmüş ve kardiyovasküler hastalıklarda koruyucu etkisi de ortaya konmuştur. Günümüzde analjezik, antipiretik ve antiinflamatuvar özelliklerinin yanı sıra düşük dozlarda antikoagülan olarak da değerlendirilmektedir. Ancak gastrointestinal yan etkileri nedeniyle kullanımı kontrollü şekilde önerilmektedir (Vane, 1971; Montinari, 2019; Bryan, 2021). Aspirin kimyasal formülü Şekil 4.22'de verilmiştir.



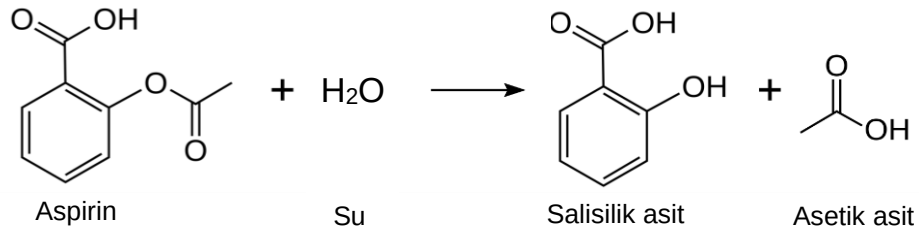
Şekil 4.22. Aspirin kimyasal formülü

Aspirin sentezi, temel bir esterleşme reaksiyonu örneğidir. Bu sentez sürecinde salisilik asit, asit anhidrit türevi olan asetik anhidrit ile reaksiyona sokulmakta ve salisilik asidin fenolik hidroksil grubu (-OH), bir ester grubuna (-OCOCH₃) dönüştürülmektedir. Reaksiyon sonucunda asetilsalisilik asit (aspirin) yanında asetik asit de yan ürün olarak açığa çıkmaktadır (Şekil 4.23).



Şekil 4.23. Aspirin sentez tepkimesi

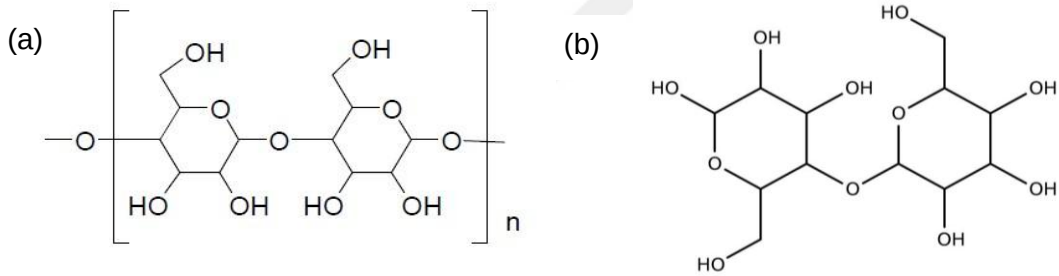
Aspirin, kimyasal adıyla asetilsalisilik asit veya 2-Asetoksibenzoik asit (C₉H₈O₄), analjezik, antipiretik ve antiinflamatuvar özelliklere sahip yaygın bir ilaçtır. Molekül yapısında benzen halkasına bağlı bir karboksilik asit (-COOH) ve bir ester grubu (-COOCH₃) bulunur (Şekil 4.22). Bu yapısı sayesinde suda sınırlı çözünürlüğe sahip olup (yaklaşık 3 mg/mL, 25°C), etil alkol, eter, kloroform ve etil asetat gibi organik çözücülerde daha iyi çözünür. Beyaz ya da kirli beyaz kristal toz formunda olan aspirin, yaklaşık 135–136°C’de erir. Yüksek sıcaklıklarda sulu ve nemli ortamda zamanla hidrolize uğrayarak salisilik asit ve asetik asit oluşturur (Şekil 4.24). Bu nedenle ışıktan, nemden ve sıcaktan korunarak saklanmalıdır. Farmakolojik etkisini, vücutta salisilik aside dönüşerek gösteren aspirin, uzun yıllardır hem tıbbi hem de bilimsel alanlarda önemli bir bileşik olarak kullanılmaktadır.



Şekil 4.24. Aspirin hidroliz tepkimesi

4.2.1. Aspirin SAM Filmlerinin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Korozyon İnhibisyon Etkisi

Çalışmamızda Türkiye’de ticari olarak satılan, 500 mg asetilsalisilik asit etkin maddesi içeren tabletler kullanılmıştır (AS). İlacın etken maddesi asetilsalisilik asit olup, yardımcı maddeler olarak mikrokristalin selüloz ve mısır nişastası içermektedir. Materyal ve yöntem bölümünde verilen SAM film hazırlama prosedürleri uygulanmıştır.

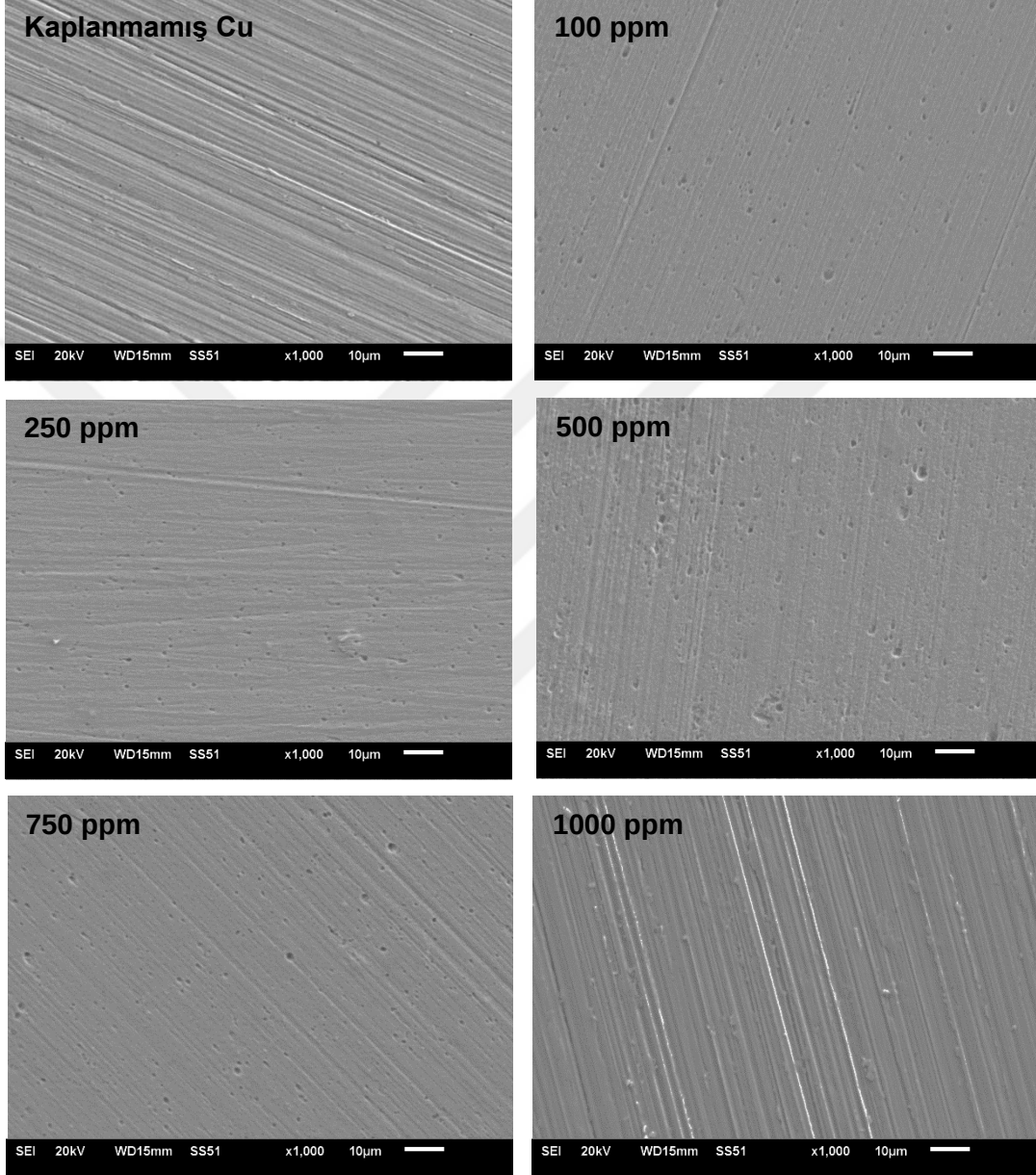


Şekil 4.25. Yardımcı maddelerin kimyasal formülleri: (a) Mikrokristalin selüloz, (b) Mısır nişastası

4.2.1.1. Yüzey Karakterizasyonu

Farklı derişimlerde AS içeren etanol çözeltilerinde, 24 saatlik film hazırlama süresi sonunda AS-SAM ile kaplanmış Cu yüzeylerine ait SEM görüntüleri, karşılaştırma amacıyla kaplanmamış Cu yüzeyleriyle birlikte Şekil 4.26'da verilmiştir. SEM görüntülerinden, Cu elektrotların AS içeren çözeltilere daldırılması sonucu yüzeyde film oluşumunun açıkça gerçekleştiği gözlemlenmektedir. Bu filmlerin fiziksel yapısı ve kalınlığı, film hazırlama sürecinde kullanılan AS derişimine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Her ne kadar doğrusal bir ilişki açıkça belirgin olmasa da, daha yüksek AS derişimlerinin genellikle daha kalın filmler oluşturduğu yönünde genel bir eğilim dikkat

çekmektedir. Oluşan bu filmler, Cu metal yüzeyine güçlü bir şekilde yapışmakta ve korozyon koruma uygulamaları açısından arzu edilen bir özellik olan yüksek yüzey kaplama oranını büyük ölçüde sağlamaktadır (Salcı ve Solmaz, 2018; Solmaz vd., 2024).



Şekil 4.26. Farklı derişimlerde AS içeren etanol içerisinde 24 saat film oluşum süresi sonunda hazırlanan Cu/AS-SAM ve kaplanmamış Cu elektrotların SEM görüntüleri

100 ppm kaplama derişiminde, yüzeyde ince ve kaplanmamış Cu'ya kıyasla nispeten daha az pürüzlü bir film oluşmaya başlamaktadır. Bu durum, SAM oluşumunun erken aşamalarına işaret etmektedir. 250–1000 ppm derişim aralığında ise, derişim arttıkça film kalınlığının da arttığı anlaşılmaktadır. Bu durum, AS moleküllerinin Cu yüzeyine daha

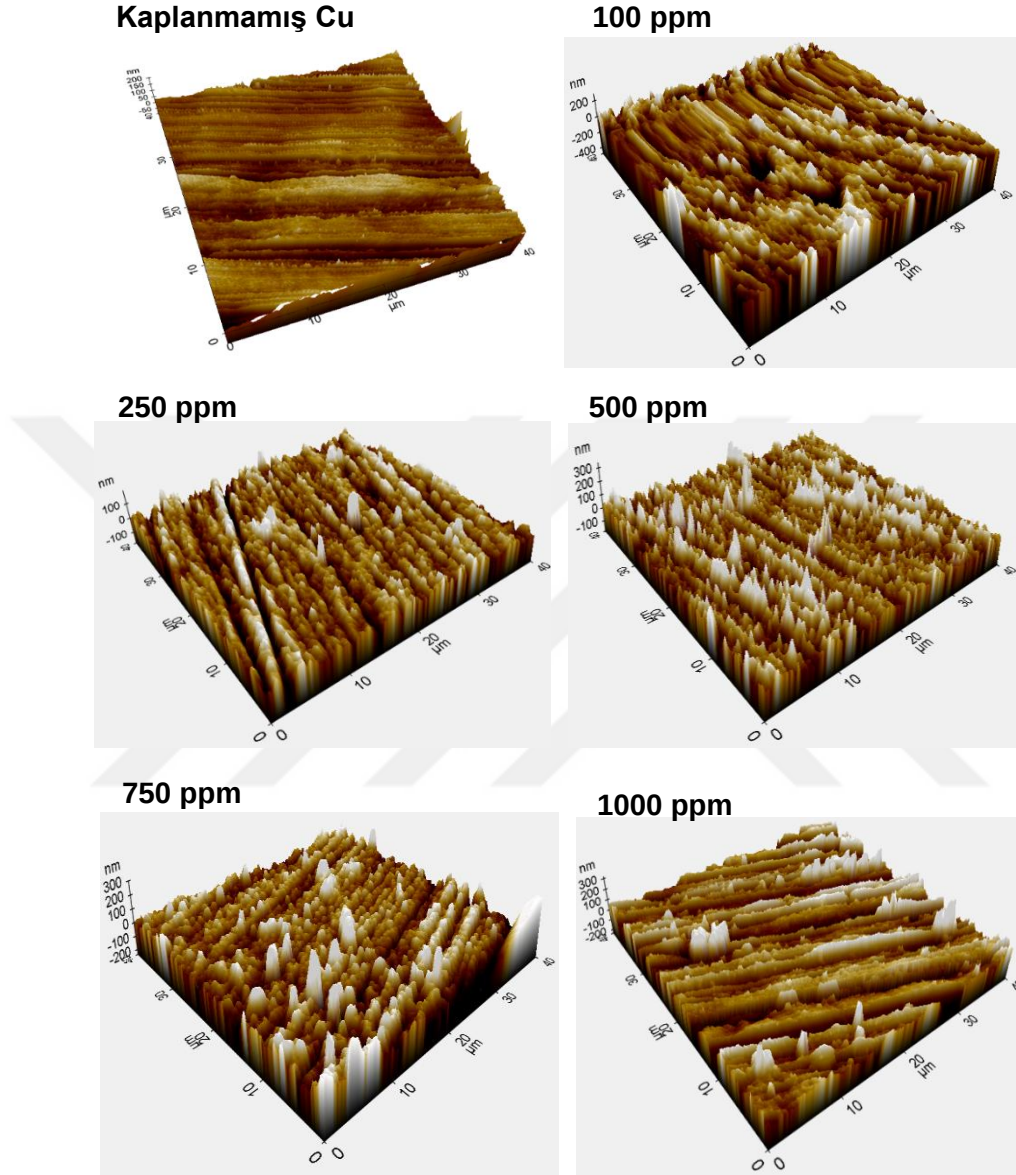
güçlü ve daha düzenli bir şekilde adsorbe olduğunu göstermektedir. Diğer derişimlerde hazırlanan filmlerle karşılaştırıldığında, 250 ppm derişimde hazırlanan filmin nispeten daha küçük porlara/gözeneklere sahip olduğu ve tüm yüzeye homojen şekilde dağılmış sıkı bir yapı sergilediği görülmektedir. Buna karşılık, 1000 ppm derişimde hazırlanan filmlerde yapısal bozulmalar gözlenmekte; film yoğunluğu ve homojenliği azalmaktadır. Bu gözlem, yalnızca AS molekülleri ile metal yüzey arasındaki etkileşimlerin değişmesiyle değil, aynı zamanda AS ve yardımcı madde molekülleri arasındaki karşılıklı etkileşimlerin ve moleküler yönelimlerin değişmesiyle de açıklanabilir (Itoh vd., 1995). Farklı derişimlerde moleküler yönelim, istiflenme yoğunluğu ve moleküller arası kuvvetlerdeki farklılıklar, film morfolojisinde belirgin değişimlere neden olmaktadır (Jiang vd., 2017).

Şekil 4.27, farklı AS derişimleri (100–1000 ppm) içeren etanol çözeltilerinde hazırlanan Cu/AS-SAM elektrotlarının ve kaplanmamış Cu elektrotun üç boyutlu AFM görüntülerini göstermektedir. Kapanmamış Cu yüzeyinde, mekanik parlatmadan kaynaklanan çizikler dışında herhangi bir film oluşumu gözlenmemektedir. Buna karşılık, Cu elektrotların AS çözeltilerine daldırılması ile yüzey morfolojilerinin belirgin şekilde değiştiği ve derişime bağlı olarak farklı özelliklere sahip AS-SAM filmlerin oluştuğu görülmektedir.

AS-SAM ile kaplanan yüzeyler, doku, pürüzlülük ve yüzey kaplama karakteristikleri bakımından belirgin farklılıklar göstermektedir. 100 ppm derişiminde, film oluşumunun erken aşamaları gözlemlenirken, derişim 1000 ppm'e kadar arttıkça film kalınlığının ve yoğunluğunun da arttığı anlaşılmaktadır. Elde edilen filmler genel olarak homojen olup, yüzeyin büyük bir kısmını kaplamaktadır. Ancak yüksek derişimlerde (örneğin 1000 ppm) film yapısının bozulduğu veya yeterince iyi organize olmadığı gözlenmektedir. Bu durum, önceki bölümlerde açıklandığı üzere, moleküllerin Cu yüzeyinde organizasyonunda yaşanan bozulmalar ve çözeltide artan molekül yoğunluğunun yol açtığı moleküller arası etkileşimlerle açıklanabilir.

AFM bulguları, SEM gözlemleriyle tutarlıdır (Şekil 4.26) ve morfolojik bütünlüğü, kaplama çözeltisindeki AS derişiminden güçlü bir şekilde etkilenen, iyi yapışmış yüzey değiştirici filmlerin başarıyla üretildiğini desteklemektedir. Bu özellik, Cu yüzeyinin koroziye maddelere doğrudan maruz kalmasını potansiyel olarak en aza indirerek, artan yüzey kaplamasının korozyon koruması açısından önemli avantajlar sağladığını

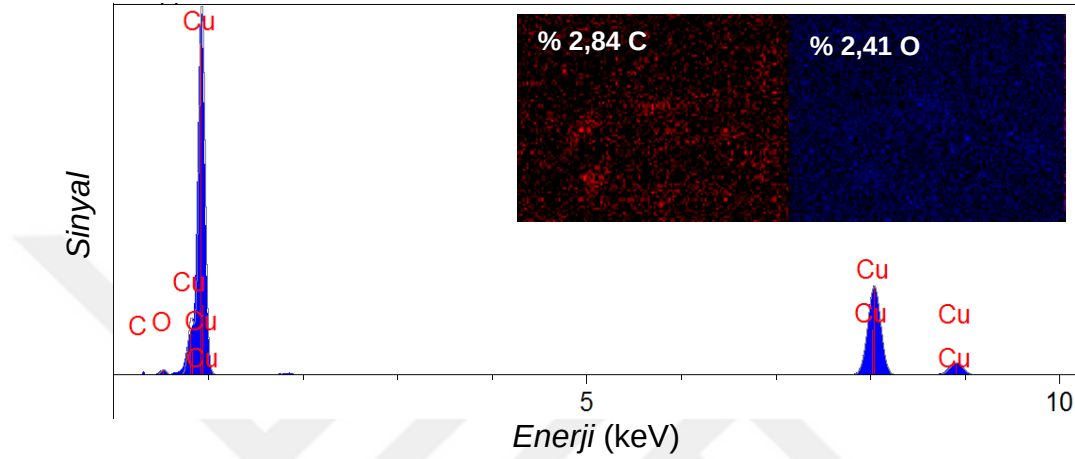
göstermektedir. AS-SAM filmlerinin morfolojik özellikleri ile koruyucu etkinlikleri arasındaki ilişki, ilerleyen bölümlerde ayrıntılı olarak ele alınacaktır.



Şekil 4.27. Farklı derişimlerde AS içeren etanol içerisinde 24 saat film oluşum süresi sonunda hazırlanan Cu/AS-SAM ve kaplanmamış Cu elektrotların üç boyutlu AFM görüntüleri

Yüzey analizleri ilerleyen bölümlerde detaylandırılacak elektrokimyasal ölçümlerle birlikte değerlendirildiğinde; bu amaçla en iyi AS-SAM filminin 250 ppm AS derişiminde hazırlandığı sonucuna varılmıştır. Bu nedenle, bundan sonraki bazı analizlere sadece bu derişimde devam edilmiştir.

AS moleküllerinin Cu yüzeyindeki varlığı, film oluşumu, kimyasal bileşimi, dağılımı ve yoğunluğuna ilişkin bilgi elde etmek amacıyla EDX analizleri gerçekleştirilmiştir. 250 ppm AS derişimli etanol çözeltisinde hazırlanan Cu/AS-SAM elektrot yüzeyinin EDX spektrumu, Cu yüzeyindeki seçili elementlerin elementel (EDX haritalama görüntüleri) Şekil 4.28’de verilmiştir.



Şekil 4.28. 250 ppm AS derişimli etanol çözeltisinde hazırlanan Cu/AS-SAM elektrot yüzeyinin EDX spektrumu, Cu yüzeyindeki seçili elementlerin elementel dağılımı (EDX haritalama görüntüleri)

Elde edilen EDX haritalama görüntüleri, molekül yapısını oluşturan atomların yüzey boyunca homojen bir şekilde dağıldığını göstermektedir. EDX spektrumu temel olarak AS-SAM ile kaplanmış Cu yüzeyinde aşağıdaki ortalama kimyasal bileşime sahiptir: %2,84 C, O %2,41 ve geriye kalan Cu (%94,75).

Kimyasal analizde C ve O atomlarının varlığı (bkz. Şekil 4.21 ve 4.24) — bu elementler Cu metalinin kimyasal bileşiminde yer almadığından — SAM yapısının temel bileşenleri olan AS moleküllerinin Cu yüzeyine başarılı bir şekilde adsorbe olduğunu doğrulamaktadır. Elementel haritalama görüntüleri, bu elementlerin yüzey boyunca nispeten homojen bir dağılım sergilediğini göstermekte olup, bu durum yüzeyi homojen olarak kaplayan AS-SAM filmlerin varlığını desteklemektedir. Bu bulgular, SEM ve AFM analizleriyle güçlü bir uyum içindedir ve Cu metalinin korozyondan korunması için en uygun filmin 250 ppm AS derişiminde hazırlandığını ortaya koymaktadır.

Tablo 4.9, farklı derişimlerde AS (100–1000 ppm) içeren etanollü çözeltilerde AS-SAM ile kaplanmış Cu ve kaplanmamış Cu yüzeylerinin ortalama temas açılarını özetlemektedir.

AS-SAM kaplamalarının ardından, temas açısı değerleri kaplanmamış bakır yüzeyine kıyasla daha yüksek ölçülmüştür. Bu durum, metal yüzeyine adsorplanan AS moleküllerinden kaynaklanmaktadır. Derişimin artmasıyla temas açısı önce yükselmiş, 250 ppm AS derişiminde modifiye edilen yüzeyde 77° ile maksimum değere ulaşmış, ardından yeniden azalma eğilimi göstermiştir. 250 ppm’de gözlenen yüksek temas açısı, yüzeyin çözeltiye bakan tarafında hidrofobik karakterin artmasına neden olan moleküllerin daha sıkı ve düzenli istiflenmesinden kaynaklanmaktadır (Extrand ve Moon, 2010; Waghmare ve Mitra, 2010).

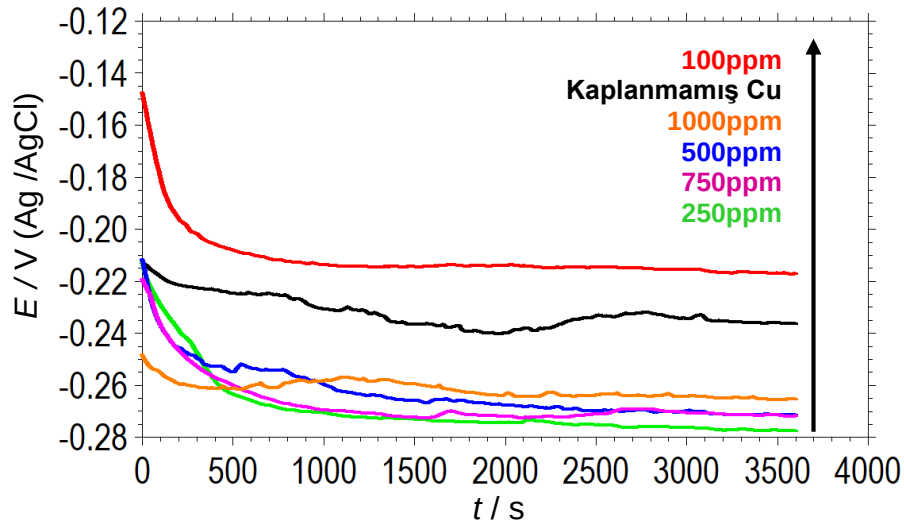
Tablo 4.9. Kaplanmamış Cu ve AS-SAM kaplanmış Cu yüzeylerin ortalama temas açıları

C (ppm)	Temas açısı ($^\circ$)
Kaplanmamış Cu	55
100	71
250	77
500	18
750	60
1000	58

Cu elektrot yüzeyinde oluşturulan AS-SAM filmler son derece ince olduğundan, FTIR veya TGA gibi tekniklerle analiz yapılabilmesi için yeterli miktarda örnek elde edilememiştir. Bu nedenle FTIR ölçümleri gerçekleştirilememiştir. Ayrıca, Raman ve ATR teknikleriyle yapılan ölçümlerden de anlamlı sonuçlar elde edilememiştir.

4.2.1.2. Korozyon Testleri

Farklı derişimlerde AS içeren çözeltilerde hazırlanan Cu/AS-SAM ve kaplanmamış Cu elektrotların açık devre potansiyelinin (E_{adp}) zamanla değişimini Şekil 4.29’da gösterilmektedir. Kaplanmamış bakırın E_{adp} davranışına ilişkin açıklamalar daha önce Bölüm “4.1.1.2. Korozyon Testleri”inde verildiğinden, tekrardan kaçınmak için burada ayrıca verilmemiştir.



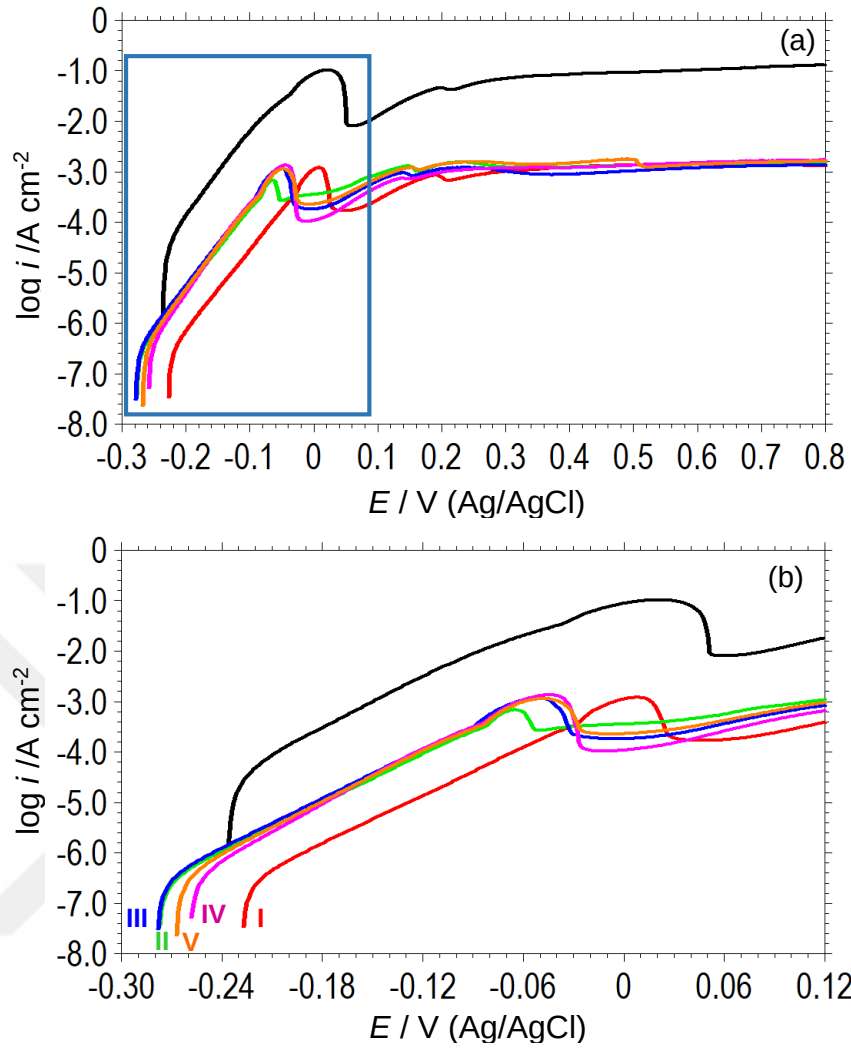
Şekil 4.29. Farklı derişimlerde AS içeren ortamda hazırlanan Cu/AS-SAM elektrotlar ve kaplanmamış Cu elektrotun %3,5 NaCl çözeltisinde açık devre potansiyelinin zamanla değişimleri

AS-SAM ile kaplanmış Cu elektrotlarda, E_{adp} - t değişimi film hazırlanmasında kullanılan AS derişimine bağıllık göstermektedir. 3600 daldıra süresi sonunda oluşan denge potansiyelleri kıyaslandığında; 100 ppm derişimde hazırlanmış Cu/AS-SAM elektrotun E_{adp} değeri daha pozitif potansiyellerden başlamış ve daldırma süresince daha anodik değerlerde kalmıştır. Bu gözlem, bu koşullarda hazırlanmış AS-SAM filminin anodik reaksiyon mekanizmasına daha fazla etki ettiğine, metal çözünme reaksiyonunu daha fazla baskıladığına işaret etmektedir (Solmaz vd., 2024; Şahin vd., 2024; Oulabbas vd., 2022). Yani bu film, daha çok anodik inhibitör özelliği göstermektedir. Film hazırlanmasında kullanılan AS derişimi arttıkça hazırlanan Cu/AS-SAM elektrotların E_{adp} değerlerinin de daha katodik potansiyellere kaydığı, 250 ppm de en negatif değerini aldıktan sonra, derişim daha a arttırılması ile tekrar anodik değerlere kaydığı, ancak, hala kaplanmamış bakıra göre daha katodik bölgelerde olduğu görülmektedir. Doalyısı ile, 250-1000 ppm AS derişimlerinde hazırlanan AS-SAM filmler daha çok katodik reaksiyona etki etmekte, yani katodik inhibitör özellikleri daha baskındır (Sedik vd., 2022; Belghiti vd., 2016). Filmler ayrıca muhtemelen agresif Cl^- iyonlarının (Shouqing vd., 2017) ve çözünmüş O_2 'nin (Hu vd., 2018) film gözeneklerinden yüzeye difüzyonunu engelleyerek katodik mekanizmayı ve lokalize korozyon süreçlerinin başlangıcını geciktirmekte veya bastırmaktadır. Genel olarak, %3,5 NaCl gibi agresif bir ortamda bile tüm SAM kaplanmış elektrotlardaki potansiyel dalgalanmalarındaki önemli azalma, filmlerin elektrokimyasal kararlılığını yansıtmaktadır.

Kaplanmamış Cu ve AS-SAM kaplanmış Cu elektrotların, %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saatlik daldırma süresi sonunda elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri (E -log i), Şekil 4.30'da verilmiştir. Bu eğrilerden elde edilen bazı elektrokimyasal parametreler ise Tablo 4.10'da listelenmiştir. AS-SAM filmlerinin korozyon inhibisyon etkinliği ($\% \eta$), Eşitlik (4.1) kullanılarak hesaplanmıştır. Kaplanmamış Cu elektrota ait veriler Tablo 4.10'da sunulmuş olup, bu verilere ilişkin detaylı tartışmalar daha önce (Bölüm 4.1.1.2) yapılmıştır. AS-SAM ile kaplanan Cu yüzeylerinde hazırlanan elektrotlarda, tüm potansiyel aralıklarında i_{kor} değerlerinin belirgin şekilde düştüğü görülmektedir. Bu azalma, AS moleküllerinin Cu yüzeyine güçlü bir şekilde adsorbe olarak koruyucu bir film tabakası oluşturmasından kaynaklanmaktadır. En düşük i_{kor} değeri ($3,77 \mu A cm^{-2}$) ve en yüksek inhibisyon etkinliği ($\% \eta$) 250 ppm AS derişiminde hazırlanan elektrot ile elde edilirken; bu sonucu 100 ppm ve 500 ppm derişimlerinde hazırlanan elektrotlar yakından takip etmektedir. Bu bulgular, düşük-orta AS derişimlerinde AS-SAM oluşumunun oldukça etkin olduğunu ve bu durumun korozyon korumasını artıran, sıkı, homojen dağılımlı ve elektrokimyasal olarak kararlı bariyer filmlerle sonuçlandığını göstermektedir (Milošev vd., 2021; Liu vd., 2022).

Bu davranış, SEM ve AFM'de elde edilen yüzey morfolojisi verileriyle de uyumludur (Şekil 4.26 ve 4.27) ve düzenli, ince SAM filmlerinin metal yüzeyinde başarılı bir şekilde oluştuğunu ortaya koymaktadır.

Şekil 4.30b'de büyütülmüş Tafel bölgelerinden daha net görülebileceği gibi, bu bölgede anodik reaksiyon yük transfer kontrollü olarak gerçekleşmektedir (Yıldız vd., 2024). SAM kaplı elektrotların daha yavaş Cu çözünme kinetiği sergilediğini açıkça göstermektedir. En düşük akım, en iyi film istiflenmesinin gerçekleştiği 250 ppm de hazırlanan elektrotta oluşmuştur (Norman ve Badia, 2007; Chen, 2013; Telegdi, 2020). Bu bölgede, E -log i eğrileri hemen hemen paralel olup, karşılık gelen anodik Tafel eğimleri (b_a) (Tablo 4.10), kaplanmamış Cu elektrot ile kıyaslandığında ($66 mV dec^{-1}$) önemli ölçüde değişmediği görülmektedir ($56-64 mV dec^{-1}$). Bu da, AS-SAM filmlerin anodik çözünme mekanizmasına etki etmeden basit fiziksel bariyer etkisi ile bu reaksiyon hızını düşürdüğünü göstermektedir (Salcı ve Solmaz, 2018; Michael vd., 2024; Solmaz vd., 2024a).



Şekil 4.30. 100 ppm (●/I), 250 ppm (●/II), 500 ppm (●/III), 750 ppm (●/IV), 1000 ppm (●/V) AS derişimli etanol çözeltilerinde hazırlanan Cu/AS-SAM elektrotların ve kaplanmamış Cu (●) elektrotun %3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri (a), eğrilerin büyütölmüş Tafel bölgeleri (b)

Tablo 4.10. Farklı AS derişimli etanol çözeltilerinde hazırlanan Cu/AS-SAM ve kaplanmamış Cu elektrotların yarı-logaritmik akım-potansiyel eğrilerinden türetilen elektrokimyasal parametreler

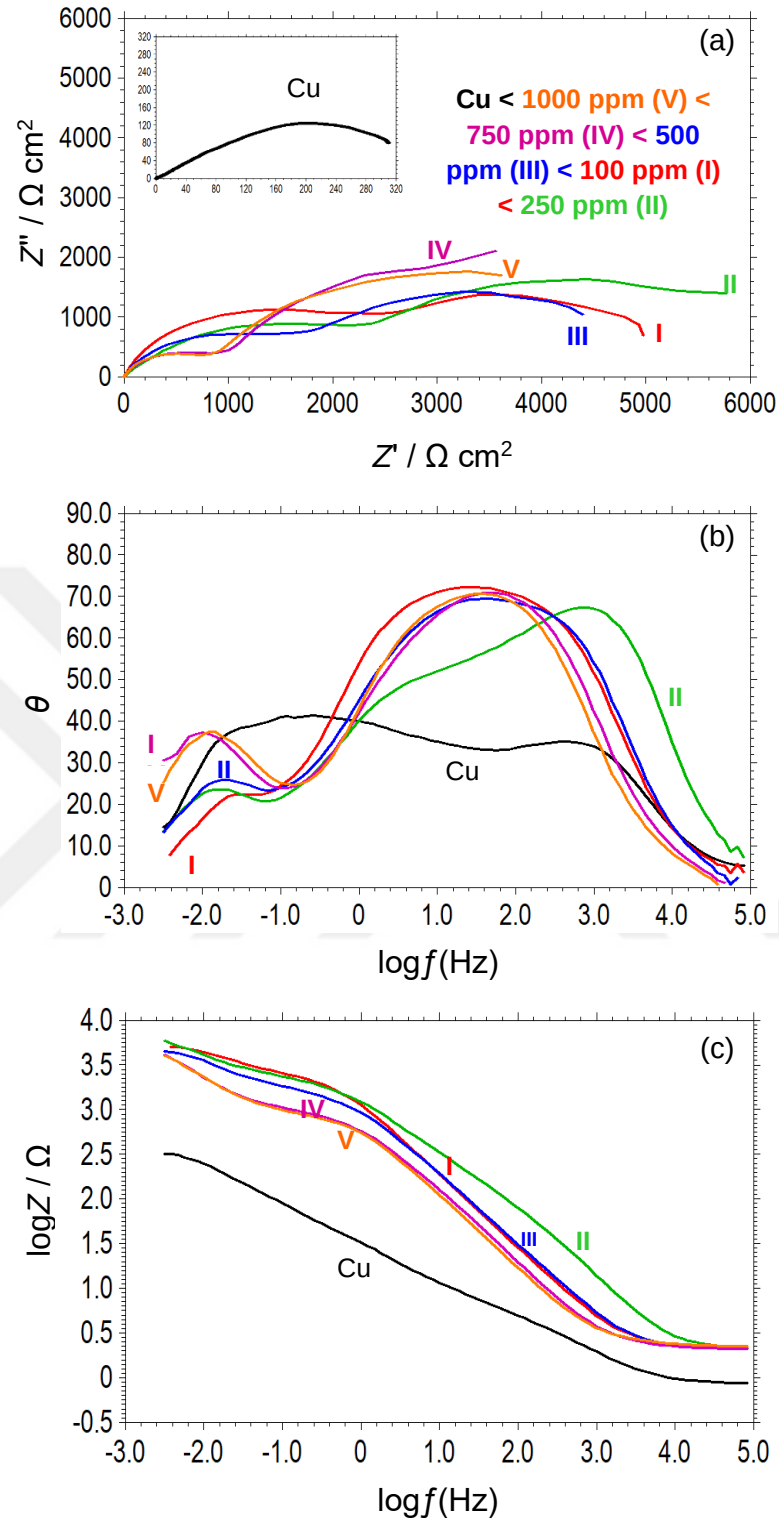
C (ppm)	E_{kor} (V)	i_{kor} ($\mu A cm^{-2}$)	b_a (mV dec ⁻¹)	η (%)
Kaplanmamış Cu	-0,236	70,74	60	-
100	-0,227	3,79	61	94,6
250	-0,277	3,62	64	94,9
500	-0,277	3,95	60	94,4
750	-0,270	4,16	56	94,1
1000	-0,257	4,68	57	93,4

Kaplanmamış Cu elektrotla karşılaştırıldığında, AS içeren çözeltilerde (250-1000 ppm) kaplanan Cu elektrotların E_{kor} değerleri daha katodik değerlere doğru kaymıştır. Bu kayma, bu koşullar altında hazırlanan filmlerin öncelikle katodik reaksiyon mekanizmasını, özellikle de O_2 gazının indirgenmesini etkilediğini ve böylece korozyon inhibisyonu sağladığını göstermektedir. Buna karşılık, daha düşük bir derişimde (100 ppm), E_{kor} daha pozitif bir potansiyele doğru kaymıştır. Bu davranış, bu derişimde oluşan filmin ağırlıklı olarak Cu'nun anodik çözünme mekanizmasını etkilediğini göstermektedir. Yüksek anodik aşırı potansiyellerde bile, AS-SAM ile kaplanmış elektrotların akım yoğunluğu, kaplanmamış Cu elektrotunkine kıyasla önemli ölçüde düşük kalır, bu da oluşan filmin yüzeye güçlü bir şekilde adsorbe olduğunu gösterir.

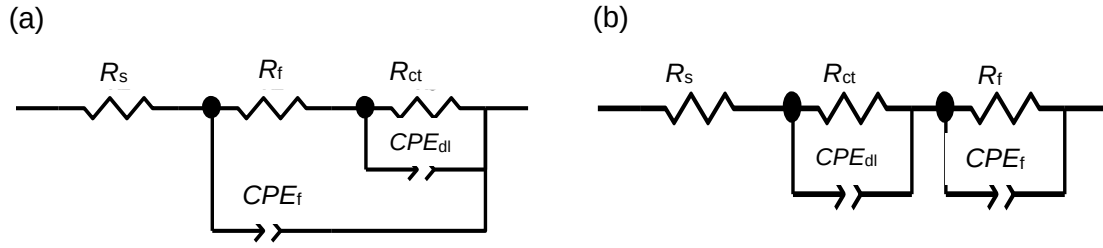
Kaplanmamış Cu elektrot ve AS-SAM ile kaplanmış Cu elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat daldırma sonunda elde edilen Nyquist ve Bode ($\log f - \theta$ ve $\log f - \log Z$) grafikleri Şekil 4.31'de verilmiştir. Deneysel veriler, Şekil 4.32'de önerilen elektriksel eşdeğer devre diyagramı (EECD) esas alınarak Zview yazılımı yardımıyla başarıyla uygulanmış (fit edilmiş) ve elde edilen fitting parametreleri Tablo 4.11'de listelenmiştir. İlgili η değerleri eşitlik (4.5) kullanılarak hesaplanmıştır. Tabloda verilen Ki-kare (χ^2) değerlerinin çok düşük olması, önerilen EECD modelinin güvenilirliğini ve doğruluğunu göstermektedir (Salcı ve Solmaz, 2018; Milošev vd., 2021; Sedik vd., 2022; Liu vd., 2022; Solmaz vd., 2024b).

Şekil 4.31a-c incelendiğinde, AS-SAM ile modifiye edilmiş elektrotlarda elde edilen Nyquist eğrilerinin, daha büyük çaplı ve iki ayrı yarım daireden oluştuğu görülmektedir. Yüksek–orta frekans aralığında gözlenen ilk yarım daire, $CPE_{dl} - R_{ct}$ çiftini, yani çift tabaka ve yük aktarım süreçlerini temsil etmektedir. Düşük frekans bölgesinde ortaya çıkan ikinci yarım daire ise $CPE_f - R_f$ çiftine, yani kaplama filmi ve onunla ilişkili direnç bileşenlerine karşılık gelmektedir.

Şekil 4.31 ve Tablo 4.11 verileri, Cu yüzeyinin AS-SAM ile kaplanması sonucu, yarım dairelerin çapının belirgin şekilde arttığını, R_p değerinin yükseldiğini göstermektedir. Bu artış, AS-SAM filmlerinin koroziv türlerin metal yüzeyine ulaşmasını engelleyen etkili bir fiziksel bariyer görevi gördüğünü ve böylece Cu metalinin korozyon hızını önemli ölçüde düşürdüğünü ortaya koymaktadır.



Şekil 4.31. 100 ppm (●/I), 250 ppm (●/II), 500 ppm (●/III), 750 ppm (●/IV), 1000 ppm (●/V) AS derişimlerinde hazırlanan Cu/AS-SAM elektrotlar ve kaplanmamış Cu elektrotun (●) %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat daldırma sonunda elde edilen Nyquist (a), Bode ($\log f - \theta$ (b) ve $\log f - \log Z$ (c)) eğrileri



Şekil 4.32. Kaplanmamış Cu/NaCl çözelti (a) ve Cu/AS-SAM/NaCl çözelti (b) ara yüzleri için önerilen elektriksel eşdeğer devre şemaları

Tablo 4.11. Farklı AS derişimlerinde hazırlanmış Cu/AS-SAM elektrotlar ve kaplanmamış Cu elektrotun fitting parametreleri

	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	$\frac{CPE_{dl}}{Y^o (10^{-6}/s^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2})}$ n_{dl}	R_f ($\Omega \text{ cm}^2$)	$\frac{CPE_f}{Y^o (10^{-6}/s^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2})}$ n_f	$\eta(\%)$	χ^2
Kaplanmamış Cu	3,31	2425,2	0,73	350	12615	0,54
100 ppm	2542	169	0,84	2806	3218	0,91
250 ppm	1839	131	0,74	4844	1856	0,72
500 ppm	1556	182	0,82	3733	2725	0,80
750 ppm	873	259	0,84	5483	4456	0,79
1000 ppm	833	291	0,84	4659	4578	0,82

İnhibisyon etkinliği (η), kaplama çözeltisinde kullanılan AS derişimine bağı olarak %93,2 ile %94,7 arasında değişmektedir. Yüzey karakterizasyon analizlerinin de desteklediği üzere (Şekil 4.26–4.28), bu değişim farklı derişimlerde film homojenliği, yoğunluğu ve moleküler organizasyondaki farklılıklara bağlanmaktadır. Bu koşullarda elde edilen yüksek inhibisyon etkinliği, AS moleküllerinin yüzeye iyi organize olmuş şekilde yerleşmesi ve yüzeye sıkı bir şekilde tutunması ile açıklanabilir (Milošev vd., 2021). Daha yüksek derişimlerde, R_f değerleri artsa da, muhtemelen korozif iyonların porlardan veya kaplanmamış bölgelerden metal yüzeyine daha fazla ulaşması ve bunun sonucunda yük transferinin nispeten artması nedeniyle R_{ct} değerleri önemli ölçüde azalmaktadır. Bu derişimlerde oluşan filmler fiziksel olarak daha kalın olmasına rağmen, daha az düzenli yapılar sergilemekte ve gözenekli morfolojiler oluşturarak kusurlar yoluyla korozyon reaksiyonlarına geçit verebilmektedir (Şekil 4.26 - 4.28). Bu gözlemler, optimum AS-SAM performansının yalnızca film kalınlığına değil, aynı zamanda film kalitesi ve moleküler paketleme düzenine de bağı olduğunu ve bu iki parametre arasında bir denge gerektiğini açıkça ortaya koymaktadır.

Kaplanmamış Cu elektrotla karşılaştırıldığında, AS-SAM ile kaplanmış elektrotların CPE değerleri önemli ölçüde daha düşük çıkmaktadır. En düşük CPE_{dl} ve CPE_f değerleri, 250 ppm AS içeren ortamda hazırlanan elektrotlarda gözlenmiştir. Bu durum, metal/çözelti ara yüzeyinde daha düzenli, düşük gözenekli ve sıkı bir SAM filminin oluştuğuna işaret etmektedir. Daha yüksek derişimlerde film kalınlığı artsa da, bu derişimlerde hazırlanan elektrotlardaki CPE_{dl} ve CPE_f değerlerinin 250 ppm derişimde elde edilenlerden daha yüksek olması, bu filmlerde bazı yapısal kusurların varlığına ve bu kusurlar aracılığıyla iyonların metal/çözelti ara yüzeyine ulaşabildiğine işaret etmektedir. Ayrıca, 250 ppm derişimde hazırlanan filmin yüzey alanını daha etkili biçimde sınırlandırarak metal/çözelti ara yüzeyinde iyon birikimini engellediği ve bunun sonucunda ara yüzey kapasitansının azaldığı görülmektedir. Bu gözlem, Helmholtz çift katman modeli ile uyumludur (Gerengi vd., 2016; Qiang vd., 2018). n değerlerinin ideal bir kapasitör için olması gereken 1,0'dan sapması ise, gerçek elektrokimyasal sistemlerde sıkça karşılaşılan yüzey homojensizlikleri ve frekans dağılımından kaynaklanan ideal olmayan dielektrik davranışlarla açıklanmaktadır (Chen vd., 2016).

LPR ölçümlerinden elde edilen akım-potansiyel eğrilerinin eğiminden hesaplanan R_p değerleri ve eşitlik (4.5) kullanılarak hesaplanan $\% \eta$ değerleri Tablo 4.12'de verilmiştir.

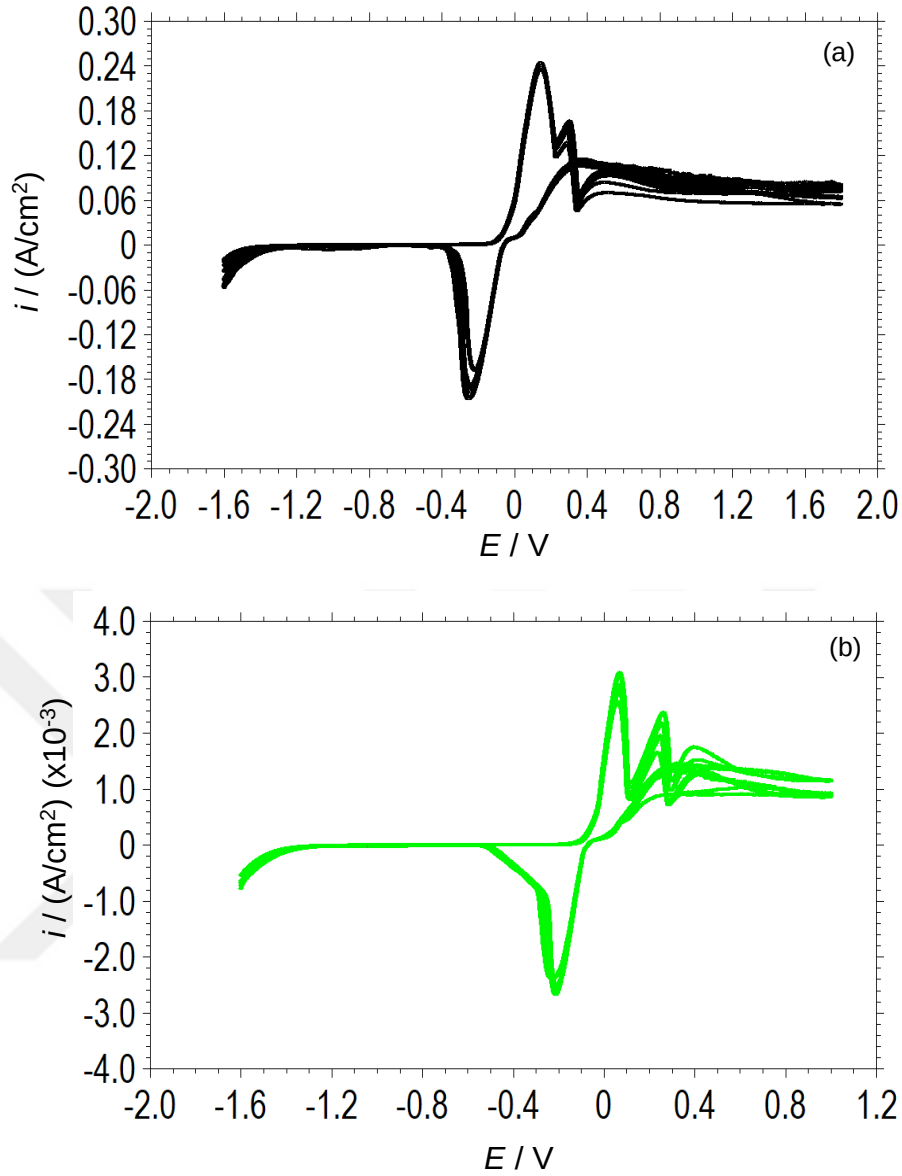
Tablo 4.12 verileri, tüm AS derişimlerinde modifiye edilmiş elektrotlard R_p ve buna karşılık gelen $\% \eta$ değerlerinin arttığını göstermektedir. Bu sonuçlar, potansiyodinamik polarizasyon ve EIS verileriyle uyumlu olup, AS-SAM filmlerinin korozyon direncini belirgin şekilde artırdığını desteklemektedir. Film hazırlamada kullanılan AS derişimi arttıkça, R_p ve $\% \eta$ değerleri önce artış eğilimi göstermekte ve 250 ppm'de maksimum düzeye ulaşmaktadır. Ancak derişimin daha da artırılmasıyla bu değerlerde tekrar bir azalma gözlenmektedir. Bu davranış, film kalınlığı ile moleküllerin yüzeye yönelimi ve istiflenme biçimi arasındaki dengeyle açıklanabilir. 500–1000 ppm derişim aralığında film kalınlığındaki artışa rağmen, oluşan yapısal kusurlar veya daha yüksek gözeneklilik, korozyon direncinde gözlenen azalmanın temel nedenleri arasında yer almaktadır. En yüksek inhibisyon etkinliği olan $\%94,2$, 250 ppm AS derişiminde hazırlanan Cu/AS-SAM elektrot üzerinde elde edilmiştir. Bu film, büyük olasılıkla fiziksel ve elektrokimyasal bir bariyer işlevi görerek, bakır yüzeyindeki aktif korozyon bölgelerini etkili bir şekilde bloke etmekte ve metal/çözelti ara yüzeyinde yük transferini sınırlandırmaktadır.

Tablo 4.12. Farklı AS derişimlerinde hazırlanmış Cu/AS-SAM elektrotlar ve kaplanmamış Cu elektrotun %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat daldırma sonunda elde edilen polarizasyon direnci ve korozyon inhibisyon etkinlikleri

C (ppm)	R_p (Ω cm ²)	η (%)
Kaplanmamış Cu	188	-
100	3059	93,9
250	3220	94,2
500	2920	93,6
750	2858	93,4
1000	2611	92,8

EIS, polarizasyon ve LPR ölçümleri Cu metalinin %3,5 NaCl çözeltisindeki korozyonunu en iyi inhide eden AS-SAM filminin 250 ppm AS içeren ortamda hazırlanacağını göstermiştir. Bu nedenle, kararlılık deneyleri bu koşullarda hazırlanan elektrota yapılmıştır.

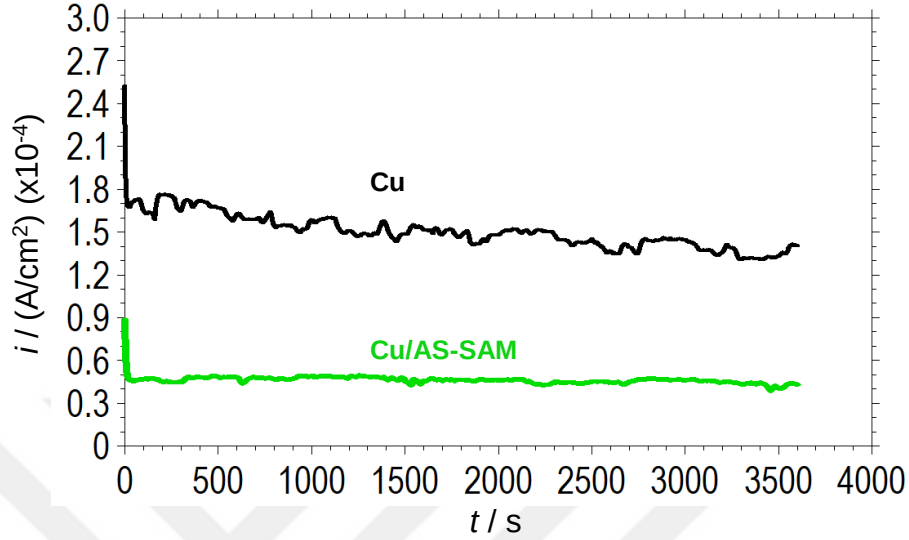
Cu/AS-SAM elektrotun %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saatlik daldırma sonrası elde edilen dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.33b’de verilmiştir. Karşılaştırma amacıyla aynı ölçüm kaplanmamış Cu elektrot için de yapılmış ve Şekil 4.33(a)’da sunulmuştur. Kaplanmamış Cu elektrot için alınan eğride, ileri ve geri yönlü taramalarda hem anodik hem de katodik akım yoğunluklarının oldukça yüksek olduğu ve metalin aktif bir şekilde çözöldüğü açıkça görölmektedir. Özellikle anodik potansiyel bölgesinde, döngü sayısının artırılmasıyla akım yoğunluğunda gözlenen kısmi azalma, çözünerek ortama geçen metal iyonlarının yüzeyde birikmesiyle açıklanabilir. Buna karşın, Cu yüzeyinin AS-SAM ile modifiye edilmesiyle hem anodik hem de katodik akım yoğunluklarında belirgin bir azalma gözlemlenmiştir (Liao et al., 2011; Zang et al., 2012). Bu düşüş, SAM filminin fiziksel bir bariyer görevi üstlenerek metal çözünme reaksiyonlarının hızını sınırladığını ve koroziv iyonların difüzyonunu engelleyerek katodik indirgenme reaksiyonlarının kinetiğini azalttığını göstermektedir. Ayrıca, beş tam döngü sonunda akım yoğunluğunda anlamlı bir değişiklik gözlenmemesi, AS-SAM filminin elektrokimyasal olarak oldukça kararlı olduğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 4.33. Kaplanmamış Cu (a) ve 250 ppm AS derişimli etanol çözeltisinde hazırlanmış Cu/AS-SAM (b) elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat daldırma sonrasında elde edilen CV eğrileri

AS-SAM filminin yüzeydeki kararlılığını incelemek için uygulana bir diğer yöntem CA ölçümleridir. -0.1 V potansiyel 3600 saniye boyunca Cu/AS-SAM elektrota uygulanmış ve geçen akım zamana karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.34).Elde edilen veriler incelendiğinde, kaplanmamış bakırda, akım yoğunluğu başlangıçta keskin bir şekilde azalmış, sonrasında salınımlı olarak yavaş bir şekilde azalmıştır. Akım yoğunluğu ise yüksektir. Bu sonuç, bakırın aktif olarak çözülmesi, oluşan korozyon ürünlerinin yeterince hızlı yüzeyden ayrılamamasıdır. Buna karşın, yüzeyin AS-SAM ile modifiye edilmesi ile akım yoğunluğu oldukça azalmıştır. Ayrıca, akım salınımları da neredeyse ortadan kalkmıştır. Bu sonuçlar, AS moleküllerinin Cu yüzeyine sıkı bir şekilde adsorbe olduğunu

ve oluşan filmin elektrokimyasal ve fiziksel olarak çok kararlı olduğunu açıkça göstermektedir.



Şekil 4.34. Kaplanmamış Cu ve 250 ppm AS derişimli etanol çözeltisinde hazırlanmış Cu/AS-SAM elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat daldırma sonrasında elde edilen CA eğrileri

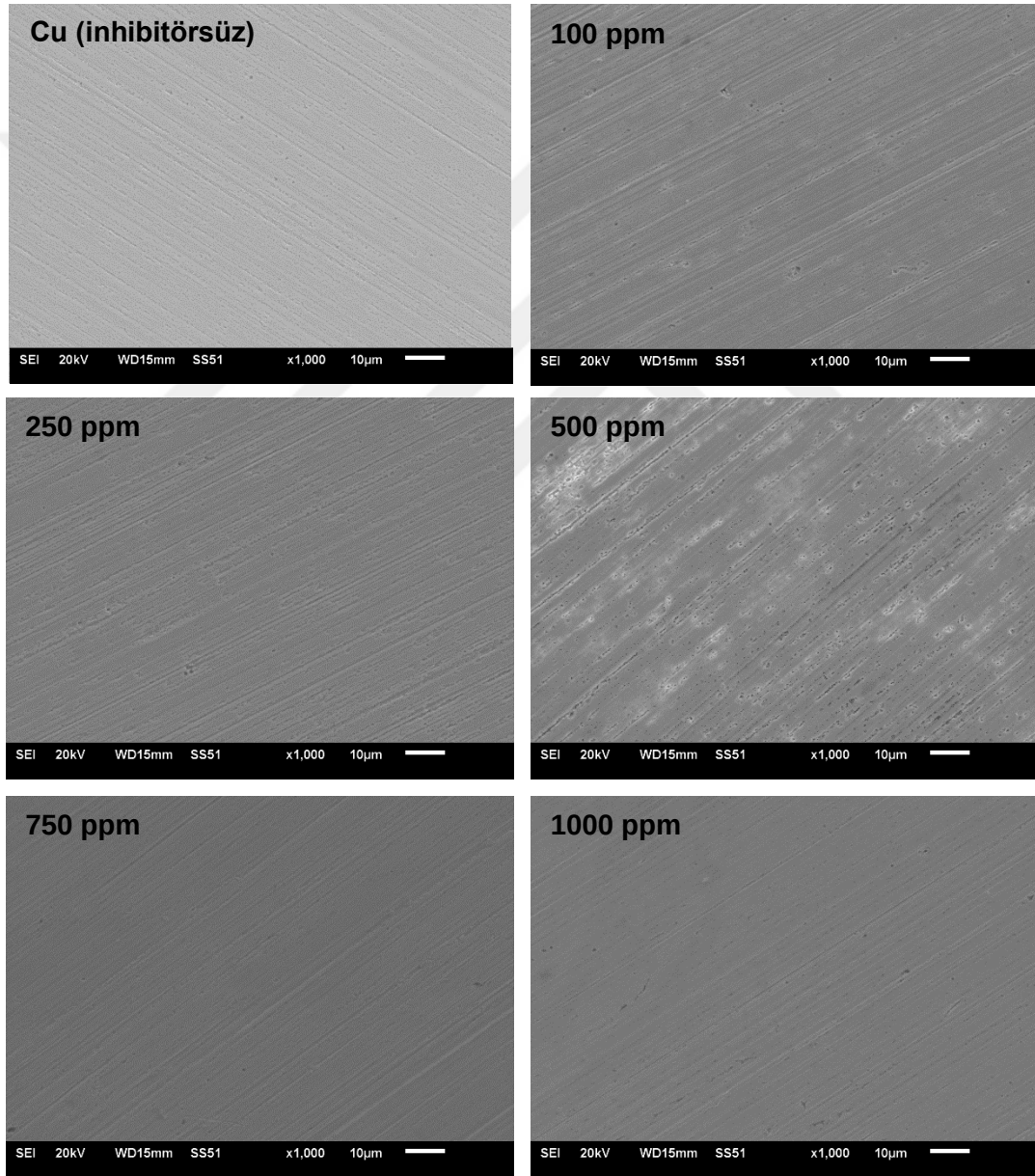
4.2.2. Aspirinin Bakırın Korozyonuna İnhibitör Etkisi

SAM kaplama derişimleri ile aynı derişimlerde (100, 250, 500, 750 ve 1000 ppm) aspirinin %3,5 NaCl çözeltisine eklenerek inhibitör olarak kullanılmış ve bakırın korozyonunu koruma performansı incelenmiştir.

4.2.2.1. Korozif Ortama Bırakılmış Bakır Elektrotların Yüzey Karakterizasyonu

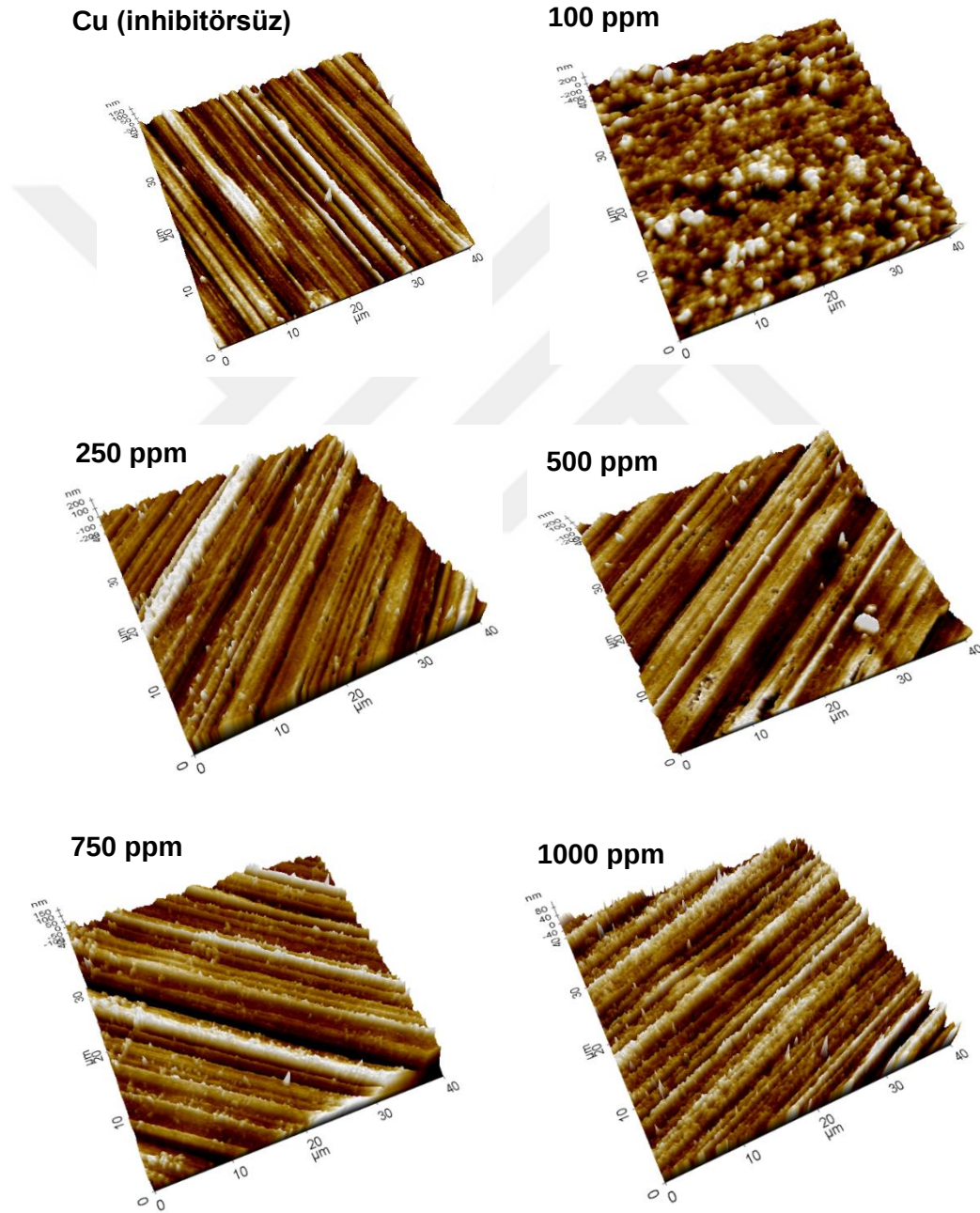
İnhibitörsüz ve farklı derişimlerde AS inhibitörü içeren %3,5 NaCl çözeltilerine daldırılan Cu elektrotların yüzeylerinin SEM görüntüleri Şekil 4.35'te verilmiştir. Cu elektrotların AS inhibitörü içeren çözeltilere daldırılmasıyla yüzeyde filmlerin oluştuğu açık bir şekilde görülebilmektedir. Yüzeyde oluşan inhibitör filmlerin fiziksel yapısı ve kalınlığı, inhibitör derişimine bağlı olarak değişmektedir. Genel olarak, korozif ortamdaki inhibitör derişimi arttıkça, metal yüzeyinde daha kalın bir film oluşumu söz konusudur. 500 ppm AS içeren NaCl çözeltisinde ise filmin kısmen bozulduğu görülmektedir. Bu durum, deneysel bir hata veya ölçüm esnasında oluşan teknik sorunlardan kaynaklanmış olabileceği değerlendirilmiştir. 1000 ppm de ise film kaliteisinde tekrar kısmi bir zayıflama söz

konusudur. En kaliteli inhibitör filmi ise 750 ppm AS içeren NaCl çözeltisine daldırılmış Cu yüzeyinde oluşmuştur. Bütün derişimlerde, filmler yüzeye iyi tutunmuş ve homojen olarak dağılmıştır (Salcı ve Solmaz, 2018; Solmaz vd., 2024). AS molekülleri, metal yüzeyinde doğrudan adsorbe olarak film oluşturabildiği gibi, oluşan koroyon ürünleri (Örneğin Cu(I) ve Cu(II) iyonları) ile kompleks oluşturarak yüzeye çökmüş te olabilir. Bunun tam olarak aydınlatılabilmesi için ileri analiz tekniklerine ihtiyaç olup, bu çalışmanın temel amaçlarından değildir.



Şekil 4.35. Cu elektrotun inhibitörsüz ve farklı derişimlerde AS inhibitörü içeren %3,5 NaCl çözeltilerine 1 saat daldırıldıktan sonra elde edilen SEM görüntüleri

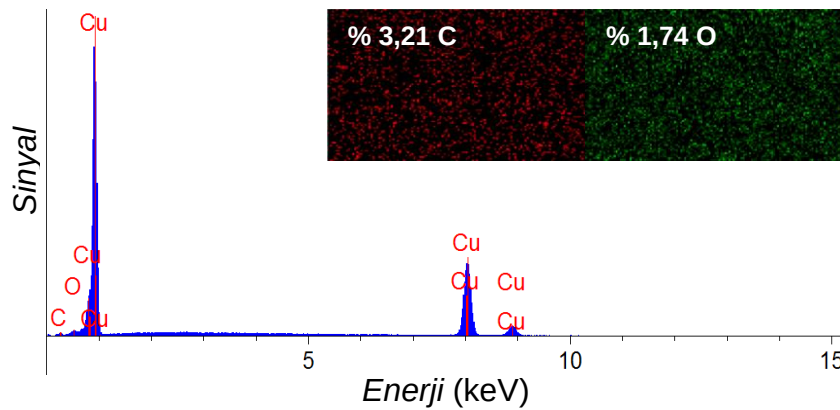
Şekil 4.36, inhibitörsüz ve farklı AS derişimlerde AS içeren %3,5 NaCl çözeltilerine maruz bırakılan Cu elektrotlarının üç boyutlu AFM görüntülerini göstermektedir. AS inhibitörü içeren çözeltilerde metal yüzeylerinde organik bir film oluşumu açık bir şekilde görülmektedir. Bu yüzeylerde gözlenen pürüzlük artışı, yüzeyde AS moleküllerinin birikimini işaret etmektedir. Genel olarak, bütün derişimlerde filmin yüzeyin tamamında homojen olarak dağılmaktadır.



Şekil 4.36. Cu elektrotun inhibitörsüz ve farklı derişimlerde AS inhibitörü içeren %3,5 NaCl çözeltilerine 1 saat daldırıldıktan sonra elde edilen üç boyutlu AFM görüntüleri

Oluşan AS inhibitör filmlerinin morfolojik özellikleri ile koruyucu etkinlikleri arasındaki ilişki ilerleyen bölümlerde analiz edilecektir. Daha sonraki bölümlerde detaylı bir şekilde verileceği gibi, elektrokimyasal analizler, Cu metaliinin %3,5 NaCl çözeltisindeki korozyonunu en iyi inhibe eden derişimi 750 ppm'dir. Bu derişimde, metal yüzeyinde oluşan filmin kimyasal analizi, filmin varlığı ve yoğunluğu ile yüzdeki dağılımı EDX analizleri ile detaylı bir şekilde incelenmiştir.

Cu elektrotun, inhibitörsüz ortamda elde edilen EDX spectrumu ve EDX haritalama görüntüleri Şekil 4.15'te verilmiştir. Cu elektrotun, 750 ppm AS içeren %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat bekletilmesinden sonra elde edilen EDX spectrumu ve EDX haritalama görüntüleri Şekil 4.37'de verilmiştir. EDX spektrumunda gözlenen C ve O elementleri, AS bileşiğinin yapısından kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla, bu elementlerin varlığı yüzeyde AS inhibitörünün bulunduğunu göstermektedir. Bu elementlerin ortalama yüzey bileşimleri; %3,21 C, %1,74 O olup, geri kalan kısmı Cu (%95,05) oluşturmaktadır. C ve O elementlerinin, dolayısıyla AS inhibitör moleküllerinin, metal yüzeyindeki dağılımı incelendiğinde, yüzeyin tamamında homojen ve yoğun bir şekilde bulundukları görülmektedir. Bu yapı, korozyon uygulamalarında oldukça arzu edilen bir durum olup, oluşan film korozif iyonlara karşı fiziksel bir bariyer oluşturmakta veya yük transferini zorlaştırmaktadır. Bu bulgular, SEM ve AFM analizleri ile de güçlü bir uyum göstermekte olup, en etkili korozyon korumasının sağlanması için 750 ppm AS derişiminin en uygun koşul olduğunu desteklemektedir.



Şekil 4.37. Cu elektrotun 750 ppm AS inhibitör içeren %3,5 NaCl çözeltisine 1 saat daldırma sonunda yüzeyinin EDX spectrumu, bazı elementlerin Cu yüzeyindeki elementel dağılımı (EDX haritalama görüntüleri)

Farklı derişimlerde AS içeren %3,5 NaCl çözeltilerine 1 saat daldırılmış Cu örneklerinin ortalama temas açıları Tablo 4.13'te verilmiştir. Elde edilen bulgular incelendiğinde, inhibitör içeren ortamlarda temas açısının değiştiği gözlemlenmektedir. Bu değişim, yüzeyin AS molekülleri ile kaplanması sonucu yüzey yapısında meydana gelen değişikliklerden kaynaklanmaktadır. Genel olarak, yüzey hidrofilik özellik göstermektedir ve bu durum, AS molekülündeki yoğun polar grupların varlığından ileri gelmektedir (Şekil 4.22–4.24). 750 ppm derişiminde temas açısında gözlenen kısmi artış, bu derişimde AS moleküllerinin metal yüzeyine daha yoğun ve sıkı bir şekilde adsorplanması ile açıklanabilir. Bu yapı, yüzeyi daha iyi kapladığından ve düşük gözeneklilik sergilediğinden, korozif iyonların metal yüzeyine difüzyonunu da zorlaştırmaktadır.

Tablo 4.13. Farklı derişimlerde AS inhibitörü içeren ve inhibitörsüz %3,5 NaCl çözeltilerinde Cu elektrotların 1 saat bekleme süresinden sonra Cu yüzeylerinin ortalama temas açıları

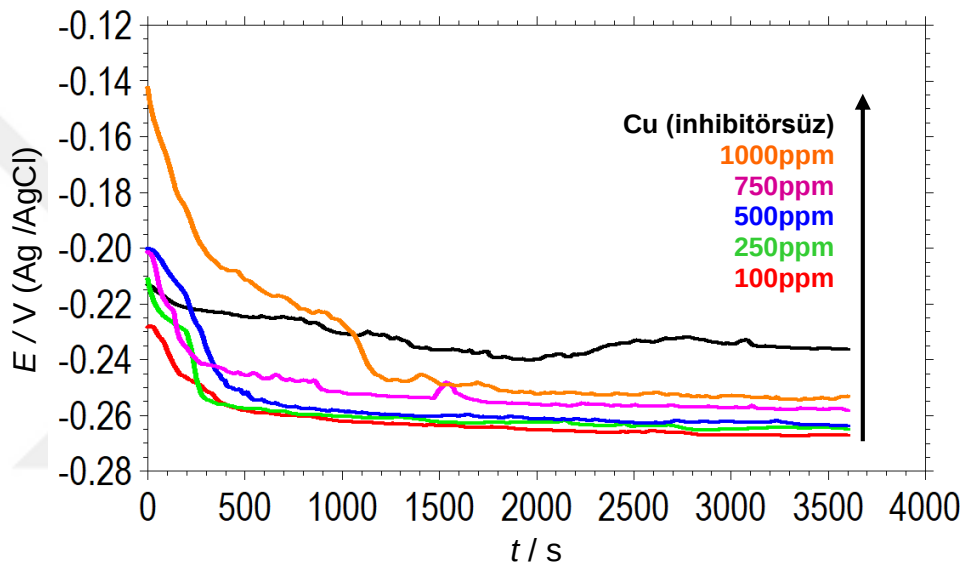
C (ppm)	Temas açısı (°)
Cu (inhibitörsüz)	55
100	50
250	53
500	48
750	56
1000	50

4.2.2.2. Korozyon Testleri

Cu elektrotun, inhibitör içermeyen ve farklı derişimlerde AS içeren %3,5 NaCl çözeltilerindeki $E_{adp}-t$ değişimleri Şekil 4.38'de verilmiştir. İnhibitör eklenmeden yalnızca %3,5 NaCl çözeltisinde bakırın elektrokimyasal davranışları daha önce ayrıntılı şekilde tartışılmıştır. Cu elektrotun inhibitörsüz ortamdaki davranışı Bölüm 4.1.1.2'de ele alındığından, tekrardan kaçınmak amacıyla burada yeniden sunulmamıştır.

Elde edilen eğriler incelendiğinde, korozif ortama 100 ppm AS eklendiğinde Cu elektrotun başlangıç E_{adp} değeri daha negatif potansiyellere kaymakta ve kısa sürede denge potansiyeline ulaşmaktadır. Benzer davranış, diğer inhibitör derişimlerinde de gözlemlenmekte olup, yüzeyde oluşan inhibitör filminin kararlılığına işaret etmektedir (Sun vd., 2021). AS derişimi artırıldığında, hem başlangıç hem de dengedeki E_{adp} değerleri

daha anodik potansiyellere kaymaktadır. Buna karşın, tüm derişimlerde dengedeki E_{adp} değerleri inhibitörsüz ortama göre daha negatif (katodik) potansiyellerdedir. Bu davranış, AS inhibitörünün özellikle katodik reaksiyonlar üzerinde daha etkili olduğunu ve ağırlıklı olarak katodik inhibitör gibi davrandığını göstermektedir (Belghiti vd., 2016; Sedik vd., 2022). Filmlerin oluşmaya başlamasıyla birlikte, agresif Cl^- iyonlarının (Shouqing vd., 2017) ve çözünmüş O_2 'nin (Hu vd., 2018) film gözeneklerinden metal yüzeyine difüzyonunun engellendiği; dolayısıyla katodik mekanizmanın ve korozyon süreçlerinin ilerlemesinin yavaşlatıldığı veya baskılandığı söylenebilir.

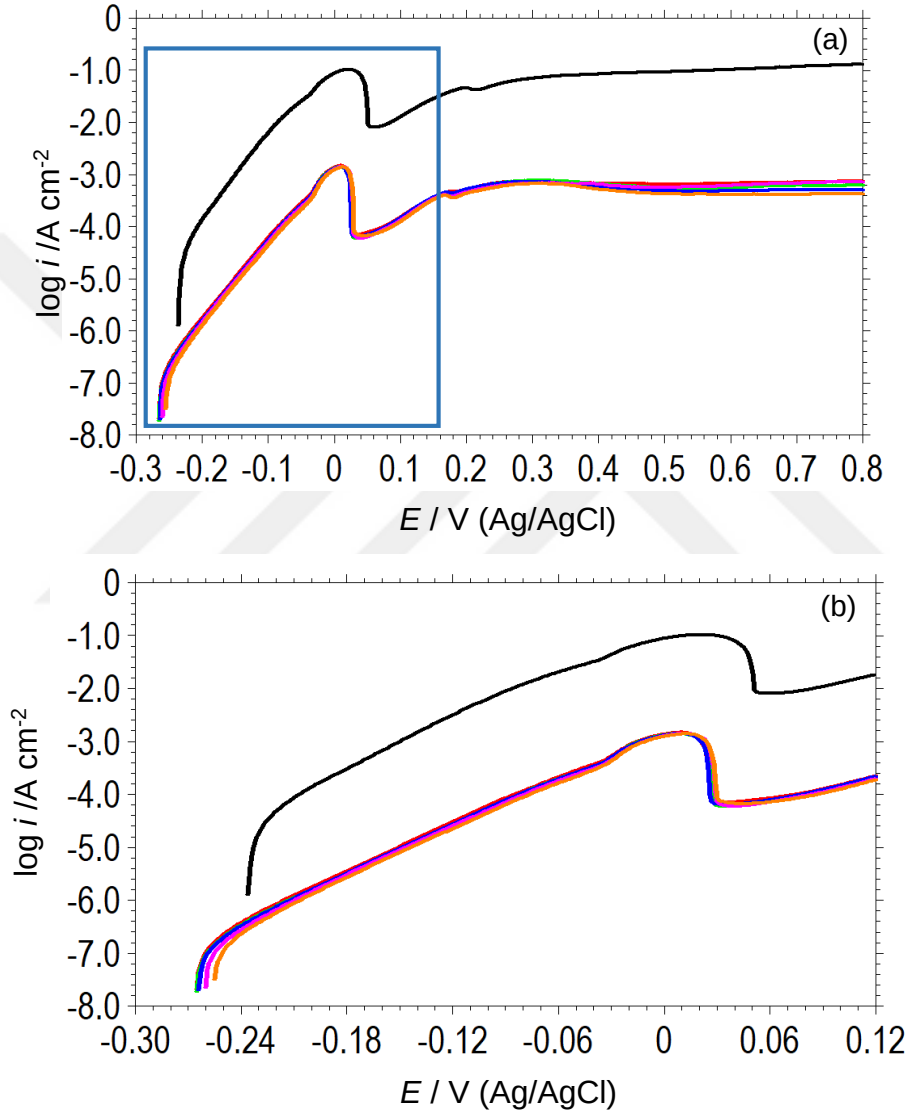


Şekil 4.38. Cu elektrotun 100 ppm (●), 250 ppm (●), 500 ppm (●), 750 ppm (●), 1000 ppm (●) AS inhibitörü içeren ve içermeyen (●) %3,5 NaCl çözeltilerinde elde edilen $E_{adp} - t$ eğrileri

Cu elektrotun inhibitörsüz ve farklı derişimlerde AS içeren %3,5 NaCl çözeltilisinde 1 saat daldırma sonunda elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri ($E - \log i$), Şekil 4.39'da verilmiştir. Bu eğrilerden belirlenen bazı elektrokimyasal parametreler ise Tablo 4.14'te gösterilmektedir. Cu yüzeyinde oluşan filmlerin korozyon inhibisyon performansları ($\% \eta$), Eşitlik (4.1) kullanılarak hesaplanmıştır.

Şekil 4.39 ve Tablo 4.14 incelendiğinde, korozif ortama AS inhibitörü eklendiğinde akım yoğunluğunun ciddi şekilde azaldığı görülmektedir. Bu azalma, AS moleküllerinin Cu yüzeyine sıkı bir şekilde tutunarak koruyucu bir inhibitör filmi oluşturmamasından kaynaklanmaktadır. İnhibitör derişiminin artırılmasıyla akım yoğunluğu daha da azalmakta ve 750 ppm'de minimuma ulaştıktan sonra tekrar artış göstermektedir. En düşük i_{kor} (2,05

$\mu\text{A cm}^{-2}$) ve en yüksek $\% \eta$ ($\%97,10$) korozif ortamda 750 ppm AS içeren korozif ortamda elde edilmiştir. Bu derişimde gözlenen yüksek inhibisyon etkinliği, yüzey karakterizasyon analizlerinden de anlaşılabilceği üzere, AS moleküllerinin daha yoğun ve sıkı bir şekilde metal yüzeyine homojen olarak adsorplanmasından kaynaklanmaktadır (Milošev vd., 2021; Liu vd., 2022).



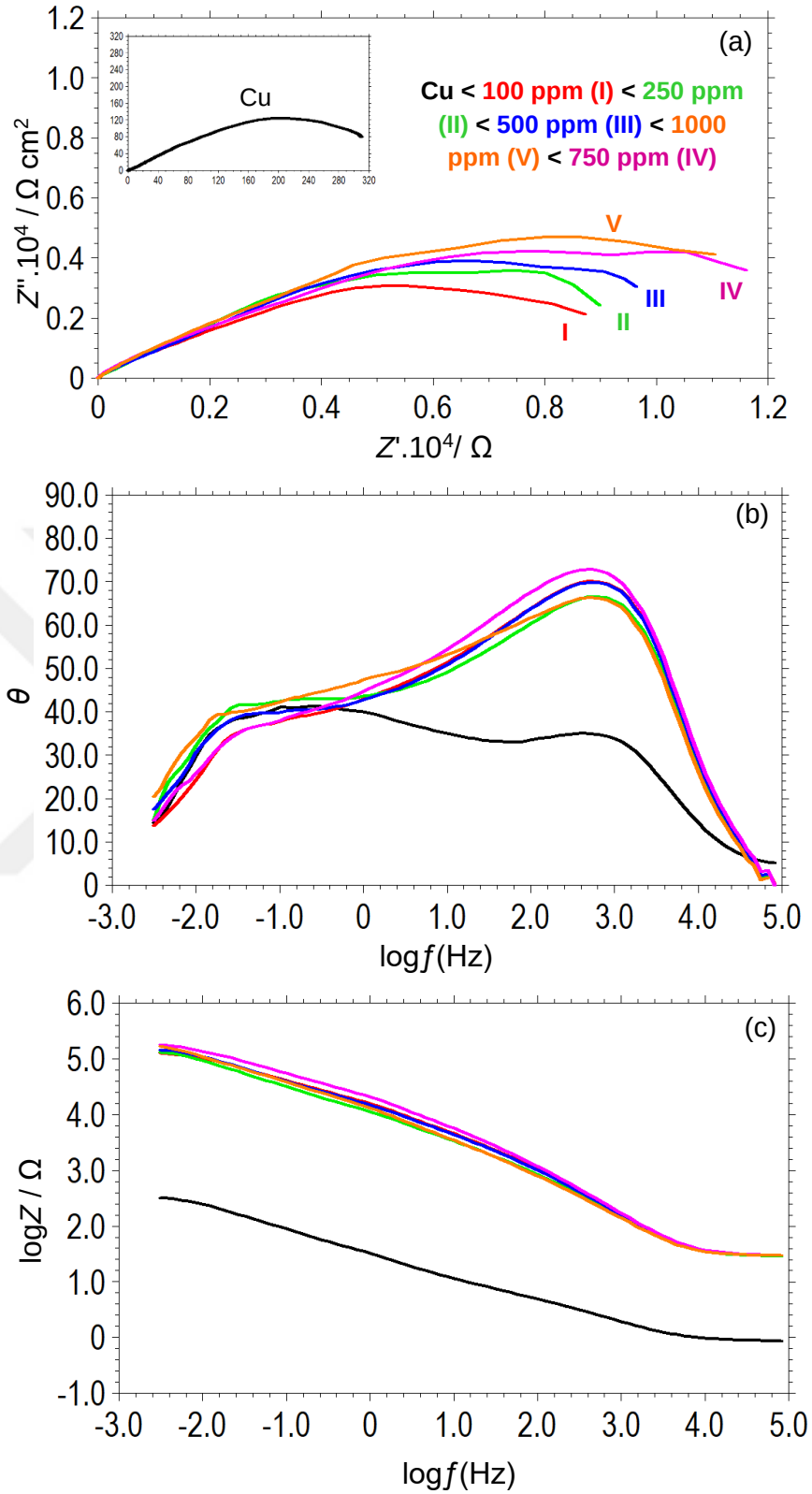
Şekil 4.39. Cu elektrotun 100 ppm (●), 250 ppm (●), 500 ppm (●), 750 ppm (●), 1000 ppm (●) AS inhibitörü içeren ve inhibitörsüz (●) $\%3,5$ NaCl çözeltilerinde 1 saat daldırma sonrasında elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri (a) ve aynı eğrilerin büyütölmüş Tafel bölgeleri (b)

Tablo 4.14. Farklı AS inhibitör derişimli ve inhibitörsüz %3,5 NaCl çözeltilerinde Cu elektrotlarının yarı-logaritmik akım-potansiyel eğrilerinden türetilen elektrokimyasal parametreler

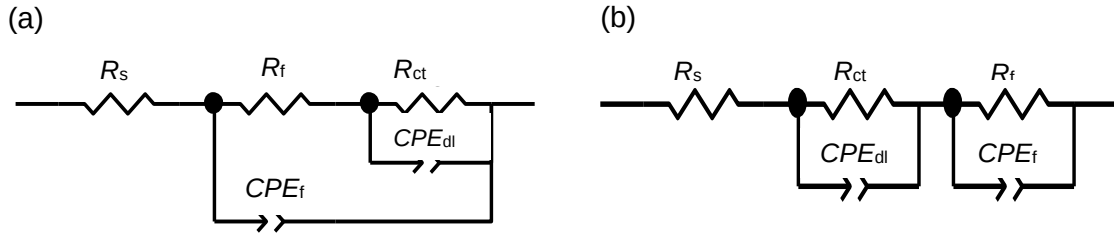
C (ppm)	E_{kor} (V)	I_{kor} ($\mu A\ cm^{-2}$)	b_a (mV dec ⁻¹)	η (%)
Cu (inhibitörsüz)	-0,236	70,74	60	-
100	-0,265	2,46	65	96,53
250	-0,265	2,27	65	96,78
500	-0,264	2,10	62	97,03
750	-0,260	2,05	63	97,10
1000	-0,255	2,13	63	96,98

Tafel bölgesinde, E -log i eğrilerinin doğrusal karakter göstermesi, bakırın korozyonunun yük transferi kontrollü gerçekleştiğine işaret etmektedir (Yıldız vd., 2024). Eğrilerin neredeyse paralel olması ve Tablo 4.14'te verilen b_a değerlerinin hemen hemen aynı kalması (62-65 mV dec⁻¹), AS inhibitörünün tüm derişimlerde Cu çözünme mekanizmasına doğrudan etki etmeden, temel olarak fiziksel bir bariyer oluşturarak inhibisyon sağladığını göstermektedir (Salcı ve Solmaz, 2018; Michael vd., 2024; Solmaz vd., 2024a). Elbette bu çalışmada doğrudan ölçülmemiş olsa da, AS inhibitörünün katodik reaksiyon hızını da azaltma olasılığı yüksektir. Kaplanmamış Cu elektrotla karşılaştırıldığında, AS içeren tüm çözeltilerde E_{kor} değerlerinin daha katodik potansiyellere kaydığı gözlenmektedir. Bu kayma, hazırlanan filmlerin özellikle katodik reaksiyon mekanizmasına, özellikle de çözeltideki O₂ gazının indirgenmesine, etki ederek korozyon inhibisyonu sağladığını göstermektedir.

Cu elektrotun inhibitörsüz ve farklı derişimlerde AS inhibitörü içeren %3,5 NaCl çözeltilerinde 1 saat daldırma sonrasında elde edilen Nyquist ve Bode (log f - θ ve log f - log Z) grafikleri Şekil 4.40'ta verilmiştir. Deneysel veriler Zview yazılım programı kullanılarak Şekil 4.41'de önerilen elektriksel eşdeğer devre diyagramı (EECD) kullanılarak fittin yapılmış ve elde edilen fitting parametreleri Tablo 4.15'te gösterilmiştir. İnhibitörün % η değerleri eşitlik (4.5) kullanılarak hesaplanmıştır. Ki-kare (χ^2) değerlerinin çok düşük olması, deneysel verileri uydurmak için kullanılan EECD modelinin güvenilirliğini doğrulamaktadır.



Şekil 4.40. Cu elektrotun 100 ppm (●/I), 250 ppm (●/II), 500 ppm (●/III), 750 ppm (●/IV), 1000 ppm (●/V) AS inhibitör içeren ve inhibitörsüz (●) %3,5 NaCl çözeltilerine 1 saat daldırıldıktan sonra elde edilen Nyquist (a), Bode ($\log f - \theta$ (b) ve $\log f - \log Z$ (c)) eğrileri



Şekil 4.41. Cu/NaCl çözelti (a) ve Cu/AS(inhibitör)/NaCl çözelti (b) ara yüzeyleri için önerilen elektriksel eşdeğer devre diyagramları

Tablo 4.15. Cu elektrotun farklı derişimlerde AS inhibitörü içeren ve içermeyen %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat daldırma sonunda elde edilen EIS verilerinden hesaplanan fitting parametreleri

	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE_{dl} $Y^o (10^{-6}/s^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2})$ n_{dl}	R_f ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE_f $Y^o (10^{-6}/s^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2})$ n_f	η (%)	χ^2
Cu (inhibitörsüz)	3,31	2425,2	0,73	350	12615	0,54
100 ppm	11935	4,5	0,87	14562	6,7	0,92
250 ppm	1060	5,6	0,88	12947	10,5	0,85
500 ppm	1468	4,4	0,89	15129	7,5	0,88
750 ppm	2021	3,9	0,90	21984	5,4	0,90
1000 ppm	885	6,4	0,88	15094	9,6	0,85

Şekil 4.40a-c ve Tablo 4.15 birlikte değerlendirildiğinde, korozif ortama farklı derişimlerde AS inhibitörü eklenmesiyle metalin toplam korozyon direncine karşılık gelen R_p değerinin ($R_{ct} + R_f$) önemli ölçüde arttığı görülmektedir. Bu artış, inhibitör moleküllerinin metal yüzeyine adsorplanarak koruyucu bir film oluşturduğunu göstermektedir. Oluşan film, yüzeyde etkili bir fiziksel bariyer görevi görerek korozif türlerin metal yüzeyine ulaşmasını engellemekte ve böylece korozyon hızını önemli ölçüde azaltmaktadır. İnhibisyon etkinliği ($\% \eta$), kaplama çözeltisinde kullanılan AS derişimine bağlı olarak %97,5 ile %98,5 arasında değişmektedir. Yüzey karakterizasyon analizlerinde de gösterildiği gibi, filmin homojenliği ve yoğunluğu AS derişimine bağlıdır. En yüksek koruma, 750 ppm AS inhibitörü kullanıldığında elde edilmiştir. Genel olarak, AS derişimi arttıkça (Tablo 4.15) R_{ct} değerleri azalmaktayken, R_f değerlerinde artış gözlenmektedir. R_f değerlerindeki bu artış, filmin özellikle fiziksel bariyer etkisinin bir göstergesidir (Milošev vd., 2021). Kaplanmamış Cu elektrot ile karşılaştırıldığında, AS-SAM ile kaplanmış elektrotların CPE değerleri belirgin şekilde daha düşüktür. CPE_{dl} değerleri kendi içinde karşılaştırıldığında,

derişimin artmasıyla önce azaldığı, 750 ppm’de minimuma ulaştıktan sonra tekrar yükseldiği gözlemlenmektedir. 750 ppm’de gözlenen bu minimum değer, bu derişimde AS moleküllerinin çift tabaka üzerinde daha yoğun ve sıkı bir şekilde adsorplanmasından kaynaklanmaktadır. Derişimin daha da artırılmasıyla CPE_{dl} değerlerinin tekrar yükselmeye başlaması ise, oluşan gözenekli yapının etkisiyle korozif iyonların çift tabakaya daha fazla difüze olmasıyla açıklanabilir. Bu durum, Helmholtz çift katman modeliyle uyumludur (Gerengi vd., 2016; Qiang vd., 2018). CPE_f değerleri ile derişim değişimi arasında ise belirgin bir ilişki tespit edilememiştir.

LPR tekniğinden elde edilen R_p ve bu veriler yardımı ile hesaplanan $\% \eta$ değerleri eşitlik (4.5) kullanılarak hesaplanmış ve elde edilen veriler Tablo 4.16’da verilmiştir.

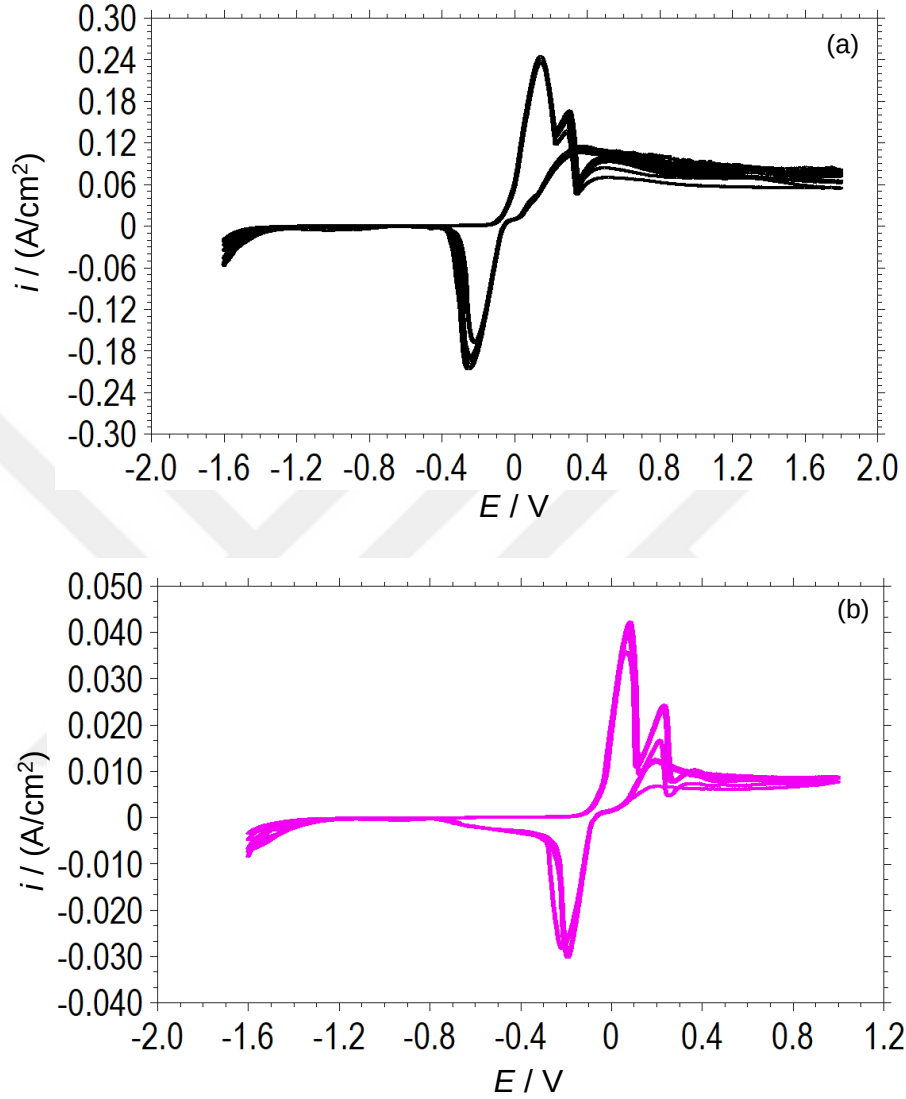
Tablo 4.16. Cu elektrotun farklı derişimlerde AS inhibitörü içeren ve içermeyen %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat daldırma sonrasında LPR tekniğinden belirlenen R_p ve η (%) değerleri

C (ppm)	R_p (Ω cm ²)	η (%)
Cu (inhibitörsüz)	188	-
100	6634	97,1
250	6756	97,2
500	7590	97,5
750	7653	97,6
1000	7113	97,4

Tablo 4.16’da gösterilen veriler incelendiğinde, korozif ortama AS eklenmesi ile direncin oldukça arttığı görülmektedir. Bu artış, AS derişiminin artması ile daha da artmaktadır. Bu sonuçlar, yukarıda açıklandığı gibi daha fazla AS molekülünün metal yüzeyine adsorplanmasından kaynaklanmaktadır. Daha yüksek derişimlerde (1000 ppm) ise moleküllerin yüzeydeki düzenlenmesi veya olası film kusurlarından dolayı bir miktar azalmıştır. En yüksek $\% \eta$ (%97,6) 750 ppm derişimde gözlenmiştir. Yüksek inhibisyon etkinliği, bu derişimde AS moleküllerinin metal yüzeyinde sıkı, homojen ve koruyucu bir inhibitör filmi oluşturmasından kaynaklanmaktadır.

Polarizasyon, EIS ve LPR ölçümleri, Cu elektrotun %3,5 NaCl çözeltisindeki korozyonunu en iyi inhibe eden derişimin 750 ppm olduğunu göstermektedir. Bundan sonraki

bölümlerde, bu optimum derişimde Cu yüzeyinde oluşan inhibitör filmin korozif ortamda gösterdiği kararlılık, CV ve CA teknikleri kullanılarak detaylı şekilde incelenmiştir.

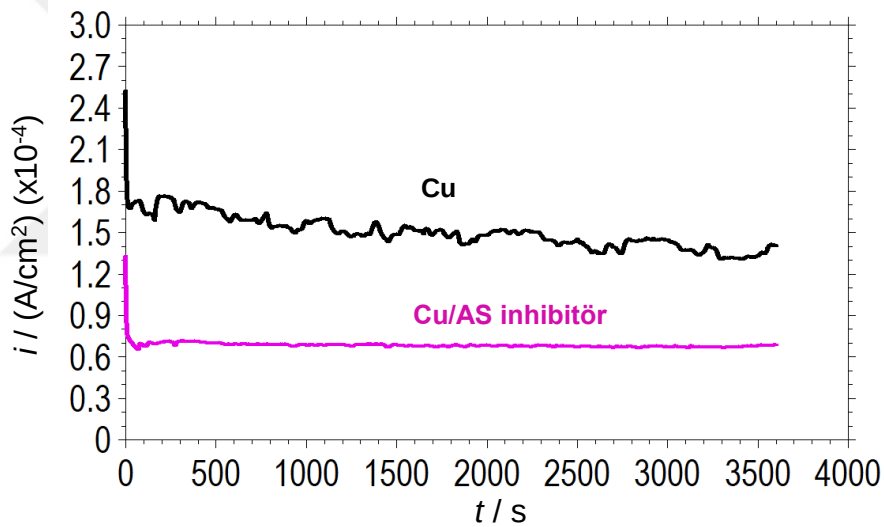


Şekil 4.42. Cu elektrotun inhibitörsüz (a) ve 750 ppm AS inhibitörü içeren (b) %3,5 NaCl çözeltilerinde 1 saat bekdaldırma sonrasında elde edilen CV eğrileri

Cu elektrotun inhibitörsüz ve 750 ppm AS içeren %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat daldırma sonrasında elde edilen CA eğrileri Şekil 4.42’de verilmiştir. İnhibitörsüz ortamdaki davranış daha önce detaylı şekilde tartışıldığından, tekrarına gerek duyulmamış ve burada ayrıca yer verilmemiştir. NaCl çözeltisine inhibitör eklenmesiyle, hem anodik hem de katodik akım yoğunluklarının önemli ölçüde azaldığı gözlemlenmektedir. Beş tam döngü sonunda dahi akım yoğunluğunda anlamlı bir değişiklik olmaması, 750 ppm AS içeren %3,5 NaCl çözeltisinde Cu yüzeyinde sıkı şekilde adsorplanmış, zamanla kararlılığını

koruyan etkili bir inhibitör filminin oluştuğunu göstermektedir. Bu inhibitör filmi, hem Cu yüzeyinin anodik çözünme tepkimesini hem de ortamdaki çözünmüş O_2 'nin katodik indirgenme tepkimesini büyük ölçüde engelleyerek metal yüzeyini Cl^- ve O_2 gibi korozif iyonların saldırısına karşı etkin şekilde korumaktadır (Liao et al., 2011; Zang et al., 2012).

Şekil 4.43'te Cu elektrotun 750 ppm AS içeren ve içermeyen %3,5 NaCl çözeltilerinde 1 saat bekletildikten sonra elde edilen CA eğrileri sunulmaktadır. Elde edilen eğrilerden açıkça görülebileceği üzere, korozif ortama AS inhibitörünün eklenmesi anodik akım yoğunluğunu önemli ölçüde azaltmaktadır. Ayrıca, inhibitörsüz ortamda gözlemlenen akım salınımlarının, AS ilavesiyle birlikte kaybolduğu dikkati çekmektedir. Bu sonuçlar, AS inhibitörünün Cu yüzeyine güçlü biçimde adsorbe olduğunu ve oluşan filmin yüksek elektrokimyasal kararlılığa sahip olduğunu açıkça ortaya koymaktadır.



Şekil 4.43. İnhibitörsüz ve 750 ppm AS inhibitör derişimli %3,5 NaCl çözeltilerinde 1 saat bekleme süresinden sonra elde edilen Cu elektrotlara ait CA eğrileri

4.3. Ko-Amoksiklav (Amoksisilin+Klavulanik Asit)

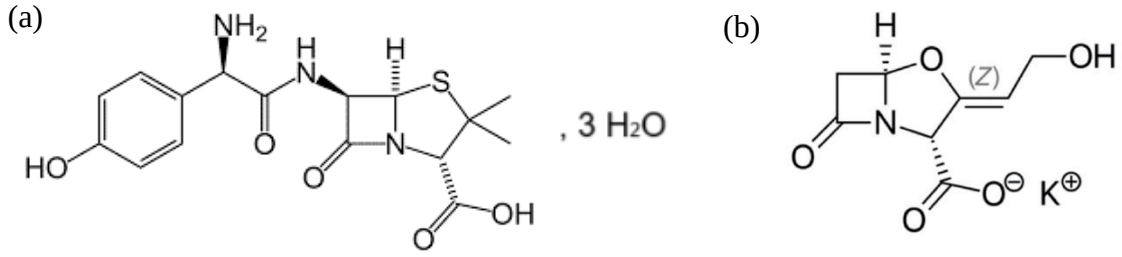
Amoksisilin ($C_{16}H_{19}N_3O_5S$), 1960'lı yılların sonlarında Beecham Araştırma Laboratuvarları'nda çalışan Anthony Alfred Walter Long ve John Herbert Charles Nayler tarafından, ampisilinin ($C_{16}H_{19}N_3O_4S$) modifikasyonu ile sentezlenmiş yarı sentetik bir aminopenisilin türevi antibiyotiktir (Sutherland vd., 1972). İlk olarak 1972 yılında "Amoxil" ticari adıyla İngiltere'de piyasaya sunulmuştur. İlaç firmaları tarafından, amoksisilin genellikle trihidrat formunda (Şekil 4.44a) oral uygulama için kapsül,

konvansiyonel tablet, çiğnenebilir tablet, orodispersibl tablet, şurup ve pediatrik süspansiyon gibi çeşitli farmasötik formülasyonlarda; intravenöz uygulama için ise sodyum tuzu formunda üretilmektedir. Kimyasal adı α -amino-p-hidroksibenzilpenisilin olan amoksisilin molekülü, bakterilerin hücre duvarlarına bağlanarak onların ölmesini sağlar. Amoksisilinin farmakokinetik özellikleri incelendiğinde, dokular ve vücut sıvıları arasında geniş bir dağılım gösterdiği anlaşılmaktadır. Molekül, plasenta bariyerini geçebilmekte ve anne sütüne minimal düzeyde geçiş göstermektedir. Metabolizması esas olarak karaciğerde gerçekleşmekte olup eliminasyonu böbrekler yoluyla, idrarla atılım şeklinde olmaktadır (Huttner vd., 2020).

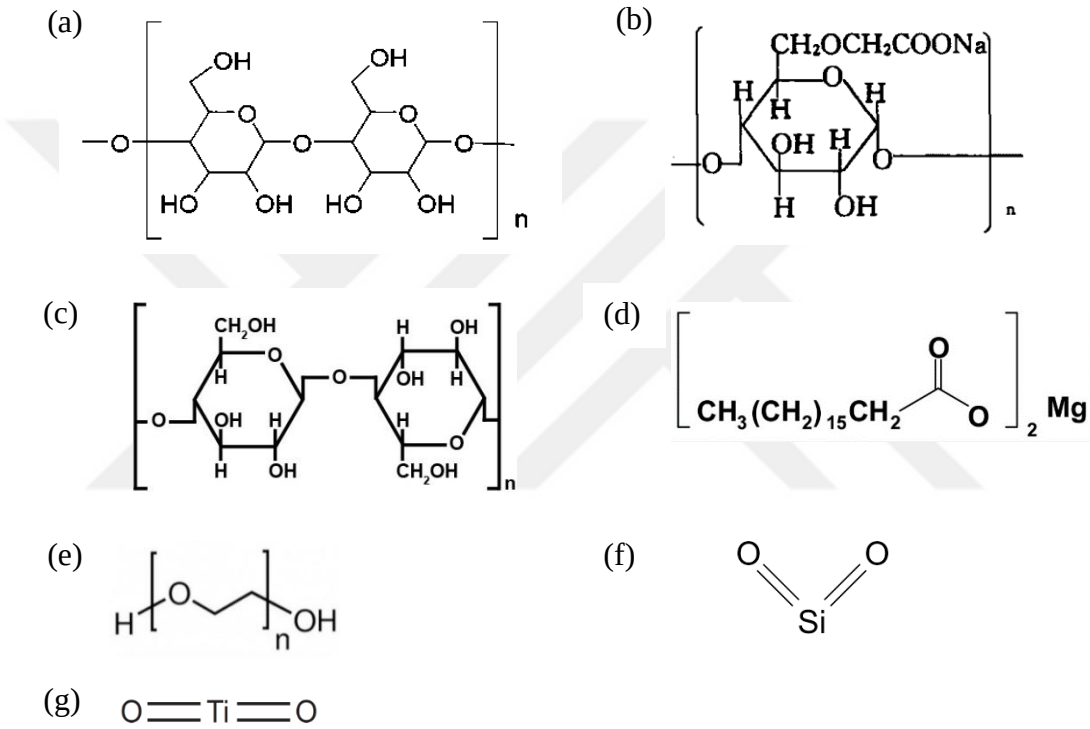
Klavulanik asit ($C_8H_9NO_5$), 1974–1975 yıllarında Beecham Araştırma Laboratuvarları'nda görev yapan bilim insanları tarafından, *Streptomyces clavuligerus* bakterisinin sekonder metaboliti olarak izole edilmiştir (Reading ve Cole, 1977). Beecham firması, 1981 yılında bu bileşik için ABD'de patent başvurusunda bulunmuş ve 1985 yılında patent koruması almıştır.

Kimyasal olarak β -laktam halkası içeren klavulanik asit, zayıf antimikrobiyal aktiviteye sahip olmasına rağmen, β -laktamaz enzimlerini irreversibl olarak inhibe ederek antibiyotik direncini engeller (Finlay vd., 2003). Bu mekanizma sayesinde özellikle amoksisilin gibi penisilin türevi antibiyotiklerin etkinliğini artırmaktadır. Klinik uygulamalarda, genellikle potasyum klavulanat formunda (Şekil 4.44b), β -laktam antibiyotiklerle kombinasyon halinde kullanılarak antimikrobiyal spektrum genişletilmektedir (Carlier vd., 2013).

Ko-amoksiklav olarak adlandırılan amoksisilin-klavulanik asit kombinasyonu, β -laktamaz üreten bakterilerin neden olduğu antibiyotik direncini aşmak amacıyla yaygın olarak tercih edilmektedir. Klavulanik asit, bir β -laktamaz inhibitörü olarak enzimi irreversibl şekilde inhibe ederken; amoksisilin, bakteriyel hücre duvarı sentezini bozarak bakterisit etki gösterir. Bu sinerjistik etki, özellikle *Staphylococcus aureus*, *Haemophilus influenzae* ve *Bacteroides fragilis* gibi β -laktamaz pozitif patojenlere karşı genişletilmiş bir antimikrobiyal spektrum sağlar. Kombinasyon, solunum yolu, idrar yolu ve intra-abdominal enfeksiyonlar gibi çeşitli klinik endikasyonlarda etkin şekilde kullanılmaktadır (Huttner vd., 2020).



Şekil 4.44. Amoksisilin trihidrat (a) ve Potasyum klavulanat (b) etkin maddelerinin kimyasal formülleri



Şekil 4.45. Yardımcı maddelerin kimyasal formülleri: (a) Mikrokristalin selüloz, (b) Sodyum nişasta glikolat, (c) Hipromelloz, (d) Magnezyum stearat, (e) Polietilen glikol, (f) Silisyum dioksit, (g) Titanyum dioksit

Çalışmamızda, Türkiye’de ticari olarak satılan geniş spektrumlu antibiyotik bir ilaç kullanılmıştır. Bu ilaç, 500 mg amoksisiline eşdeğer 574 mg amoksisilin trihidrat ve 125 mg klavulanik asite eşdeğer 149 mg potasyum klavulanat (Ko-amoksiklav 500/125) etkin maddelerini içermektedir (Şekil 4.44). İlaç, çalışmada “KA” kısaltması ile ifade edilmiştir. Ayrıca, ilaç formülasyonunda yardımcı maddeler olarak mikrokristalin selüloz, sodyum nişasta glikolat, hipromelloz, magnezyum stearat, polietilen glikol, koloidal silisyum dioksit ve titanyum dioksit bulunmaktadır (Şekil 4.45). Bu yardımcı maddeler, tablet formunun stabilitesi, çözünürlük profili ve biyoyararlanımı açısından önemli rol oynamaktadır.

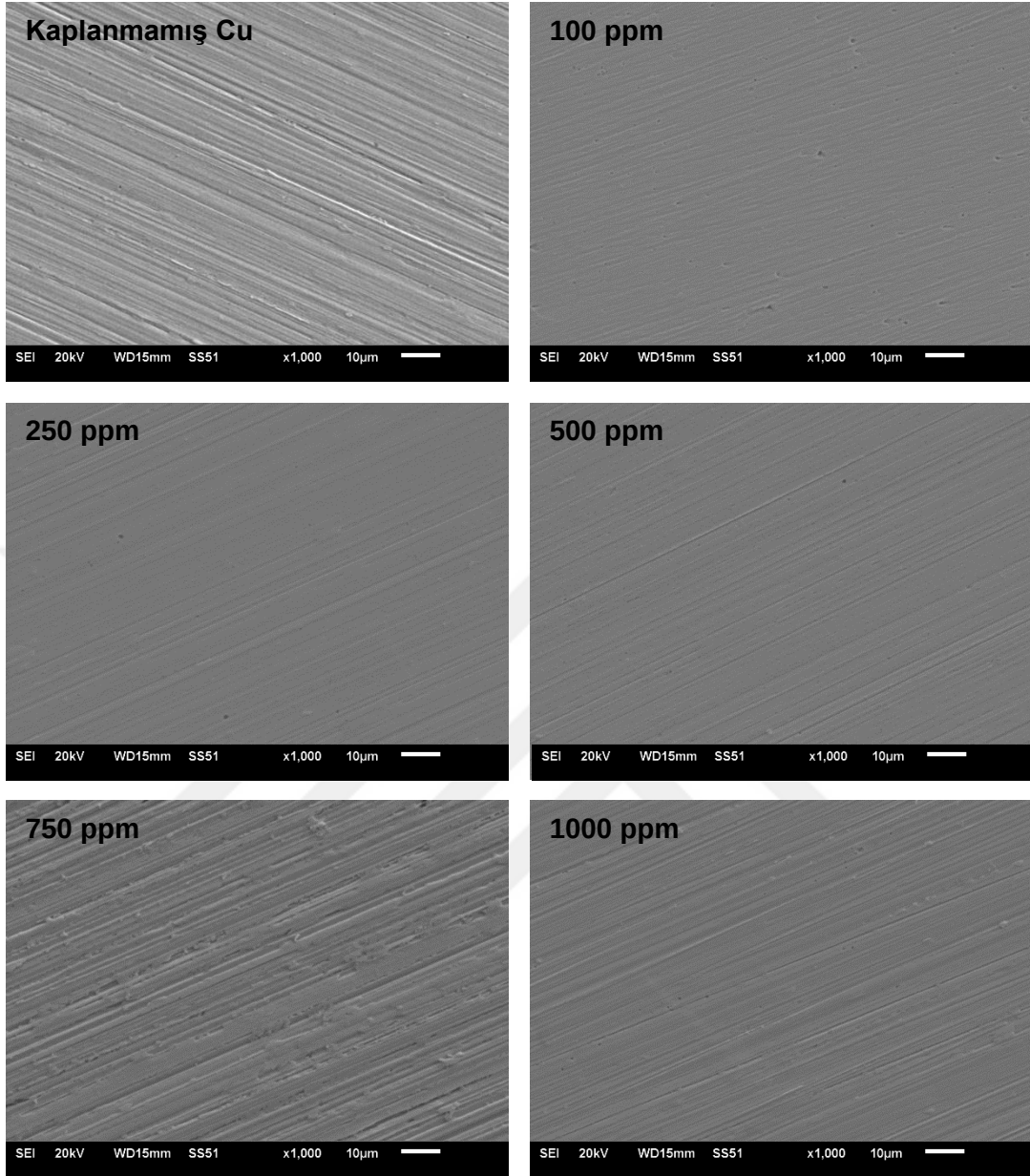
4.3.1. Ko-Amoksiklav SAM Filmlerinin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Korozyon İnhibisyon Etkileri

KA-SAM filmlerinin hazırlaması amacıyla materyal ve yöntem bölümünde verilen SAM film hazırlama prosedürleri uygulanmıştır.

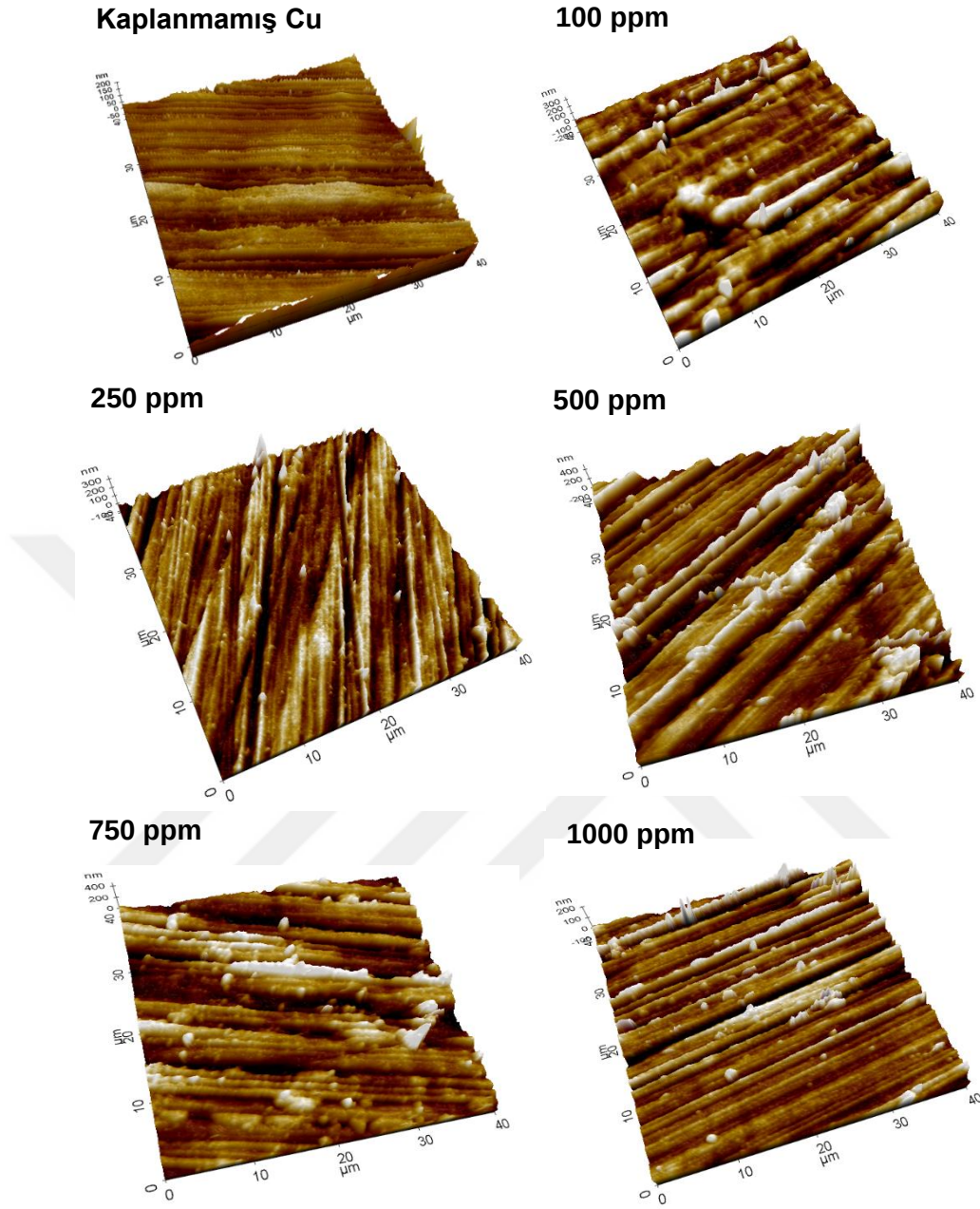
4.3.1.1. Yüzey Karakterizasyonu

Farklı derişimlerde KA içeren etanol çözeltilerinde, 24 saatlik bir film kaplama süresi sonunda hazırlanan kaplanmış ve kaplanmamış Cu elektrotların SEM görüntüleri Şekil 4.46'da verilmiştir. Kaplanmamış Cu yüzeyi ile karşılaştırıldığında, KA içeren çözeltilere daldırılan Cu elektrotların yüzeyinde belirgin film oluşumları gözlemlenmektedir. Elde edilen SEM görüntülerine göre, oluşan filmlerin fiziksel yapısı ve kalınlığı KA derişimine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Tam anlamıyla doğrusal bir ilişki olmasa da, genel olarak KA derişimi arttıkça daha kalın film oluşumu eğilimi gözlenmektedir. Bununla birlikte, yüksek derişimlerde film yüzeyinde gözeneklilikte kısmi artışların olduğu da dikkat çeken bir diğer bulgudur. Bu durum, artan molekül yoğunluğuna bağlı olarak oluşan moleküller arası etkileşim bozuklukları ve düzensiz istiflenme ile açıklanabilir. Oluşan KA-SAM filmleri, Cu yüzeyine oldukça sıkı bir şekilde adsorbe olmakta ve yüzeyin büyük bir kısmını kaplamaktadır. Gözlenen bu yüzey kaplaması, korozyon koruma uygulamaları açısından oldukça arzu edilen bir özelliktir. (Salcı ve Solmaz, 2018; Solmaz vd., 2024).

SAM'ların kendi kendine birikme mekanizması (Love vd., 2005) göz önüne alındığında, farklı derişimlerde moleküler yönelim, istiflenme yoğunluğu ve moleküller arası kuvvetlerde değişiklikler beklenmektedir. 100 ppm KA içeren ortamda hazırlanan SAM filmi oldukça ince ve düşük gözenekliliğe sahiptir. Bu derişimde film oluşumu başlangıç aşamasındadır. En sıkı ve homojen dağılımlı film 250 ppm KA içeren ortamda hazırlanmıştır. Daha yüksek derişimlerde ise yüzey pürüzlüğü kısmen artmakta ve yüzeyde yığılmaların da olduğu görülmektedir. Bu durum, moleküllerin birkaç tabaka şeklinde yüzeye tutunmuş olabileceğine işaret etmektedir. Ayrıca, moleküllerin derişiminin artması, moleküller arası etkileşimleri de etkilemekte ve moleküllerin yüzeye yönelimlerini, yoğunluklarını ve yeniden düzenlenmelerini etkileyebilmektedir (Jiang vd., 2017).



Şekil 4.46. Farklı derişimlerde KA içeren etanol içerisinde 24 saat film oluşum süresi sonunda hazırlanan Cu/KA-SAM ve kaplanmamış Cu elektrotların SEM görüntüleri



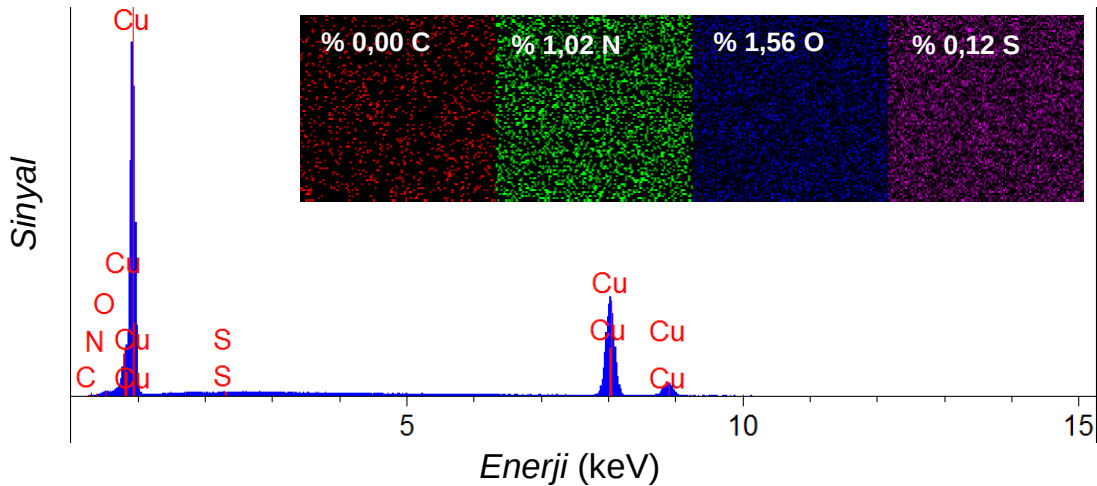
Şekil 4.47. Farklı derişimlerde KA içeren etanol içerisinde 24 saat film oluşum süresi sonunda hazırlanan Cu/KA-SAM ve kaplanmamış Cu elektrotların üç boyutlu AFM görüntüleri

Şekil 4.47’de farklı derişimlerde (100-1000 ppm) KA içeren etanol çözeltilerinde hazırlanan Cu/KA-SAM elektrotların ve kaplanmamış Cu elektrotunun üç boyutlu AFM görüntüleri verilmiştir. Kapanmamış Cu yüzeyi, mekanik parlatma izlerine bağlı olarak çizgisel yapılarla birlikte nispeten pürüzsüz bir yüzey morfolojisi göstermiştir (Solmaz vd., 2024). Yüzeyde herhangi bir koruyucu tabaka bulunmadığından korozyon ortamlarında korozyona maruz kalabilecektir. Buna karşılık, Cu elektrotların KA çözeltilerine

daldırılması ile yüzey morfolojilerinin belirgin şekilde değiştiği ve derişime bağı olarak farklı özelliklere sahip KA-SAM filmlerin oluştuğu görülmektedir. KA-SAM filmler, yüzeyin tamamını kaplamaktadır. 250 ppm de hazırlanan filmin biraz daha sıkı yapıda olduğu görülmektedir. Bu yapı, özellikle koroziyon iyonların metal yüzeyine difüzyonunu daha iyi bloke edebilecek özelliktedir.

Yüzey analizleri ilerleyen bölümlerde detaylandırılacak elektrokimyasal ölçümlerle birlikte değerlendirildiğinde; bu amaçla en iyi KA-SAM filminin 250 ppm KA içeren ortamda hazırlandığı belirlenmiştir. Dolayısıyla, bundan sonraki bazı analizlere sadece bu derişimde devam edilmiştir.

KA moleküllerinin Cu yüzeyindeki varlığı, film oluşumu, kimyasal bileşimi, dağılımı ve yoğunluğuna ilişkin bilgi elde etmek amacıyla EDX analizleri gerçekleştirilmiştir. 250 ppm KA derişimli etanol çözeltisinde hazırlanan Cu/KA-SAM elektrot yüzeyinin EDX spektrumu, Cu yüzeyindeki seçili elementlerin elementel (EDX haritalama görüntüleri) Şekil 4.48’de verilmiştir. EDX spektrumu analizi KA-SAM ile kaplanmış Cu yüzeyinin ortalama kimyasal bileşimi: %1,02 N, %1,56 O, %0,12 S ve geriye kalan Cu). Elde edilen EDX haritalama görüntüleri, molekül yapısını oluşturan elementlerin yüzey boyunca oldukça yoğun homojen bir şekilde dağıldığını göstermektedir.



Şekil 4.48. 250 ppm KA derişimli etanol çözeltisinde hazırlanan Cu/KA-SAM elektrot yüzeyinin EDX spektrumu, Cu yüzeyindeki seçili elementlerin elementel dağılımı (EDX haritalama görüntüleri)

Tablo 4.17, farklı KA derişimlerinde (100-1000 ppm) hazırlanan Cu/KA-SAM elektrotlarının ve kaplanmamış Cu elektrotun ortalama temas açıları karşılaştırmalı olarak verilmektedir. Kaplanmamış Cu yüzeyinin ortalama temas açısı 55° olarak ölçülmüştür. Bu değer, yüzeyin orta düzeyde hidrofilik karaktere sahip olduğunu göstermektedir (Salcı ve Solmaz, 2018). Düşük derişimde (100 ppm) KA içeren ortamda hazırlanan Cu/KA-SAM yüzeyinin temas açısı kaplanmamış bakıra göre yükselmiştir. Bu artış, az sayıdaki KA moleküllerin yüzeyde sıkı şekilde düzenlenmesi ile açıklanabilir. Ancak, film oluşturma ortamındaki KA derişimi arttıkça, temas açısı düşmüştür. Bu düşüş, daha fazla polar KA molekülün (Şekil 4.44-4.45) yüzeyde adsorplanmasından kaynaklanmaktadır. Genel olarak, KA-SAM yüzeyi hidrofilik bir yapıdadır. Klasik hidrofilik film veya kaplamalarda özellikle uzun süreli daldırmalarda, su tutarak şişmesi, deforme olması ve yüzeyden atmaları söz konusu olabilmektedir. Ancak, bu çalışmada uygulanan kaplama yöntemi ile moleküller Cu ile kimyasal bağ oluşturarak tutunduklarından bu sorun ortadan kalkmaktadır.

Tablo 4.17. Kaplanmamış Cu ve KA-SAM kaplanmış Cu yüzeylerin ortalama temas açıları

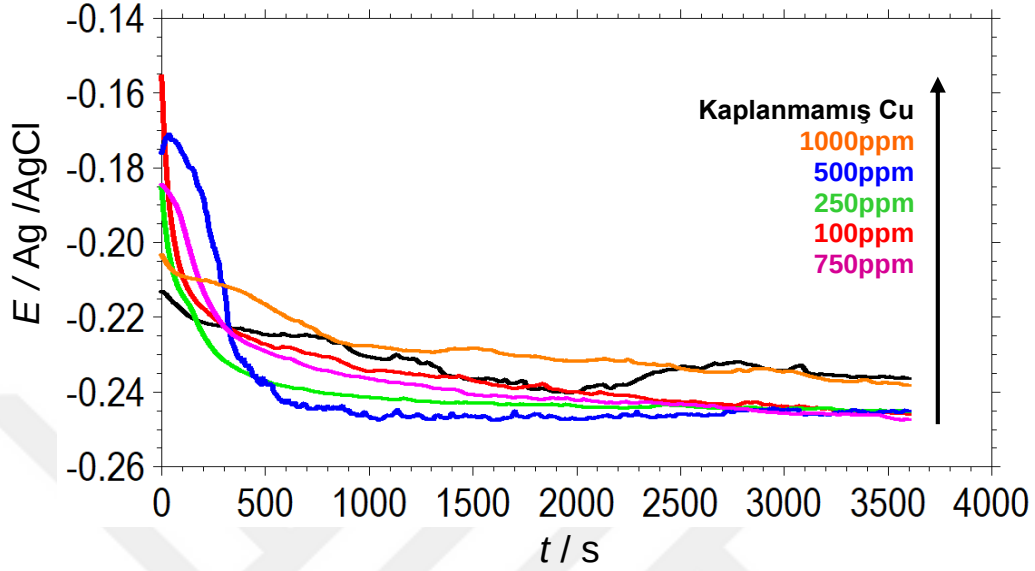
C (ppm)	Temas açısı ($^\circ$)
Kaplanmamış Cu	55
100	76
250	54
500	59
750	49
1000	46

Cu elektrot yüzeyinde oluşturulan KA-SAM filmler son derece ince olduğundan, FTIR veya TGA gibi tekniklerle analiz yapılabilmesi için yeterli miktarda örnek elde edilememiştir. Bu nedenle FTIR ölçümleri gerçekleştirilememiştir. Ayrıca, Raman ve ATR teknikleriyle yapılan ölçümlerden de anlamlı sonuçlar elde edilememiştir.

4.3.1.2. Korozyon Testleri

Farklı derişimlerde AS içeren çözeltilerde hazırlanan Cu/KA-SAM ve kaplanmamış Cu elektrotların açık devre potansiyelinin (E_{adp}) zamanla değişimini Şekil 4.49'da gösterilmektedir. Kaplanmamış bakırın E_{adp} davranışına ilişkin açıklamalar daha önce

Bölüm “4.1.1.2. Korozyon Testleri”inde verildiğinden, tekrardan kaçınmak için burada ayrıca verilmemiştir.

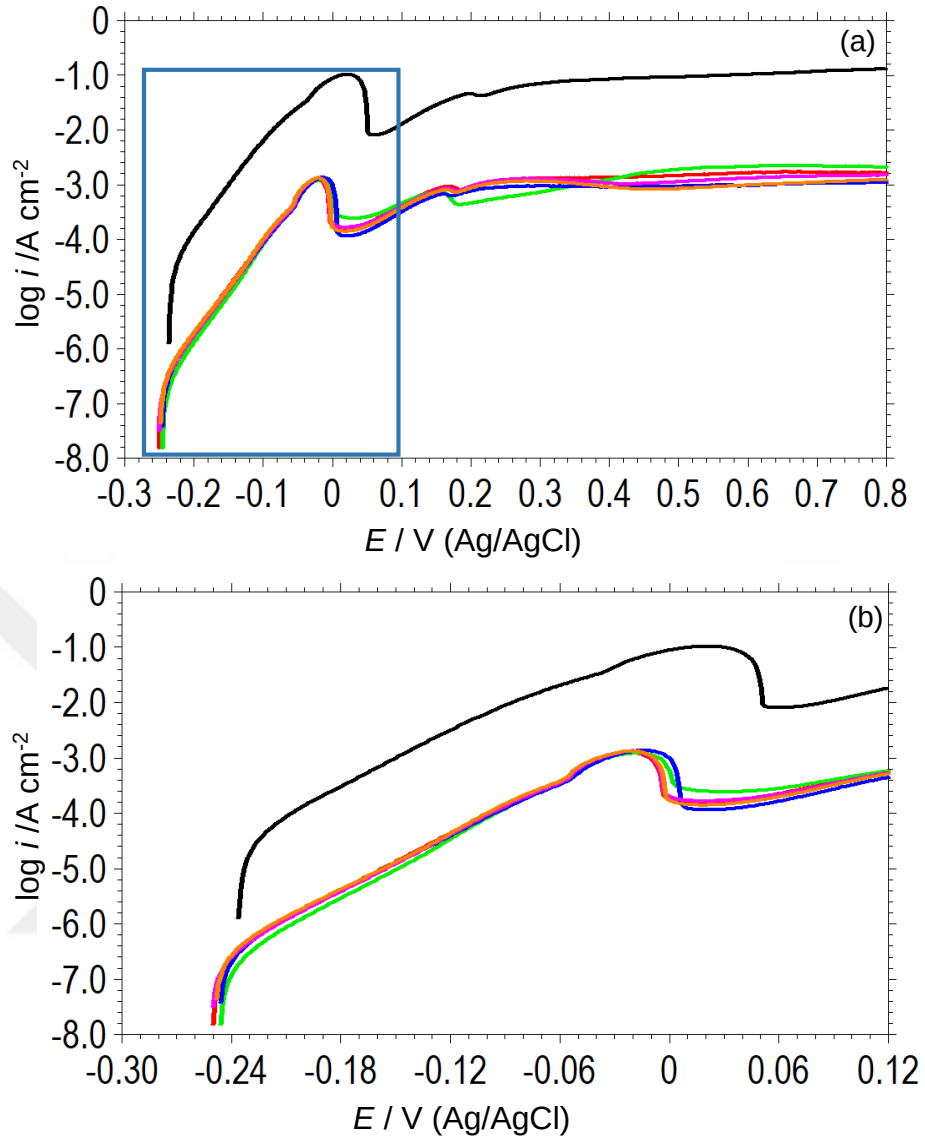


Şekil 4.49. Farklı derişimlerde KA içeren ortamda hazırlanan Cu/KA-SAM elektrotlar ve kaplanmamış Cu elektrotun %3,5 NaCl çözeltisinde açık devre potansiyelinin zamanla değişimleri

Cu yüzeyinin KA-SAM ile kaplanması ile E_{adp} değeri daha katodik potansiyellere kaymış ve potansiyel salınımları azalmıştır. Bu davranış, bütün KA derişimlerinde hazırlanan KA-SAM filmlerin katodik reaksiyon üzerinde daha etkili olduğunu göstermektedir. Potansiyel salınımlarının düşmesi filmin yüzeydeki kararlılığına işaret etmektedir (Sun vd., 2021).

Kapanmamış ve KA-SAM kaplanmış Cu elektrotlarının %3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri ($E-\log i$) Şekil 4.50'de verilmiştir. Bu eğrilere karşılık gelen elektrokimyasal parametreler Tablo 4.50'de verilmiştir. KA-SAM filmlerinin korozyon inhibisyon etkisi ($\% \eta$) eşitlik (4.1) kullanılarak hesaplanmıştır.

Kapanmamış Cu elektrota ait veriler daha önce (Bölüm 4.1.1.2)'de detaylı bir şekilde evrildiğinden tekrardan kaçınmak için burada ayrıca verilmemiştir. KA-SAM ile kaplanan Cu yüzeylerinde hazırlanan elektrotlarda, tüm potansiyel aralıklarında i_{kor} değerlerinin belirgin şekilde düştüğü görülmektedir. Bu azalma, KA moleküllerinin Cu yüzeyine güçlü bir şekilde adsorbe olarak koruyucu bir film tabakası oluşturmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.50. 100 ppm (●), 250 ppm (●), 500 ppm (●), 750 ppm (●), 1000 ppm (●) KA derişimlerinde hazırlanan Cu/Ka-SAM elektrotların ve kaplanmamış Cu (●) elektrotun %3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri (a), eğrilerin büyütülmüş Tafel bölgeleri (b)

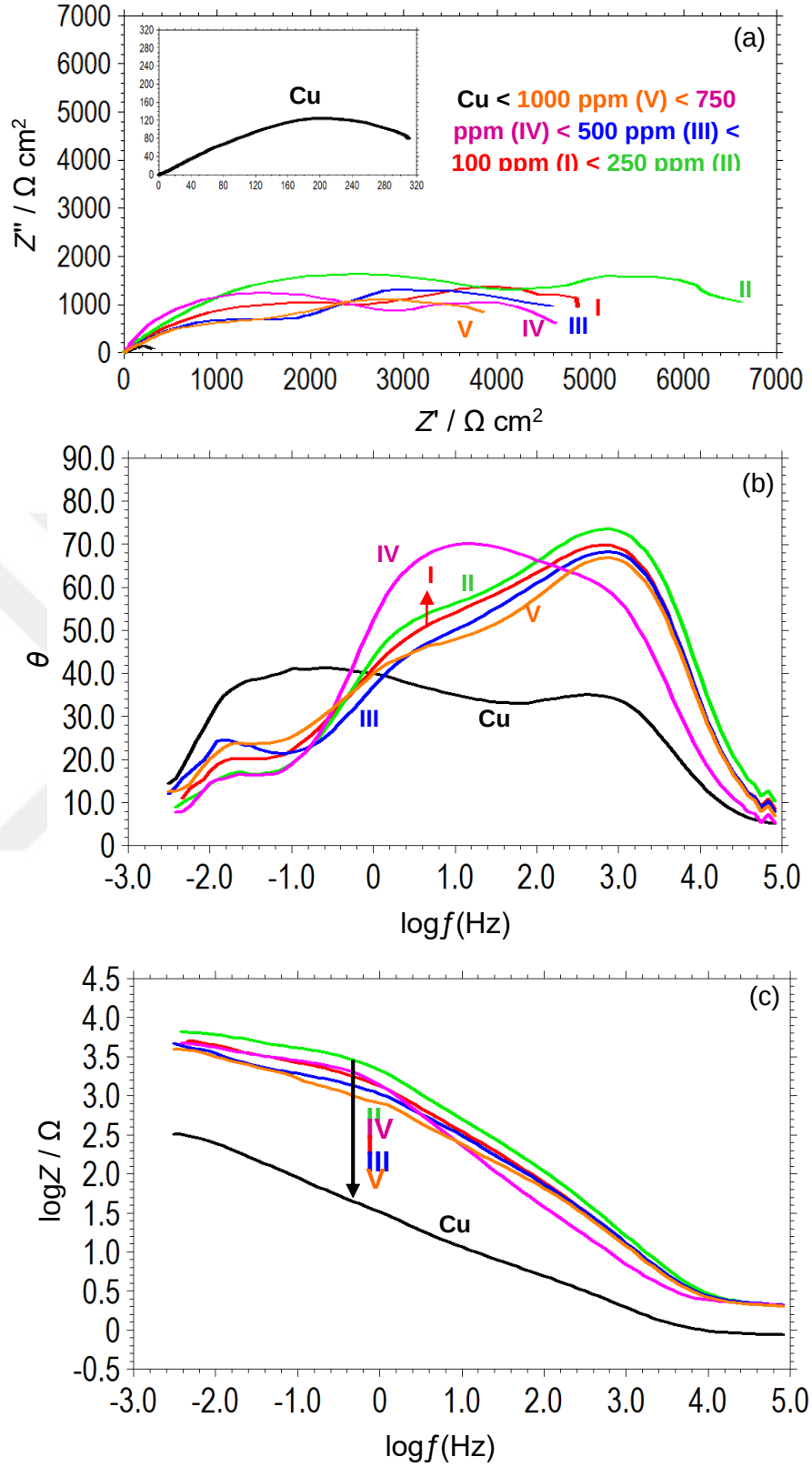
Tablo 4.18. Farklı KA derişimli etanol çözeltilerinde hazırlanan Cu/Ka-SAM ve kaplanmamış Cu elektrotların yarı-logaritmik akım-potansiyel eğrilerinden türetilen elektrokimyasal parametreler

C (ppm)	E_{kor} (V)	$\dot{I}_{kor}$ ($\mu A\ cm^{-2}$)	b_a (mV dec^{-1})	η (%)
Kaplanmamış Cu	-0,236	70,74	60	-
100	-0,250	3,67	59	94,8
250	-0,246	3,06	58	95,7
500	-0,246	4,16	61	94,1
750	-0,250	3,55	60	94,9
1000	-0,248	4,70	68	93,4

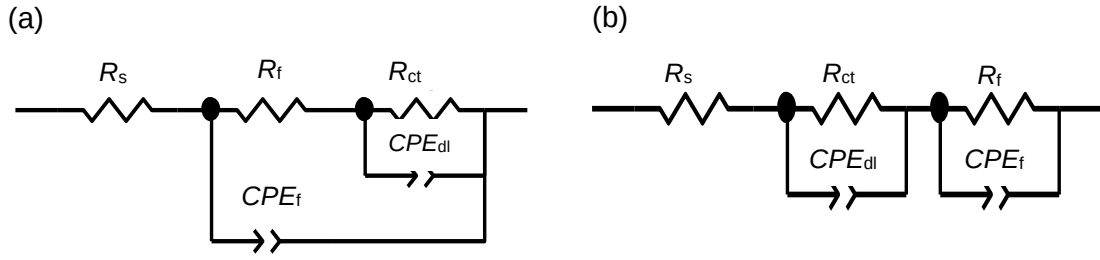
En düşük i_{kor} ($3,06 \mu A cm^{-2}$) ve en yüksek $\% \eta$ ($\%95,7$) değerleri 250 ppm KA derişiminde hazırlanan elektrotta elde edilirken; bunu sonuçları oldukça birbirine yakın diğer derişimlerde hazırlanan SAM'lar yakından takip etmiş, en düşük inhibisyon etkinliği 1000 ppm KA içeren ortamda modifiye edilmiş elektrotta görülmüştür.

Şekil 4.50b'de büyütülmüş eğrilerden de görüleceği gibi farklı KA derişimlerinde modifiye edilen elektrotlardaki akım yoğunlukları kaplanmamış elektrotta göre oldukça düşükken, kendi aralarında karşılaştırıldıklarında önemli bir fark olmamakla birlikte en düşük akım 250 ppm derişimde modifiye edilen elektrotta gözlenmiştir. Tafel bölgesinde, E -log i eğrileri doğrusallık göstermekte olup korozyon reaksiyonunun yük transferi kontrollü olduğuna işaret etmektedir (Yıldız vd., 2024). Bu eğriler Tafel bölgesinde neredeyse paraleldir ve Tablo 4.18'de verilen b_a değerlerinin önemli ölçüde değişmemesi ($58-68 mV dec^{-1}$) KA-SAM filminin anodik reaksiyonun mekanizmasına etki etmeden korozyon inhibisyonu sağladığını göstermektedir (Salcı ve Solmaz, 2018; Michael vd., 2024; Solmaz vd., 2024a). Kapanmamış Cu elektrotla karşılaştırıldığında, KA içeren çözeltilerde kaplanan modifiye edilen Cu elektrotların E_{kor} değerleri çok az da olsa daha katodik değerlere doğru kaymıştır. Bu kayma, bu koşullar altında hazırlanan filmlerin öncelikle katodik reaksiyon mekanizmasını, özellikle de O_2 gazının indirgenmesini etkilediğini ve böylece korozyon inhibisyonu sağladığını göstermektedir.

Kapanmamış Cu elektrot ve KA-SAM ile kaplanmış Cu elektrotların $\%3,5 NaCl$ çözeltisinde 1 saat daldırma sonunda elde edilen Nyquist ve Bode ($\log f - \theta$ ve $\log f - \log Z$) grafikleri Şekil 4.51'de verilmiştir. Deneysel veriler, Şekil 4.52'de önerilen elektriksel eşdeğer devre diyagramı (EECD) esas alınarak Zview yazılımı yardımıyla başarıyla uygulanmış (fit edilmiş) ve elde edilen fitting parametreleri Tablo 4.19'de verilmiştir. İlgili $\% \eta$ değerleri eşitlik (4.5) kullanılarak hesaplanmıştır. Tablo 4.19'da verilen χ^2 değerlerinin çok düşük olması, önerilen EECD modelinin güvenilirliğini ve doğruluğunu göstermektedir (Salcı ve Solmaz, 2018; Milošev vd., 2021; Sedik vd., 2022; Liu vd., 2022; Solmaz vd., 2024b).



Şekil 4.51. 100 ppm (●/I), 250 ppm (●/II), 500 ppm (●/III), 750 ppm (●/IV), 1000 ppm (●/V) KA derişimlerinde hazırlanan Cu/Ka-SAM elektrotlar ve kaplanmamış Cu elektrotun (●) %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat daldırma sonunda elde edilen Nyquist (a), Bode ($\log f - \theta$ (b) ve $\log f - \log Z$ (c)) eğrileri



Şekil 4.52. Kaplanmamış Cu/NaCl çözelti (a) ve Cu/KA-SAM/NaCl çözelti (b) ara yüzleri için önerilen elektriksel eşdeğer devre şemaları

Tablo 4.19. Farklı KA derişimlerinde hazırlanmış Cu/KA-SAM elektrotlar ve kaplanmamış Cu elektrotun fitting parametreleri

	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE_{dl} $Y^o (10^{-6}/s^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2})$ n_{dl}	R_f ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE_f $Y^o (10^{-6}/s^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2})$ n_f	$\eta(\%)$	χ^2	
Kaplanmamış Cu	3,31	2425,2	0,73	350	12615	0,54	
100 ppm	2211	148	0,72	3918	1810	0,71	94,2 0,044
250 ppm	3177	71	0,79	3852	1043	0,77	94,9 0,022
500 ppm	1405	140	0,74	3883	1946	0,71	93,3 0,020
750 ppm	3273	145	0,80	1513	1662	1,09	92,6 0,003
1000 ppm	1464	289	0,65	2919	2503	0,75	91.9 0,034

Şekil 4.51a-c incelendiğinde, KA-SAM ile modifiye edilmiş elektrotlarda elde edilen Nyquist eğrilerinin, daha büyük çaplı ve iki ayrı yarımdan oluştuğu görülmektedir. Yüksek–orta frekans aralığında gözlenen ilk yarımda, $CPE_{dl} - R_{ct}$ çiftini, yani çift tabaka ve yük aktarım süreçlerini temsil etmektedir. Düşük frekans bölgesinde ortaya çıkan ikinci yarımda ise $CPE_f - R_f$ çiftine, yani kaplama filmi ve onunla ilişkili direnç bileşenlerine karşılık gelmektedir. Şekil 4.51 ve Tablo 4.19 verileri, Cu yüzeyinin KA-SAM ile kaplanması sonucu, yarımda dairelerin çapının belirgin şekilde arttığını, R_p değerinin yükseldiğini göstermektedir. Bu artış, KA-SAM filmlerinin korozif türlerin metal yüzeyine ulaşmasını engelleyen etkili bir fiziksel bariyer görevi gördüğünü ve böylece Cu metalinin korozyon hızını önemli ölçüde düşürdüğünü ortaya koymaktadır.

İnhibisyon etkinliği (η), kaplama çözeltisinde kullanılan AS derişimine bağlı olarak %91,9 ile %94,9 arasında değişmektedir. Yüzey karakterizasyon analizlerinin de desteklediği üzere (Şekil 4.46–4.48), bu değişim farklı derişimlerde film homojenliği, yoğunluğu ve moleküler organizasyondaki farklılıklara bağlanmaktadır. Bu koşullarda elde

edilen yüksek inhibisyon etkinliği, KA moleküllerinin yüzeye iyi organize olmuş şekilde yerleşmesi ve yüzeye sıkı bir şekilde tutunması ile açıklanabilir (Milošev vd., 2021). Film oluşturmada kullanılan KA derişimi arttıkça R_f değerleri azalma eğilimindedir. Dolayısı ile yüksek derişimlerde oluşan filmin bariyer etkisi de düşmektedir.

Kaplanmamış Cu elektrotla karşılaştırıldığında, KA-SAM ile kaplanmış elektrotların CPE değerleri önemli ölçüde daha düşük çıkmaktadır. En düşük CPE_{dl} ve CPE_f değerleri, 250 ppm KA içeren ortamda hazırlanan elektrotlarda gözlenmiştir. Bu durum, metal/çözelti ara yüzeyinde daha düzenli, düşük gözenekli ve sıkı bir SAM filminin oluştuğuna işaret etmektedir. Daha yüksek derişimlerde film kalınlığı artsa da, bu derişimlerde hazırlanan elektrotlardaki CPE_{dl} ve CPE_f değerlerinin 250 ppm derişimde elde edilenlerden daha yüksek olması, bu filmlerde bazı yapısal kusurların varlığına ve bu kusurlar aracılığıyla iyonların metal/çözelti ara yüzeyine ulaşabildiğine işaret etmektedir. Ayrıca, 250 ppm derişimde hazırlanan filmin yüzey alanını daha etkili biçimde sınırlandırarak metal/çözelti ara yüzeyinde iyon birikimini engellediği ve bunun sonucunda ara yüzey kapasitansının azaldığı görölmektedir. Bu gözlem, Helmholtz çift katman modeli ile uyumludur (Gerengi vd., 2016; Qiang vd., 2018). n değerlerinin ideal bir kapasitör için olması gereken 1,0'den sapması ise, gerçek elektrokimyasal sistemlerde sıkça karşılaşılan yüzey homojensizlikleri ve frekans dağılımından kaynaklanan ideal olmayan dielektrik davranışlarla açıklanmaktadır (Chen vd., 2016).

LPR ölçümlerinden elde edilen akım-potansiyel eğrilerinin eğiminden hesaplanan R_p değerleri ve eşitlik (4.5) kullanılarak hesaplanan $\% \eta$ değerleri Tablo 4.20'de verilmiştir.

Tablo 4.20. Farklı KA derişimlerinde hazırlanmış Cu/KA-SAM elektrotlar ve kaplanmamış Cu elektrotun %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat daldırma sonunda elde edilen polarizasyon direnci ve korozyon inhibisyon etkinlikleri

C (ppm)	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	η (%)
Kaplanmamış Cu	188	-
100	3563	94,7
250	4321	95,6
500	3569	94,7
750	3610	94,7
1000	2861	93,4

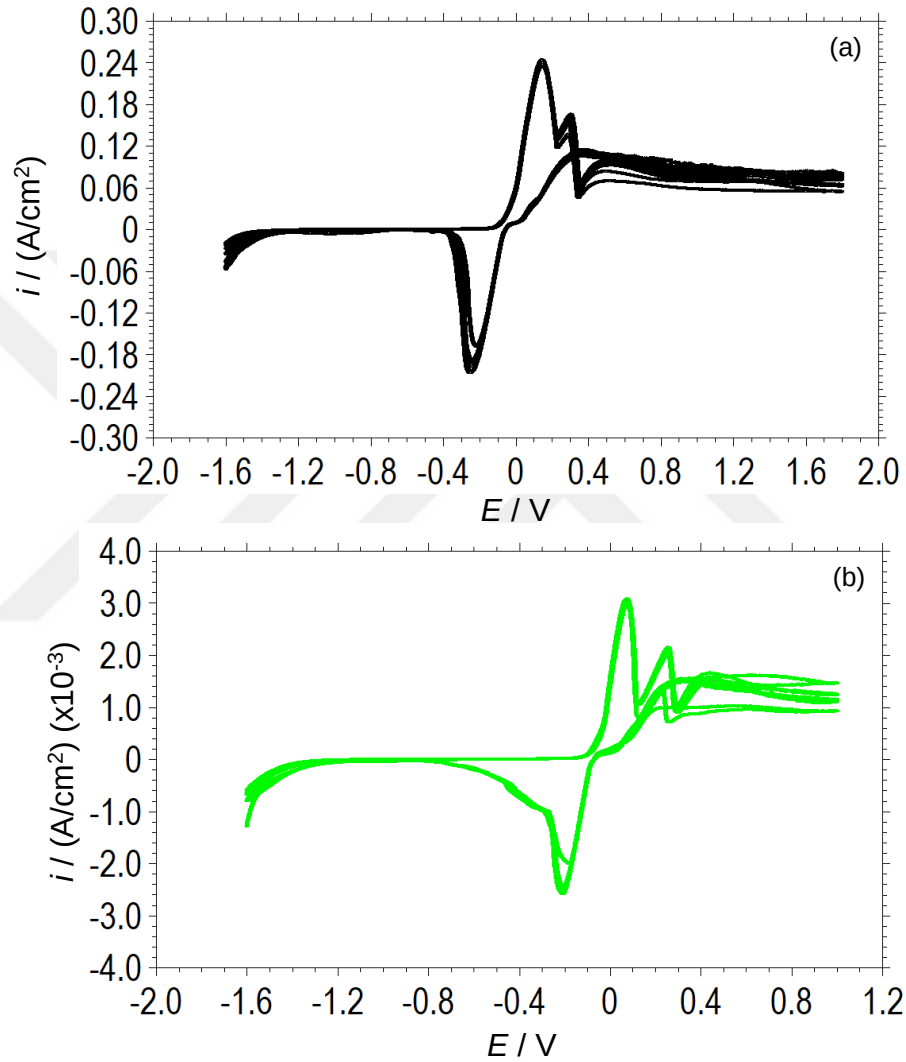
Tablo 4.20'de verilen veriler, tüm KA derişimlerinde hazırlanan KA-SAM kaplamaların, Cu elektrotun korozyona karşı direncini artırdığını göstermektedir. Elektrotlara ait R_p değerleri ve karşılık gelen korozyon inhibisyon etkinlikleri, kullanılan KA derişimine bağlı olarak değişmekte olup, 250 ppm PC derişiminde maksimum değerlere ulaşmaktadır. Bu derişimde elde edilen KA-SAM filmi, hem fiziksel hem de elektrokimyasal bir bariyer görevi görerek, bakır yüzeyindeki aktif bölgeleri korozif iyonların etkisine karşı etkili bir şekilde izole etmekte ve metal/elektrolit ara yüzeyindeki yük transferini önemli ölçüde azaltmaktadır. Bununla birlikte, daha yüksek KA derişimlerinde, film yapısında ve kalitesinde meydana gelen bozulmalar nedeniyle, korozyon koruma etkinliğinde kısmi düşüşler gözlenmiştir. Bu durum, aşırı derişimlerin moleküller arası düzensiz istiflenme ve gözeneklilik oluşturması sonucu SAM filminin homojenliğini ve bütünlüğünü olumsuz etkilemesiyle açıklanabilir.

EIS, polarizasyon ve LPR ölçümleri Cu metalinin %3,5 NaCl çözeltisindeki korozyonunu en iyi inhibe eden KA-SAM filminin 250 ppm KA içeren ortamda hazırlanacağını göstermiştir. Bu nedenle, kararlılık deneyleri bu koşullarda hazırlanan elektrota yapılmıştır.

En iyi inhibisyon etkinliğinin gözlemlendiği 250 ppm KA derişimli etanol çözeltisinde hazırlanmış Cu/KA-SAM elektrotlarının, %3,5 NaCl çözeltisinde elektrokimyasal kararlılığı CV ve CA teknikleri ile belirlenmiştir. Karşılaştırma amacıyla aynı analizler kaplanmamış Cu elektrot için de gerçekleştirilmiştir. Kaplanmamış Cu ve 250 ppm KA içeren ortamda hazırlanmış Cu/KA-SAM elektrotlarının, %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saatlik daldırma sonrasında elde edilen CV eğrileri Şekil 4.53'te sunulmuştur. Kaplanmamış Cu elektrot üzerinde hem anodik metal çözünme hem de katodik indirgenme reaksiyonlarının oldukça yüksek hızlarda gerçekleştiği görülmektedir.

Cu yüzeyinin KA-SAM ile modifiye edilmesi sonucunda, her iki reaksiyona ait akım yoğunluklarının önemli ölçüde azaldığı gözlemlenmiştir. Bu durum, oluşan KA-SAM filminin hem anodik hem de katodik reaksiyonları etkili biçimde inhibe ettiğini göstermektedir. Elde edilen sonuçlar, EIS, potansiyodinamik polarizasyon ve LPR verileriyle de uyumludur. Metal çözünmesine karşılık gelen potansiyel aralığında, döngü sayısının artmasıyla akımda başlangıçta küçük bir artış gözlenmiş, ancak bu artış kısa

sürede dengeye ulaşmıştır. Bu geçici artışın, başlangıçta çözünen Cu iyonlarının oluşturduğu korozyon ürünlerinin film üzerindeki gözenekleri kısmen tıkamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Katodik potansiyel bölgesinde ise akım yoğunluğu döngüler boyunca hemen hemen sabit kalmış, bu da KA-SAM filminin elektrokimyasal olarak oldukça kararlı bir yapı sergilediğini göstermiştir.

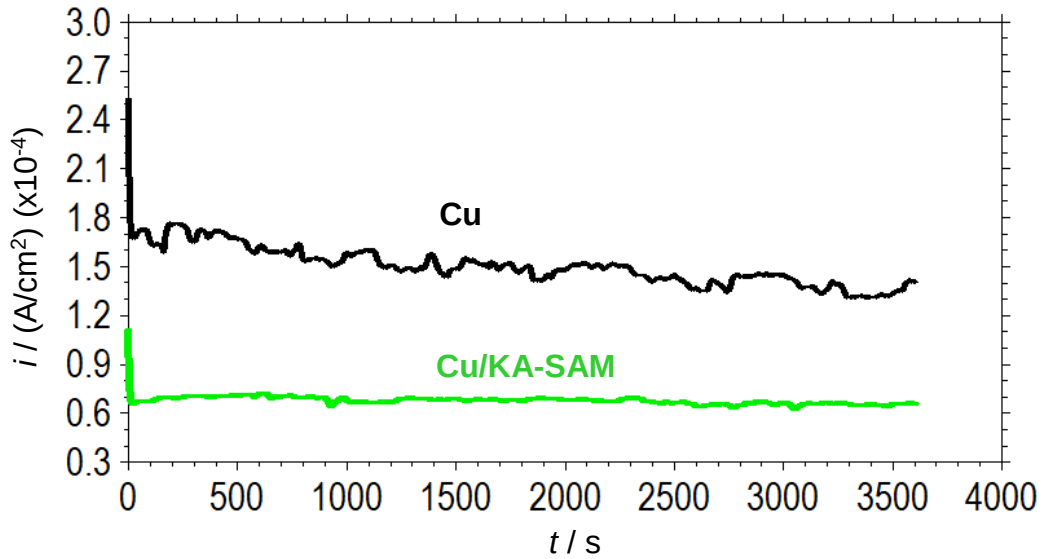


Şekil 4.53. Kaplanmamış Cu (a) ve 250 ppm AS derişimli etanol çözeltisinde hazırlanmış Cu/AS-SAM (b) elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat daldırma sonrasında elde edilen CV eğrileri

Genel olarak, %3,5 NaCl çözeltisinde Cu elektrotlarda gözlenen yüksek anodik ve katodik akım yoğunlukları, KA-SAM kaplaması ile belirgin şekilde azalmıştır. Bu sonuç, KA-SAM filminin Cu yüzeyinde sıkı bir şekilde adsorplanarak hem metalin yükseltgenme hem de indirgenme tepkimelerini büyük ölçüde engellediğini ve böylece Cu yüzeyini klorür

iyonlarının saldırısına karşı etkin biçimde koruduğunu göstermektedir (Liao et al., 2011; Zang et al., 2012).

Kaplanmamış Cu ve 250 ppm KA içeren ortamda hazırlanmış Cu/KA-SAM elektrotlarının, %3,5 NaCl çözeltisinde -0,1 V potansiyel altında elde edilen CA eğrileri Şekil 4.54'te verilmiştir. KA-SAM filmi ile kaplanmış Cu elektrotlarda gözlenen akım yoğunluğu, kaplanmamış Cu elektrotla karşılaştırıldığında önemli ölçüde azalmıştır. Ayrıca, kaplanmamış Cu elektrot üzerinde zamanla ortaya çıkan akım salınımları, KA-SAM kaplamalı elektrotlarda büyük ölçüde ortadan kalkmıştır. Bu bulgular, elde edilen diğer elektrokimyasal ölçümlerle de uyumlu olup, KA-SAM filminin hem koruyucu özelliğe sahip olduğunu hem de zamanla elektrokimyasal ve fiziksel açıdan oldukça kararlı bir yapı sergilediğini göstermektedir. Sonuçlar, KA bileşiminde yer alan moleküllerin Cu yüzeyine güçlü kimyasal bağlarla tutunduğunu ve bu bağlanmanın kararlı, sürekli bir film oluşumuna yol açtığını açıkça ortaya koymaktadır.



Şekil 4.54. Kaplanmamış Cu ve 250 ppm KA derişimli etanol çözeltisinde hazırlanmış Cu/KA-SAM elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat daldırma sonrasında elde edilen CA eğrileri

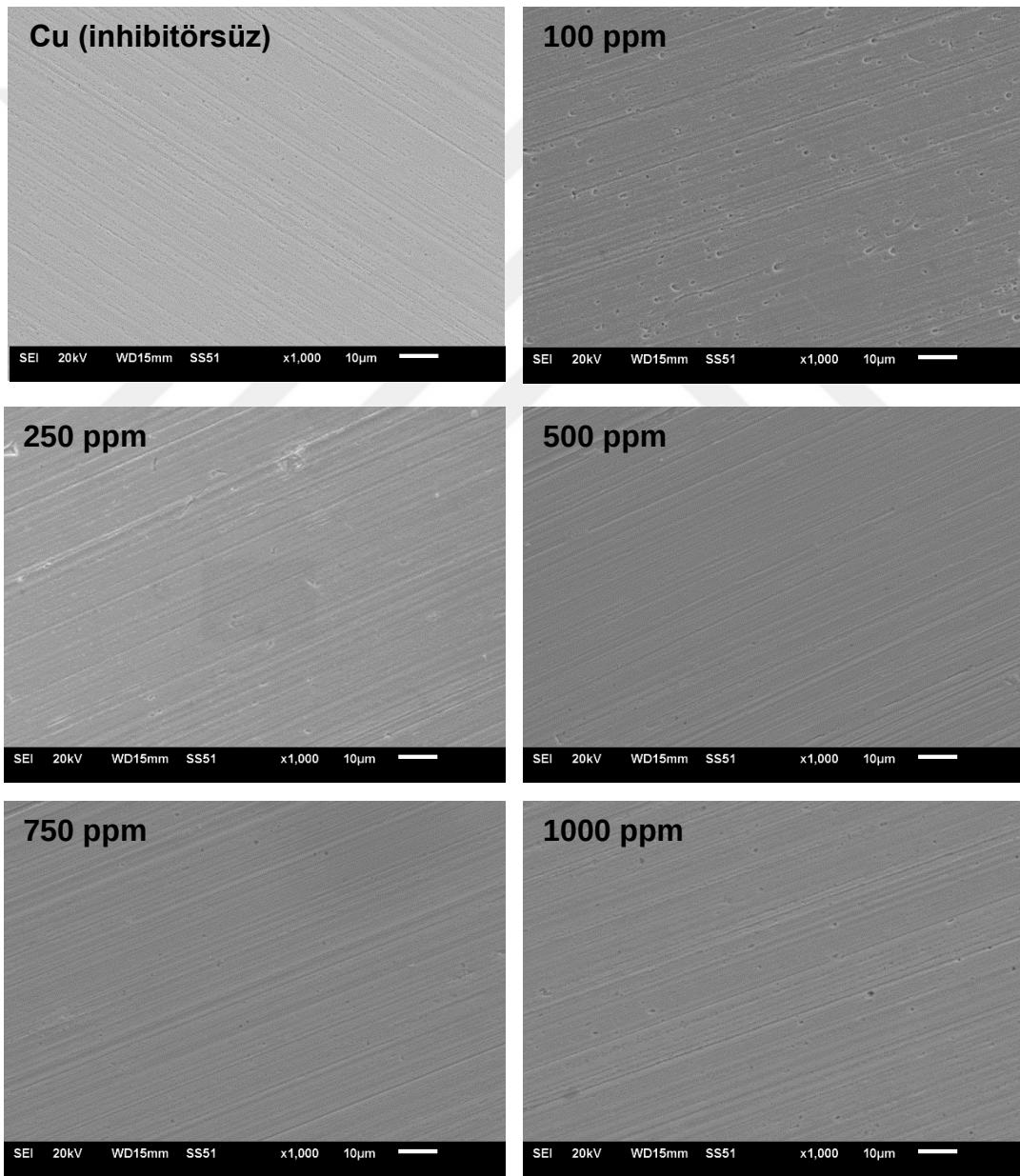
4.3.2 Ko-Amoksiklavın Bakırın Korozyonuna İnhibitör Etkisi

Bu aşamada Cu metal yüzeyler materyal ve yöntem bölümünde detaylı olarak anlatıldığı gibi 100, 250, 500, 750 ve 1000 ppm KA ayrı ayrı %3,5 NaCl çözeltilerine eklenmiş ve Cu

metalinin bu ortamlardaki korozyon davranışları 1 saat daldırma süresi sonunda elektrokimyasal tekniklerle incelenmiştir.

4.3.2.1. Korozif Ortama Bırakılmış Bakır Elektrotların Yüzey Karakterizasyonu

İnhibitörsüz ve farklı derişimlerde KA inhibitörü içeren %3,5 NaCl çözeltilerinde 1 saat bekletilmiş Cu yüzeylerinin %3,5 NaCl çözeltisine maruz bırakılan Cu elektrotların SEM görüntüleri, Şekil 4.55'te verilmiştir.

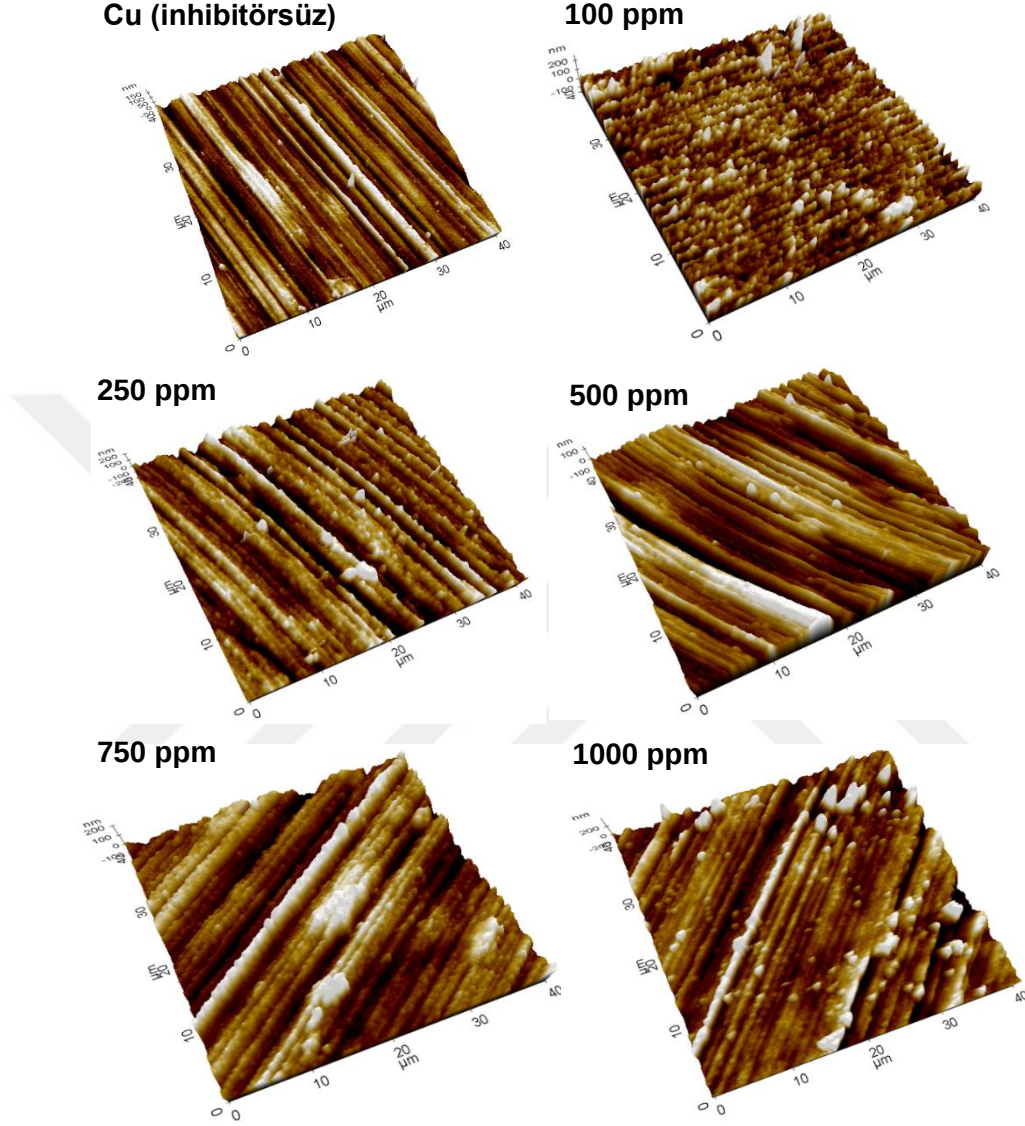


Şekil 4.55. Cu elektrotun inhibitörsüz ve farklı derişimlerde KA inhibitörü içeren %3,5 NaCl çözeltilerine 1 saat daldırıldıktan sonra elde edilen SEM görüntüleri

Şekil 4.55 detaylı bir şekilde incelendiğinde, farklı derişimlerde KA içeren NaCl çözeltilerine daldırılan Cu elektrotların yüzeyinde, 1 saatlik daldırma süresi sonunda yüzeyi tamamen kaplayan inhibitör filmlerinin oluştuğu anlaşılmaktadır. Yüzeyde oluşan inhibitör filmi, KA derişimine bağı olarak yapısal farklılıklar göstermekte; ancak tüm derişimlerde metal yüzeyine güçlü bir şekilde tutunduğu net olarak gözlemlenmektedir. En düşük derişim olan 100 ppm’de, yüzeyde nispeten ince ancak homojen dağılmış bir film oluşmaya başlamıştır. Bununla birlikte, filmin belirli bölgelerinde yüzey kusurları gözlemlenmektedir. Derişimin artmasıyla birlikte film daha kalın ve sıkı bir yapıya kavuşmuştur. En sıkı, yoğun ve kalın film ise 500 ppm KA içeren korozif ortamda oluşmuştur. Bu durum, KA moleküllerinin Cu yüzeyine daha güçlü ve düzenli bir şekilde adsorplandığını göstermektedir. Derişimin daha da arttırılması, film kalınlığı ve sıklığında kısmi azalmalarla sonuçlanmakta; bu durum, muhtemelen yüksek derişimlerde moleküller arası etkileşimlerin değişmesiyle açıklanabilir. SEM görüntülerinde çukur korozyonu belirtilerinin olmaması, korozyon ürünlerinin gözlemlenmemesi ve Cu yüzeyinin genel olarak bozulmadan kalması, KA-SAM filminin korozif iyonlara karşı etkili bir bariyer oluşturarak korozyonun oldukça yavaş gerçekleşmesini sağladığını ortaya koymaktadır.

Şekil 4.56, inhibitörsüz ve farklı derişimlerde KA içeren %3,5 NaCl çözeltilerinde 1 saat süreyle bekletilen Cu elektrotlara ait üç boyutlu AFM görüntülerini göstermektedir. KA inhibitörü içeren ortamlarda bekletilen Cu yüzeyleri, KA derişimine bağı olarak yüzey topografisi, pürüzlülük düzeyi ve kaplama homojenliği açısından önemli yapısal değişiklikler sergilemektedir. 100 ppm KA içeren korozif ortamda, Cu yüzeyinin KA molekülleriyle tamamen kaplandığı, ancak oluşan yapının hafif derecede pürüzlü olduğu gözlenmektedir. Bu durum, yüzeyde KA moleküllerinin adsorpsiyonunun başladığını ve ince bir inhibitör filmin oluştuğunu göstermektedir. KA derişiminin artmasıyla birlikte filmin sıklığı ve yoğunluğu da genel olarak artmakta, özellikle 500 ppm derişiminde en kaliteli kaplama elde edilmektedir. Bu derişimde oluşan inhibitör filmin yüzeyi daha etkin bir şekilde kapladığı, daha yoğun ve homojen moleküler adsorpsiyon sağladığı anlaşılmaktadır. Daha yüksek derişimlerde ise bu düzenli yapı kısmen bozulmakta ve yüzeydeki homojenlik azalmaktadır. AFM analizlerinde yüzeyde belirgin korozyon ürünleri gözlenmemiştir. AFM bulguları, SEM görüntüleri ile oldukça tutarlıdır ve KA inhibitör filmlerinin yüzey morfolojisi ile korozyona karşı sağladıkları koruyucu etkinlik

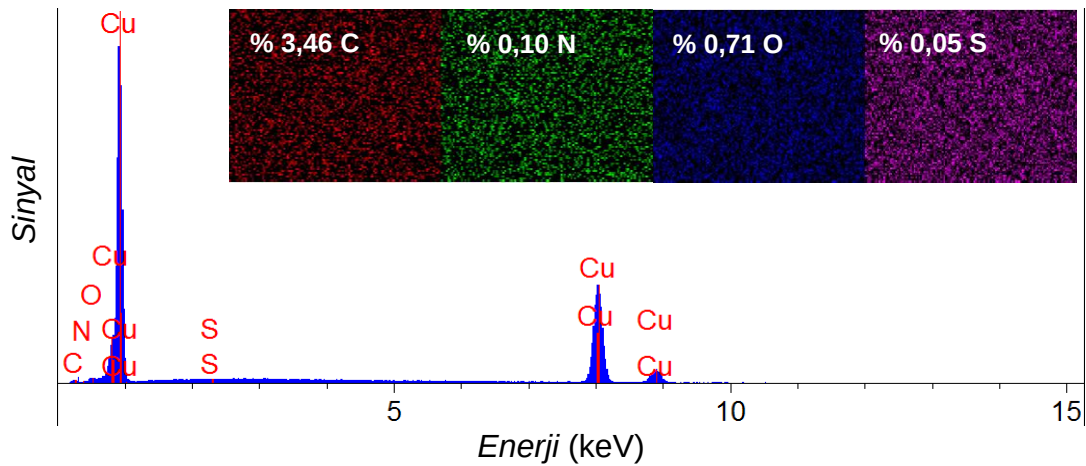
arasında güçlü bir ilişki olduğunu göstermektedir. Bu ilişki, ilerleyen bölümlerde daha ayrıntılı olarak tartışılacaktır.



Şekil 4.56. Cu elektrotun inhibitörsüz ve farklı derişimlerde KA inhibitörü içeren %3,5 NaCl çözeltilerine 1 saat daldırıldıktan sonra elde edilen üç boyutlu AFM görüntüleri

İlerleyen bölümlerde detaylı olarak sunulan elektrokimyasal ölçümler, en yüksek korozyon inhibisyon etkinliğinin 500 ppm KA inhibitörü içeren %3,5 NaCl çözeltisinde elde edildiğini ortaya koymuştur. Bu nedenle bazı ileri analizler yalnızca bu koşullarda gerçekleştirilmiştir.

Cu elektrotun, inhibitörsüz ortamda elde edilen EDX spectrumu ve EDX haritalama görüntüleri Şekil 4.15'te verilmiştir. 500 ppm KA içeren %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat bekletilen Cu elektrotun yüzey kimyasal bileşimi, inhibitör filminin yoğunluğu ve yüzey üzerindeki dağılımı EDX analizleri ile incelenmiştir. Elde edilen EDX spectrumu ile KA bileşiğinin kimyasal yapısında bulunan bazı elementlere ait EDX haritalama görüntüleri Şekil 4.57'de sunulmaktadır. EDX spektrumunda gözlenen C, O, N ve S elementleri, KA bileşiğinin yapısına (Şekil 4.44) karşılık gelmektedir. O elementinin bir kısmının ayrıca korozyon ürünlerinden kaynaklanabileceği de göz önünde bulundurulmalıdır. Bu elementlerin varlığı, yüzeyde KA inhibitörünün bulunduğunu güçlü bir şekilde doğrulamaktadır. Elektrot yüzeyinin kimyasal bileşimi yaklaşık olarak %3,46 C, %0,10 N, %0,71 O, %0,05 S ve %95,68 Cu şeklindedir. C, O, N ve S elementlerinin, dolayısıyla KA inhibitör moleküllerinin, Cu yüzeyi üzerindeki dağılımı incelendiğinde, yüzeyin tamamını kaplayan, homojen ve yoğun bir film tabakasının olduğu açıkça görülmektedir. Bu yapı, korozyon koruma uygulamaları açısından oldukça istenilen bir özellik olup, oluşan film katmanı korozif iyonlara karşı fiziksel bir bariyer görevi görmekte veya yük transferini zorlaştırarak elektrokimyasal korozyon süreçlerini yavaşlatmaktadır. Bu bulgular, SEM ve AFM analizleri ile de güçlü bir uyum göstermekte ve en etkili korozyon korumasının sağlanması için 500 ppm KA derişiminin en uygun koşul olduğunu desteklemektedir.



Şekil 4.57. Cu elektrotun 500 ppm KA inhibitör içeren %3,5 NaCl çözeltisine 1 saat daldırma sonunda yüzeyinin EDX spectrumu, bazı elementlerin Cu yüzeyindeki elementel dağılımı (EDX haritalama görüntüleri)

Tablo 4.21, farklı derişimlerde KA içeren %3,5 NaCl çözeltilerine 1 saat süreyle maruz bırakılan Cu yüzeylerinin ortalama temas açılarını göstermektedir.

Parlatılmış Cu yüzeyi ile karşılaştırıldığında, inhibitör içeren korozyon ortamına maruz bırakılan Cu yüzeylerinin temas açılarındaki değişim, yüzeyde film oluşumunun gerçekleştiğini ve bu filmin yapısının kullanılan KA derişimine bağı olarak farklılık gösterdiğini ortaya koymaktadır. 100 ve 500 ppm KA içeren ortamlarda temas açısı 65°'ye yükselmiştir. Bu artış, KA moleküllerinin bu derişimlerde yüzey üzerinde hidrofobik kısımları çözeltiye doğru yönlenecek şekilde organize olmalarından ya da oluşan filmin çok sıkı ve kompakt yapıda olmasından kaynaklanabilir. Ancak bu değerler, yüzeylerin hâlen hidrofilik karakterde olduğunu göstermektedir. Diğer derişimlerde ise temas açıları belirgin şekilde azalmıştır. Bu azalma, KA moleküllerinin yapısında bulunan yoğun polar grupların (bkz. Şekil 4.44–4.45) Cu yüzeyinde yüksek miktarda adsorpsiyonu ile açıklanabilir.

Tablo 4.21. Farklı derişimlerde KA inhibitörü içeren ve inhibitörsüz %3,5 NaCl çözeltilerinde Cu elektrotların 1 saat bekleme süresinden sonra Cu yüzeylerinin ortalama temas açıları

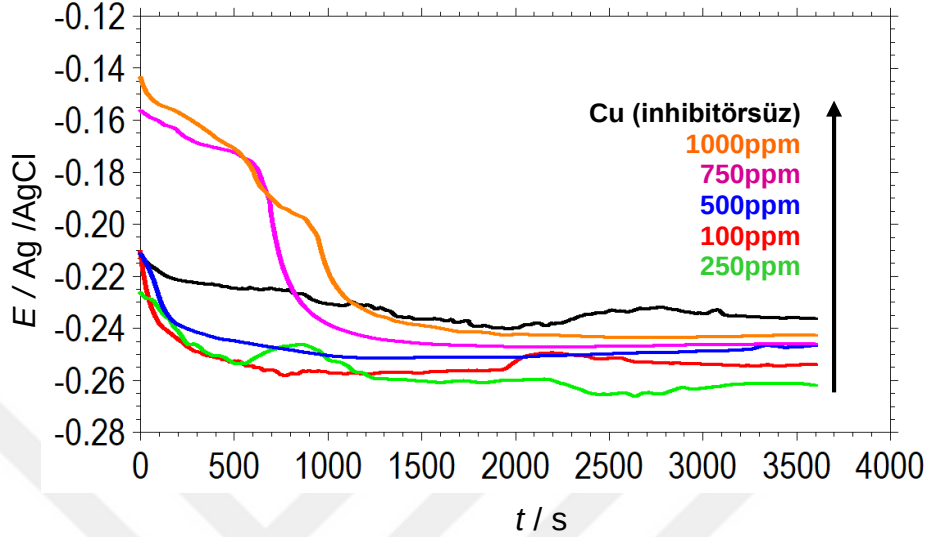
C (ppm)	Temas açısı (°)
Cu (inhibitörsüz)	55
100	65
250	31
500	65
750	32
1000	35

Cu elektrot yüzeyinde oluşturulan KA inhibitör filmleri son derece ince olduğundan, FTIR veya TGA gibi tekniklerle analiz yapılabilmesi için yeterli miktarda örnek elde edilememiştir. Bu nedenle FTIR ölçümleri gerçekleştirilememiştir. Ayrıca, Raman ve ATR teknikleriyle yapılan ölçümlerden de anlamlı sonuçlar elde edilememiştir.

4.3.2.2. Korozyon Testleri

İnhibitörsüz ve farklı derişimlerde KA inhibitörü içeren %3,5 NaCl çözeltilerine 1 saat daldırılmış Cu metalinin açık devre potansiyellerinin E_{adp} - t eğrileri Şekil 4.58'de verilmiştir. Karşılaştırma amacı ile Cu elektrotun inhibitör içermeyen %3,5 NaCl çözeltisindeki davranışı da aynı şekilde verilmiştir. Cu elektrotun inhibitörsüz ortamdaki

davranışı daha önce Bölüm 4.1.1.2’de tartışıldığından tekrardan kaçınmak için burada tekrar verilmeyecektir.



Şekil 4.58. Cu elektrotun 100 ppm (●), 250 ppm (●), 500 ppm (●), 750 ppm (●), 1000 ppm (●) KA inhibitörü içeren ve içermeyen (●) %3,5 NaCl çözeltilerinde elde edilen $E_{adp} - t$ eğrileri

Elde edilen eğriler incelendiğinde, korozif ortama 100 ppm KA eklendiğinde Cu elektrotun başlangıç E_{adp} değeri daha negatif potansiyellere kaymakta ve kısa sürede denge potansiyeline ulaşmaktadır. Derişim 250 ppm e çıkarıldığında katodik yöne olan kayma daha da belirginleşmiş ancak, potansiyelerde salınımlar oluşmuştur. Derişim 500 ppm e çıkarıldığında ise E_{adp} değeri düşük derişimlere kıyasla tekrar anodik potansiyellere doğru kaymıştır. Ancak, inhibitörsüz ortamda gözlenen potansiyele kıyasla hala katodik değerlerdedir. Bu derişimde potansiyel daha kısa sürede dengeye gelmiş ve zamanla potansiyel salınımları da azalmıştır. Bu davranış, yüzeyde oluşan inhibitör filminin kararlılığına işaret etmektedir (Sun vd., 2021). Derişimin daha da artırılması durumunda, başlangıç potansiyeli inhibitörsüz ortama kıyasla daha pozitif potansiyellere kaymıştır. Ancak, zamanla hızlıca katodik değerlere kaymıştır. Denge durumunda, tüm derişimlerde dengedeki E_{adp} değeri inhibitörsüz ortama göre daha negatif (katodik) potansiyellere düşmüştür. Bu davranış, KA inhibitörünün özellikle katodik reaksiyonlar üzerinde daha etkili olduğunu ve ağırlıklı olarak katodik inhibitör gibi davrandığını göstermektedir (Sedik vd., 2022; Belghiti vd., 2016). Filmlerin oluşmaya başlamasıyla birlikte, agresif Cl^- iyonlarının (Shouqing vd., 2017) ve çözünmüş O_2 'nin (Hu vd., 2018) film gözeneklerinden metal

yüzeyine difüzyonunun engellendiği; dolayısıyla katodik mekanizmanın ve korozyon süreçlerinin ilerlemesinin yavaşlatıldığı veya baskılandığı söylenebilir.

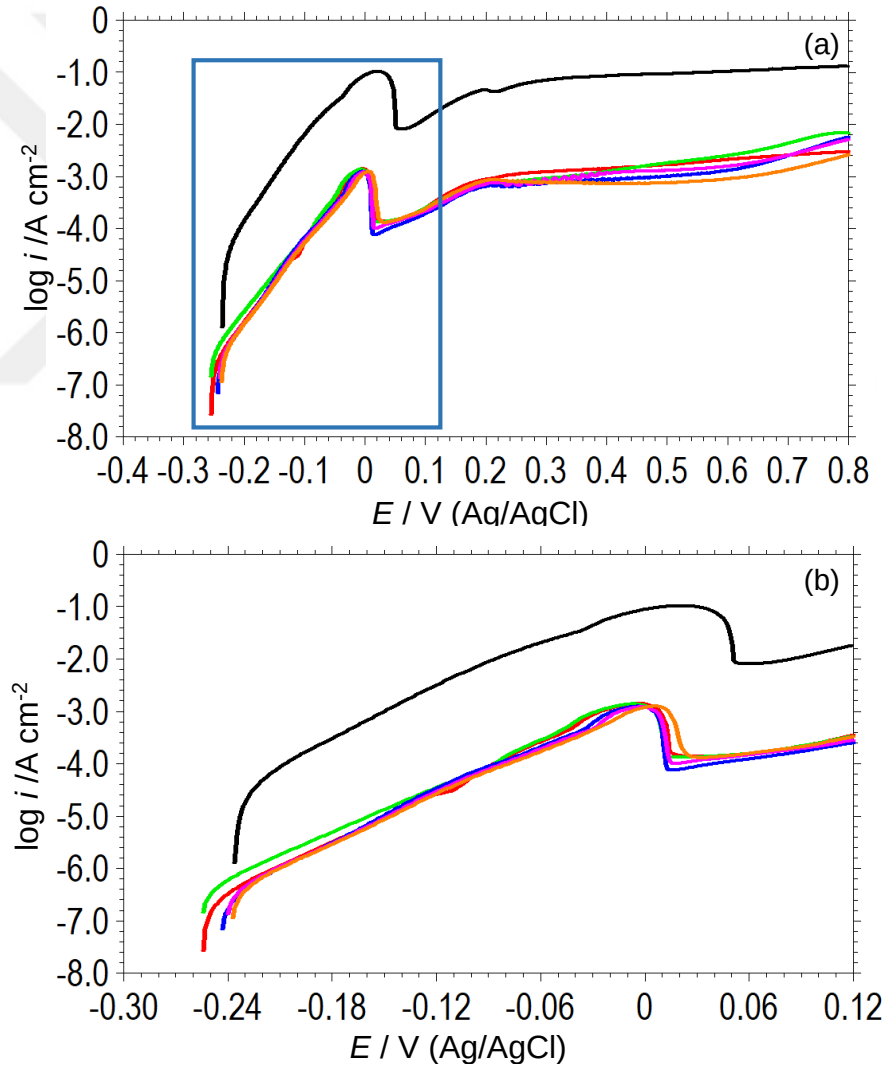
Korozyon test yöntemlerinden biri olarak potansiyodinamik polarizasyon çalışmalarında elde edilen Cu elektrotlarının KA inhibitörlü ve inhibitörsüz %3,5 NaCl çözeltisindeki yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri ($E\text{-log } i$) Şekil 4.58’de sunulmuş, bu eğrilerden elde edilmiş elektrokimyasal parametreler Tablo 4.22’de verilmiştir. Cu yüzeyinde oluşan filmlerin korozyon inhibisyon performansları ($\% \eta$) eşitlik (4.1) ile hesaplanmıştır. Korozyon esnasında Cu yükseltgenerek ilk olarak çözünmeyen $\text{CuCl}_{(k)}$ oluşumu, daha sonra çözünür Cu(II) ’ye yükseltgenmesine ilişkin tepkime mekanizması denklem (4.2), (4.3) ve (4.4)’te verilmiştir.

Cu elektrotun farklı derişimlerde KA inhibitörü içeren ve içermeyen %3,5 NaCl çözeltilerine 1 saat daldırma sonrasında elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri ($E\text{-log } i$) Şekil 4.59’da verilmiştir. Bu eğrilerden elde edilen bazı elektrokimyasal parametreler Tablo 4.22’de listelenmiştir. Cu yüzeyinde oluşan filmlerin korozyon inhibisyon performansları ($\% \eta$) eşitlik (4.1) ile hesaplanmıştır. Cu elektrotun inhibitörsüz ortamdaki davranışı daha önce detaylı bir şekilde ilgili mekanizmalar eşliğinde açıklandığından, tekrardan kaçınmak için burada yeniden verilmemiştir

Şekil 4.59 ve Tablo 4.22 incelendiğinde, koroziif ortama KA inhibitörü eklendiğinde akım yoğunluğunun ciddi şekilde azaldığı görölmektedir. Bu azalma, KA moleküllerinin Cu yüzeyine sıkı bir şekilde tutunarak koruyucu bir inhibitör filmi oluşturmamasından kaynaklanmaktadır. İnhibitör derişiminin artırılmasıyla akım yoğunluğu daha da azalmakta ve 500 ppm’de minimuma ulaştıktan sonra tekrar artış göstermektedir. En düşük i_{kor} ($4,11 \mu\text{A cm}^{-2}$) ve en yüksek $\% \eta$ ($\%94,2$) koroziif ortamda 500 ppm KA içeren koroziif ortamda elde edilmiştir. Bu derişimde gözlenen yüksek inhibisyon etkinliği, yüzey karakterizasyon analizlerinden de anlaşılabilceği üzere, KA moleküllerinin daha yoğun ve sıkı bir şekilde metal yüzeyine homojen olarak adsorplanmasından kaynaklanmaktadır (Liu vd., 2022; Milošev vd., 2021).

Tafel bölgesinde, $E\text{-log } i$ eğrilerinin doğrusal karakter göstermesi, bakırın korozyonunun yük transferi kontrollü gerçekleştiğine işaret etmektedir (Yıldız vd., 2024). Eğrilerin

neredeyse paralel olması ve Tablo 4.22'de verilen b_a değerlerinin hemen hemen aynı kalması ($57-70 \text{ mV dec}^{-1}$), KA inhibitörünün bütün derişimlerde Cu çözünme mekanizmasına doğrudan etki etmeden, temel olarak fiziksel bir bariyer oluşturarak inhibisyon sağladığını göstermektedir (Michael vd., 2024; Solmaz vd., 2024a; Salcı ve Solmaz, 2018). KA inhibitörünün katodik reaksiyon hızını da azaltma olasılığı yüksektir. Kaplanmamış Cu elektrotla karşılaştırıldığında, KA içeren tüm çözeltilerde E_{kor} değerlerinin daha katodik potansiyellere kaydığı gözlenmektedir. Bu kayma, hazırlanan filmlerin özellikle katodik reaksiyon mekanizmasına, özellikle de çözeltideki O_2 gazının indirgenmesine, etki ederek korozyon inhibisyonu sağladığını göstermektedir.



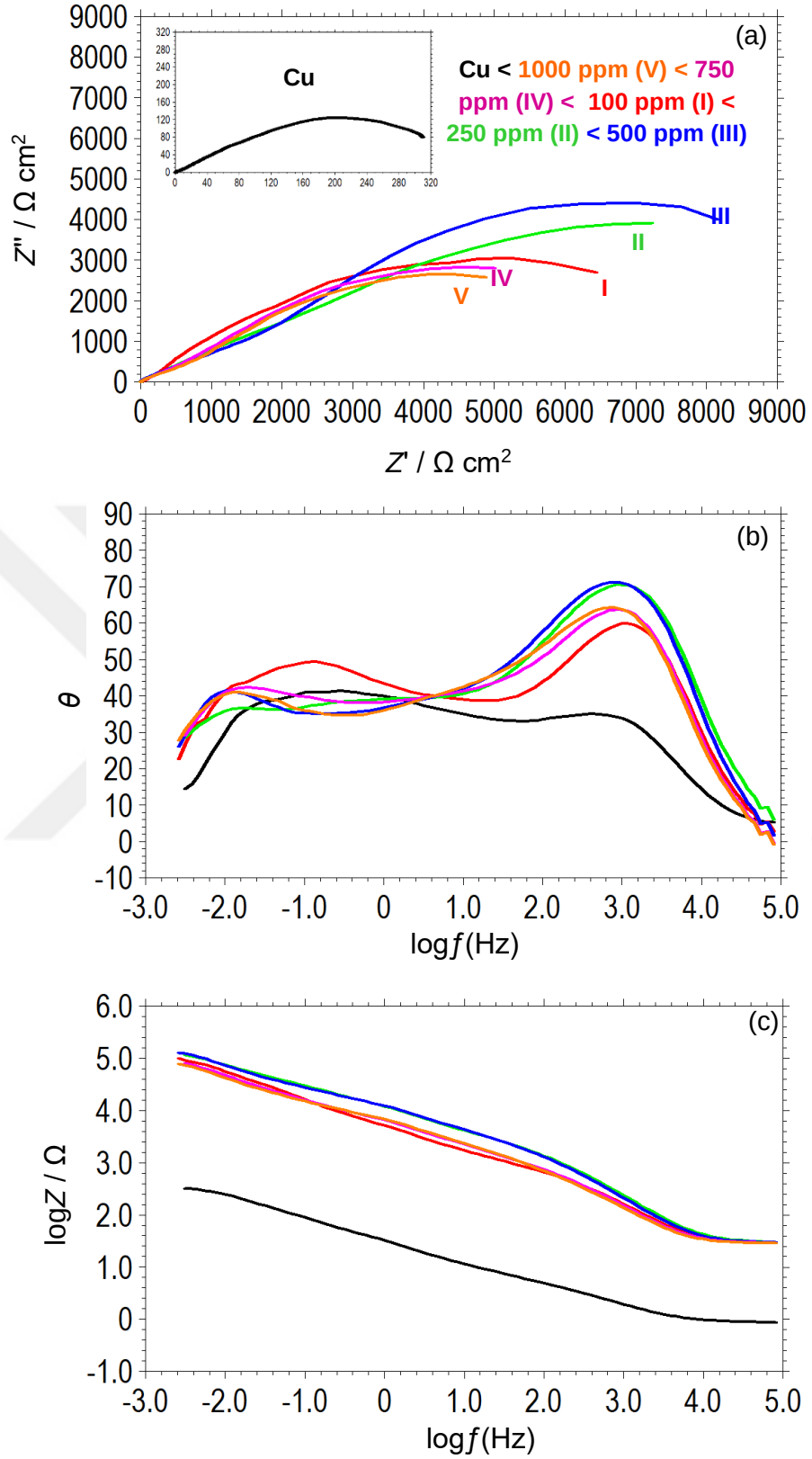
Şekil 4.59. Cu elektrotun 100 ppm (●), 250 ppm (●), 500 ppm (●), 750 ppm (●), 1000 ppm (●) KA inhibitörü içeren ve inhibitörsüz (●) %3,5 NaCl çözeltilerinde 1 saat daldırma sonrasında elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri (a) ve aynı eğrilerin büyütülmüş Tafel bölgeleri (b)

Tablo 4.22. Farklı KA inhibitör derişimli ve inhibitörsüz %3,5 NaCl çözeltilerinde Cu elektrotlarının yarı-logaritmik akım-potansiyel eğrilerinden türetilen elektrokimyasal parametreler

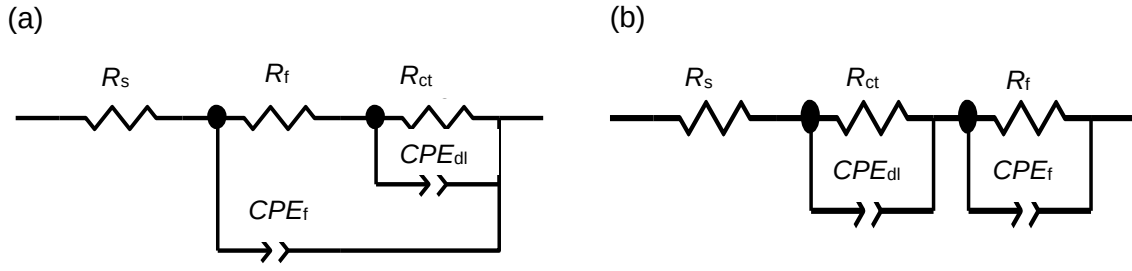
C (ppm)	E_{kor} (V)	i_{kor} ($\mu A\ cm^{-2}$)	b_a (mV dec ⁻¹)	η (%)
Cu (inhibitörsüz)	-0,236	70,74	60	-
100	-0,233	5,83	65	91,7
250	-0,254	5,89	70	91,7
500	-0,243	4,11	57	94,2
750	-0,240	5,19	61	92,7
1000	-0,257	5,58	63	92,1

Cu elektrotun inhibitörsüz ve farklı derişimlerde KA inhibitörü içeren %3,5 NaCl çözeltilerinde 1 saat daldırma sonrasında elde edilen Nyquist ve Bode ($\log f - \theta$ ve $\log f - \log Z$) grafikleri Şekil 4.60'ta verilmiştir. Deneysel veriler Zview yazılım programı kullanılarak Şekil 4.61'de önerilen elektriksel eşdeğer devre diyagramı (EECD) kullanılarak fittin yapılmış ve elde edilen fitting parametreleri Tablo 4.23'te gösterilmiştir. χ^2 değerlerinin çok düşük olması, deneysel verileri uydurmak için kullanılan EECD modelinin güvenilirliğini doğrulamaktadır.

Şekil 4.60a-c ve Tablo 4.23 birlikte değerlendirildiğinde, korozi ortamına farklı derişimlerde KA inhibitörü eklenmesiyle metalin toplam korozyon direncine karşılık gelen R_p değerinin önemli ölçüde arttığı görülmektedir. Bu artış, inhibitör moleküllerinin metal yüzeyine adsorplanarak koruyucu bir film oluşturduğunu göstermektedir. Oluşan film, yüzeyde etkili bir fiziksel bariyer görevi görerek korozi türlerin metal yüzeyine ulaşmasını engellemekte ve böylece korozyon hızını önemli ölçüde azaltmaktadır. $\% \eta$ değeri, korozi çözeltideki KA derişimine bağlı olarak %96,1 ile %97,3 arasında değişmektedir. En yüksek koruma, 500 ppm PC inhibitörü kullanıldığında elde edilmiştir. İnhibitör içermeyen ortam ile kıyaslandığında KA içeren ortamlarda CPE değerleri belirgin şekilde düşmüştür. Bu davranış, metal/çözelti ara yüzeyinde KA filmi oluşumu ile açıklanabilir. Bu durum, Helmholtz çift katman modeliyle uyumludur (Gerengi vd., 2016; Qiang vd., 2018).



Şekil 4.60. Cu elektrotun 100 ppm (●/I), 250 ppm (●/II), 500 ppm (●/III), 750 ppm (●/IV), 1000 ppm (●/V) KA inhibitör içeren ve inhibitörsüz (●) %3,5 NaCl çözeltilerine 1 saat daldırıldıktan sonra elde edilen Nyquist (a), Bode ($\log f - \theta$ (b) ve $\log f - \log Z$ (c)) eğrileri



Şekil 4.61. Cu/NaCl çözelti (a) ve Cu/KA(inhibitör)/NaCl çözelti (b) ara yüzeyleri için önerilen elektriksel eşdeğer devre diyagramları

Tablo 4.23. Cu elektrotun farklı derişimlerde KA inhibitörü içeren ve içermeyen %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat daldırma sonunda elde edilen EIS verilerinden hesaplanan fitting parametreleri

	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	$\frac{CPE_{dl}}{Y^o (10^{-6}/s^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2})}$ n_{dl}	R_f ($\Omega \text{ cm}^2$)	$\frac{CPE_f}{Y^o (10^{-6}/s^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2})}$ n_f	$\eta \text{ (%)}$	χ^2		
Cu (inhibitörsüz)	3,31	2425,2	0,73	350	12615	0,54		
100 ppm	420,2	102,7	0,83	8663	424,4	0,72	96,1	0,021
250 ppm	274	49,4	0,88	9400	598,7	0,65	96,4	0,029
500 ppm	520	75,9	0,82	12385	858	0,66	97,3	0,033
750 ppm	196,3	174,4	0,78	9059	1262,5	0,63	96,2	0,023
1000 ppm	329,8	218,3	0,75	8681	1634,3	0,64	96,1	0,021

LPR tekniğinden elde edilen R_p ve bu veriler yardımı ile hesaplanan $\% \eta$ değerleri eşitlik (4.5) kullanılarak hesaplanmış ve elde edilen veriler Tablo 4.24'te verilmiştir.

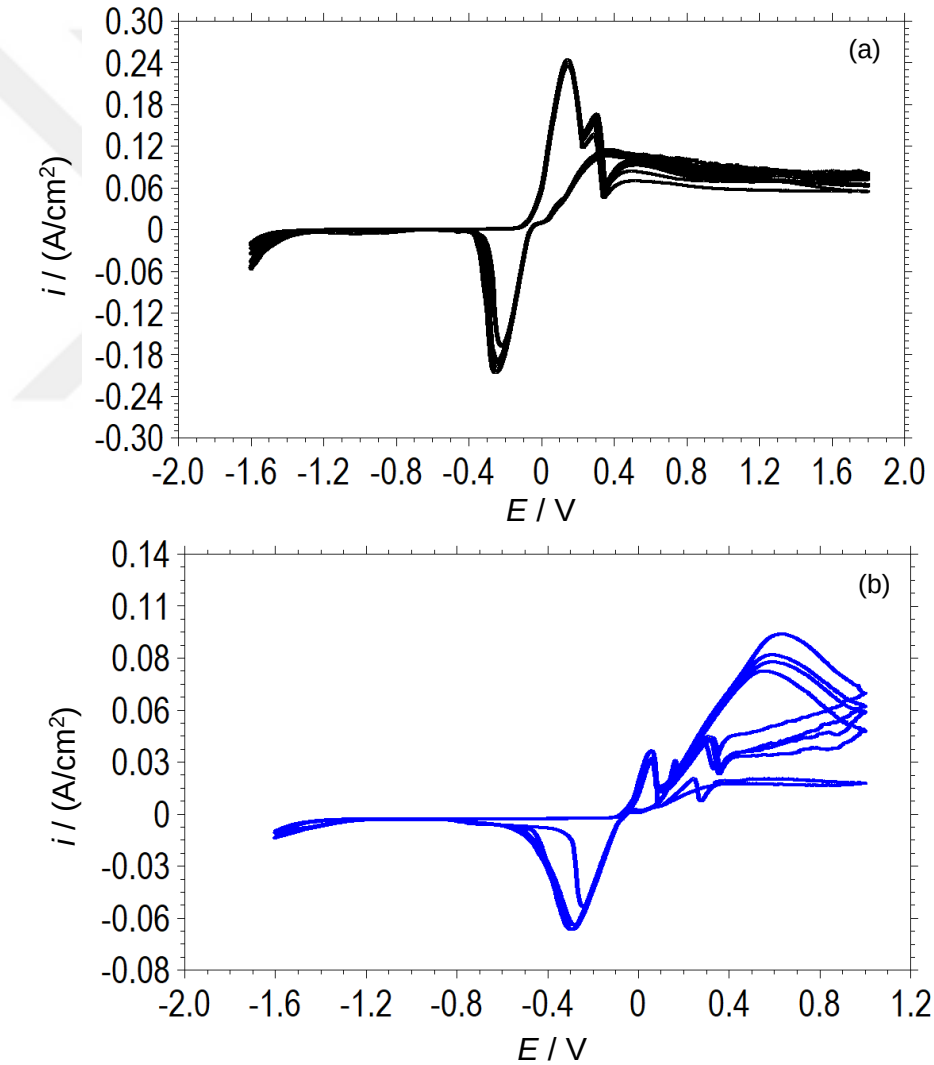
Tablo 4.24. Cu elektrotun farklı derişimlerde KA inhibitörü içeren ve içermeyen %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat daldırma sonrasında LPR tekniğinden belirlenen R_p ve $\eta (\%)$ değerleri

C (ppm)	$R_p (\Omega \text{ cm}^2)$	$\eta (\%)$
Cu (inhibitörsüz)	188	-
100	2715	93,1
250	4164	95,5
500	4972	96,2
750	2931	93,6
1000	2830	93,4

Tablo 4.24'te gösterilen veriler incelendiğinde, korozif ortama KA eklenmesi ile direncin oldukça arttığı görülmektedir. Bu artış, KA derişiminin artması ile artmakta ve 500 ppm

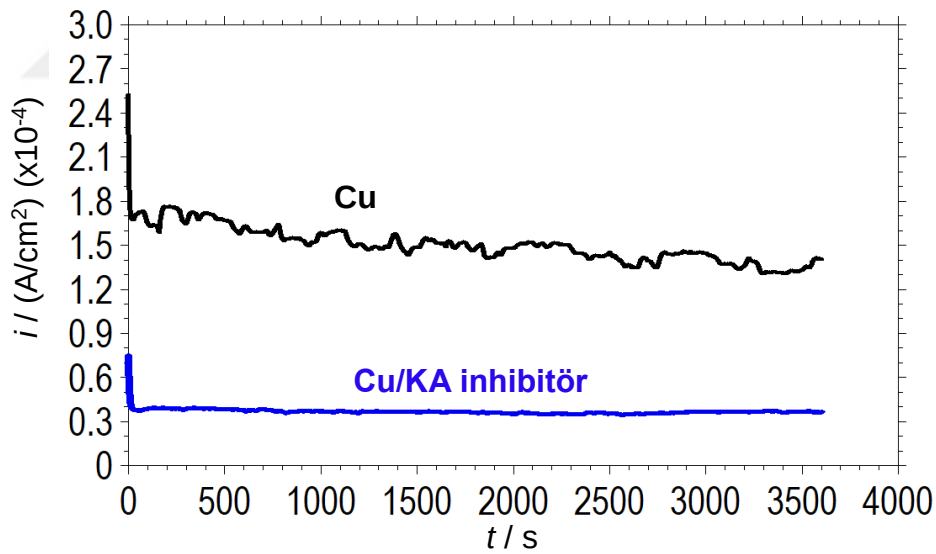
KA derişimde en yüksek olmaktadır. Bu sonuçlar, önceki bölümlerde açıklandığı gibi daha fazla KA molekülünün metal yüzeyine adsorplanmasından kaynaklanmaktadır. Daha yüksek derişimlerde moleküllerin yüzeydeki düzenlenmesi veya olası film kusurlarından dolayı korozyon direnci bir miktar azalmıştır.

Elektrokimyasal ölçümler, Cu elektrotun %3,5 NaCl çözeltisindeki korozyonunu en iyi inhibe eden KA derişiminin 500 ppm olduğunu göstermiştir. Cu yüzeyinde oluşan inhibitör filmin korozif ortamda gösterdiği kararlılık bu derişimde, CV ve CA teknikleri kullanılarak incelenmiştir.



Şekil 4.62. Cu elektrotun inhibitörsüz (a) ve 500 ppm KA inhibitörü içeren (b) %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat daldırma sonrasında elde edilen CV eğrileri

Cu elektrotun inhibitörsüz ve 500 ppm KA içeren %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saatlik daldırma sonrası elde edilen CA eğrileri Şekil 4.62’de sunulmuştur. İnhibitörsüz ortamdaki davranış daha önce detaylı şekilde tartışıldığından tekrarına gerek duyulmamış ve burada ayrıca yer verilmemiştir. NaCl çözeltisine KA eklenmesiyle hem anodik hem de katodik akım yoğunluklarının önemli ölçüde azaldığı gözlemlenmektedir. Ancak, döngü sayısının artmasıyla birlikte metal çözünmesine karşılık gelen akım yoğunluğunda bir artış meydana gelmiştir. Bu gözlem, inhibitör filminin elektrokimyasal kararlılığının görece düşük olduğunu göstermektedir. Bu durum, potansiyel tarama esnasında yüzeydeki KA moleküllerinin yükseltgenme veya indirgenmeye uğrama olasılıklarından da kaynaklanabilir. Ancak bu mekanizmanın tam olarak anlaşılabilmesi için ileri seviye yüzey analizlerine ihtiyaç duyulmakta olup, bu çalışma kapsamında değerlendirilmeyecektir. Buna rağmen, inhibitör filmi inhibitörsüz ortamla karşılaştırıldığında hem Cu yüzeyindeki anodik çözünme reaksiyonunu hem de çözeltideki çözünmüş O_2 ’nin katodik indirgenme reaksiyonunu büyük ölçüde yavaşlatmakta ve Cu yüzeyini Cl^- ve O_2 gibi korozyon iyonlarının saldırılarına karşı etkili biçimde korumaktadır (Liao et al., 2011; Zang et al., 2012).



Şekil 4.63. İnhibitörsüz ve 500 ppm KA inhibitör derişimli %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat bekleme süresinden sonra elde edilen Cu elektrotlara ait CA eğrileri

İnhibitör filminin zamana karşı kararlılığı, ayrıca CA (kronoamperometri) tekniği ile de incelenmiştir. Elde edilen eğriler, Şekil 4.63’te grafiksel olarak sunulmuştur. İnhibitörsüz ortamda elde edilen veriler daha önce ayrıntılı şekilde değerlendirildiğinden, tekrarları önlemek amacıyla bu bölümde yeniden verilmemiştir. Eğrilerden açıkça görüldüğü üzere,

korozif ortama 500 ppm KA eklenmesiyle hem akım yoğunluğu hem de akımda gözlenen dalgalanmalar önemli ölçüde azalmıştır. CV tekniğinde gözlenenin aksine, burada elde edilen sonuçlar inhibitör filminin zamanla oldukça kararlı olduğunu ortaya koymaktadır. Bu durum, CV tekniğinde gözlenen göreceli performans düşüklüğünün, uygulanan potansiyodinamik yöntemin doğasından kaynaklandığını göstermektedir.

4.4. Korozyon İnhibisyon Etkilerinin Karşılaştırılması

Çalışmada hazırlanan SAM filmler ve bu filmlerin hazırlanmasında kullanılan ilaçların inhibitör olarak kullanılmaları durumunda elde edilen korozyon inhibisyon etkinlikleri aşağıda tablo karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Tablo 4.25. Cu elektrotun farklı koşullarda %3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen η (%) değerleri

	En Uygun Derişim	En Yüksek η (%)
PC-SAM	250 ppm	94,7
PC İnhibitör	1000 ppm	97,7
AS-SAM	250 ppm	94,9
AS İnhibitör	750 ppm	98,5
KA-SAM	250 ppm	95,7
KA İnhibitör	500 ppm	97,3

Bu bölümde, parasetamol, aspirin ve ko-amoksiklav ilaçları kullanılarak hazırlanan SAM filmleri ile bu ilaçların korozif ortama inhibitör olarak eklenmesi durumundaki korozyon inhibisyon performansları karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, hem optimal derişim hem de maksimum inhibisyon verimliliği (η) açısından belirgin farklılıklar göstermektedir. SAM filmleri, aynı maddelerin inhibitör olarak kullanıldığı durumlara kıyasla daha düşük derişimlerde (250 ppm) maksimum etkinliğe ulaşabilmiştir.

- PC-SAM filmi, PC inhibitörüne göre 4 kat daha düşük derişimde (250 ppm vs. 1000 ppm) benzer bir inhibisyon etkinliği (~ 95) göstermiştir.
- AS-SAM filmi, AS inhibitörüne kıyasla 3 kat daha düşük derişimde (250 ppm vs. 750 ppm) etkili olmuştur.

- KA-SAM ise KA inhibitörüne göre 2 kat daha düşük derişimde (250 ppm vs. 500 ppm) benzer performans sergilemiştir.
- Genel olarak, çalışılan derişim aralığında inhibitör olarak doğrudan çözeltiye eklenen ilaçlar daha yüksek inhibisyon etkinliği göstermiştir. Ancak her iki uygulamada da inhibisyon etkinliği %95'in üzerinde olup, bu değerler pratik uygulamalar açısından oldukça yeterlidir.
- İnhibitör uygulamalarında gözlenen görece yüksek performans, korozif ortamda inhibitörün sürekli mevcut olması ve korozif atak sonrası deforme olan filmin kendiliğinden yeniden oluşma olasılığı ile ilişkilendirilmektedir.
- Farklı ilaçlarda gözlenen performans farkları, ilaçların kimyasal bileşimi ile içerdiği etken ve yardımcı maddelerin yapısal özelliklerinden kaynaklanmaktadır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışma ile literatürde ilk kez, parasetamol ve aspirin etkin maddelerini içeren iki analjezik ilaç ile amoksisilin-klavulanik asit kombinasyonu (ko-amoksiklav) içeren bir antibiyotik ilaç kullanılarak Cu yüzeyinde SAM filmleri hazırlanmıştır. Aynı ilaçlar, çalışma kapsamında yalnızca SAM filmi oluşturmak amacıyla değil, aynı zamanda inhibitör olarak da değerlendirilmiştir. Hazırlanan SAM filmler ile inhibitörlü ortamlarda Cu yüzeyinde oluşan filmler, SEM, AFM, EDX ve temas açısı ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Cu'nun korozyona karşı korunma performansı ise potansiyodinamik polarizasyon, EIS ve LPR teknikleriyle %3,5 NaCl çözeltisinde değerlendirilmiştir.

Çalışmanın temel bulguları aşağıda özetlenmiştir:

- Yüzey karakterizasyon sonuçları, Cu yüzeyinde kompakt, iyi organize olmuş ve güçlü şekilde yapışmış PC-SAM, AS-SAM ve KA-SAM filmlerinin başarıyla oluştuğunu göstermiştir. Aynı ilaçların koroziv ortamda inhibitör olarak kullanılması durumunda da, Cu yüzeyine adsorbe olarak koruyucu film oluşturdukları doğrulanmıştır.
- Filmlerin kalitesi ve korozyon koruma etkinliği, film oluşumu sırasında kullanılan ilaç derişimine doğrudan bağlıdır. Tüm ilaçlar için 250 ppm derişiminde hazırlanan SAM filmlerinde en yüksek performans elde edilmiştir.
- İlaçların inhibitör olarak kullanıldığı deneylerde ise optimum inhibisyon performansı; PC için 1000 ppm, AS için 750 ppm ve KA için 500 ppm derişimlerinde gözlemlenmiştir.
- Korozyon testleri, hem SAM kaplamalarında hem de inhibitörlü çözeltilerde hazırlanan tüm elektrotların %3,5 NaCl ortamında anlamlı inhibisyon sağladığını ortaya koymuştur.

- Film oluşum mekanizmasının detayları ile ilaç moleküllerinde yer alan fonksiyonel grupların ve spesifik moleküler etkileşimlerin katkısı üzerine ileri düzeyde araştırmalar yapılması önerilmektedir.

Elde edilen bulgular, parasetamol, aspirin ve ko-amoksiklav gibi ilaçlarla bakır yüzeyinde oluşturulan SAM filmlerinin, Cu'nun korozyon hızını önemli ölçüde azalttığını göstermiştir. Aynı ilaçlar inhibitör olarak doğrudan ortama eklendiğinde de benzer şekilde yüksek inhibisyon etkinliği sağlamıştır.

Bu kapsamda, kullanılmayan veya son kullanma tarihi geçmiş ilaçların SAM filmi hazırlanmasında ve korozyon koruma uygulamalarında değerlendirilmesi mümkündür. Böylece, ilaçların çevresel, sağlık ve ekonomik etkilerini en aza indirmeyi hedefleyen yenilikçi bir strateji sunulmuştur.

KAYNAKLAR

Abdel Hameed, R. S., Obeidat, S., Qureshi, M. T., Al-Mhyawi, S.R., Aljuhani, E. H. and Abdallah, M. (2022). Silver nanoparticles – Expired medicinal drugs waste accumulated at hail city for the local manufacturing of green corrosion inhibitor system for steel in acidic environment. *Journal of Materials Research and Technology*, 21, 2743-2756.

Almashhadani, H. A., Alshujery, M. K., Khalil, M., Kadhem, M. M. and Khadom, A. A. (2021). Corrosion inhibition behavior of expired diclofenac Sodium drug for Al 6061 alloy in aqueous media: Electrochemical, morphological, and theoretical investigations. *Journal of Molecular Liquids*, 343, 117656.

Ang, K. L., Saw, E. T., He, W., Dong, X. and Ramakrishna, S. (2021). Sustainability framework for pharmaceutical manufacturing (PM): A review of research landscape and implementation barriers for circular economy transition. *Journal of Cleaner Production*, 280, 124264.

Arjmand, F. and Adriaens, A. (2012). Influence of pH and chloride concentration on the corrosion behavior of unalloyed copper in NaCl solution: a comparative study between the micro and macro scales. *Materials*, 5(12), 2439-2464.

Arke, M., Massoud, M. A., Mourad, Y. F., Jaffa, M. A. and Habib, R.R. (2025). Environmental and Health Consequences of Pharmaceutical Disposal Methods: A Scoping Review. *Environmental Management*, 75, 1388–1400.

Arslan, K. ve Akçadoğan, A. (2014). Mikrobiyolojik korozyon ve hasar mekanizmaları. Metalurji, *TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası Yayınları* 169.

Aus der Beek, T., Weber, F. A., Bergmann, A., Hickmann, S., Ebert, I., Hein, A. and Küster, A. (2016). Pharmaceuticals in the environment—Global occurrences and perspectives. *Environmental toxicology and chemistry*, 35(4), 823-835.

Azapagic, A. (2004). Developing a framework for sustainable development indicators for the mining and minerals industry. *Journal of Cleaner Production*, 12(6), 639-662.

Bard, A. J., Faulkner, L. R., and White, H. S. (2022). *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons.

Bejandi, M. S., Behroozi, M. H., Khalili, M. R., Sharifi, R., Javidparvar, A. A. and Oguzie, E. (2024). Pharmaceuticals for materials protection: Experimental and computational studies of expired closantel drug (C₂₂H₁₄Cl₂I₂N₂O₂) as a potent corrosion inhibitor. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 131, 662-675.

Belghiti, M. E., Tighadouini, S., Karzazi, Y., Dafali, A., Hammouti, B., Radi, S. and Solmaz, R. (2016). New hydrazine derivatives as corrosion inhibitors for mild steel protection in phosphoric acid medium. Part A: Experimental study. *J. Mater. Environ. Sci.* 7(1), 337-346.

Bennerhag, C., Grandin, L., Hjältner-Holdar, E., Stilborg, O. and Söderholm, K. (2021). Hunter-gatherer metallurgy in the Early Iron Age of Northern Fennoscandia. *Antiquity*, 95(384), 1511–1526.

Berradja, A. (2019). Electrochemical Techniques for Corrosion and Tribocorrosion Monitoring: Methods for the Assessment of Corrosion Rates. *IntechOpen*.

Bhawsar, J., Jani, M. and Jain, P. (2024). Evaluating the corrosion inhibition potential of expired ivermectin drug on mild steel: A comprehensive multi-method investigation. *Corrosion Communications*, (basimda)

Boateng, A., Arthur, E. K., Gikunoo, E. and Afriyie, E. (2025). Corrosion inhibition efficiency of expired antimalarial drugs on stainless steels in acidic and basic media. *Results in Surfaces and Interfaces*, 18, 100414.

Boylu, S. and Solmaz, R., (2025). A novel strategy for drug recycling: Fabrication and characterization of paracetamol-derived self-assembled monolayer films on copper for enhanced corrosion protection. *Journal of Molecular Liquids*, 430, 127751.

Brock, W. H. (1993). *The Norton History of Chemistry*. New York W. W. Norton & Company.

Bryan, C. P. (2021). *The Papyrus Ebers: Ancient Egyptian Medicine*. Martino Fine Books, 2021 Reprint of the 1930 Edition. Martino Fine Books.

Carbonell, L., Whelan, C. M., Kinsella, M. and Maex, K. (2004). A thermal stability study of alkane and aromatic thiolate self-assembled monolayers on copper surfaces. *Superlattices and microstructures*, 36(1-3), 149-160.

Carlier, M., Noë, M., De Waele, J. J., Stove, V., Verstraete, A. G., Lipman, J. and Roberts, J. A. (2013). Population pharmacokinetics and dosing simulations of amoxicillin/clavulanic acid in critically ill patients. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 68(11), 2600-2608.

Chartier, Y. (Ed.). (2014). *Safe management of wastes from health-care activities*. World Health Organization.

Chen, S., Zhang, H., Qiang, Y., Tan, B., Wu, Y. and Chen, S. (2023). Self-assembled monolayers of Ginkgo biloba exocarp extract for corrosion protection of copper. *Journal of Molecular Liquids*, 382, 121941.

Chen, T., Gan, H., Chen, Z., Chen, M. and Fu, C. (2021). Eco-friendly approach to corrosion inhibition of AA5083 aluminum alloy in HCl solution by the expired Vitamin B1 drugs. *Journal of Molecular Structure*, 1244, 130881.

Chen, W., Hong, S., Xiang, B., Luo, H., Li, M. and Li, N. (2013). Corrosion inhibition of copper in hydrochloric acid by coverage with trithiocyanuric acid self-assembled monolayers. *Corrosion Engineering Science and Technology* 48(2), 98-107.

Chiniforoush, E. A., Gholizadeh, T., Jandaghi, M. R., Moverare, J. and Gür, C. H. (2025). Impact of active to inert shielding gas transition on the corrosion behavior of wire arc additively manufactured duplex stainless steel. *Materials & Design*, 253, 113907.

Conato, M. T. and Jacobson, A. J. (2013). Control of nucleation and crystal growth kinetics of MOF-5 on functionalized gold surfaces. *Microporous and mesoporous materials*, 175, 107-115.

Copper Development Association. (2023). *Copper in Electrical Applications*. <https://www.copper.org>

CRC. (2022). *Handbook of Chemistry and Physics, 103rd Edition*. CRC Press.

Craddock, P. T. (1995). *Early metal mining and production (Vol. 363)*. Edinburgh, Edinburgh University Press.

Cui, S., Zhai, H., Feng, Z., Li, X., Li, W., Fan, X. and Xiong, D. (2025). Long-term corrosion behaviors and wear behavior of Fe-based amorphous coatings in different humidity environments. *Corrosion Communications*, (basımda).

Davis, J. R. (Ed.). (2001). *Copper and copper alloys*. ASM international.

Debus, A. G. (1977). *The Chemical Philosophy: Paracelsian Science and Medicine in the Sixteenth and Seventeenth Centuries*. New York, Science History Publications.

DiMasi, J. A., Grabowski, H. G. and Hansen, R. W. (2016). Innovation in the pharmaceutical industry: New estimates of R&D costs. *Journal of Health Economics*, 47, 20-33.

Dong, K., Song, Y. and Han, E. H. (2025). Study on the Galvanic Corrosion of Ti-Al Joints with Different Bolting Assembly Methods. *Electrochimica Acta*, 528, 146280.

Dudu, T. E., Alpaslan, D., Saliyeva, K., and Borkoyev, B. (2025). Highly efficient removal of paracetamol from wastewater using novel crosslinked okra-based metal composite sorbents. *Materials Today Communications*, 45, 112313.

Dursun, Y. A., and Solmaz, R. (2024). Fabrication of Bingöl pollen self-assembled monolayer films on copper as a novel cathode for electrochemical hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 52, 1280-1290.

Edeleanu, C. (1960). Corrosion control by anodic protection. *Platinum Metals Review*, 4(3), 86-91.

Elshkaki, A., Graedel, T. E., Ciacci, L. and Reck, B. K. (2016). Copper demand, supply, and associated energy use to 2050. *Global Environmental Change*, 39, 305-315.

Erbil, M. (1987). Alternatif Akım (A.C.) İmpedansı Yöntemiyle Korozyon Hızı Belirlenmesi, *Doğa, TU Kim.D.C.*, 11(3), 100–111.

Erbil, M. (1985). *Korozyon 1*, Ankara, Segem.

Erbil, M. (2012). *Korozyon İlkeler ve Önlemler*. Ankara, Korozyon Derneği.

Erişen, M. A. and Ardiç, M. (2024). Content and cost of waste pharmaceuticals collected by pharmacies for disposal. *Expert Review of Pharmacoeconomics & Outcomes Research*, 25(3), 407–414.

European Commission. (2025). *Legal framework governing medicinal products for human use in the EU*. Alındığı URL: https://health.ec.europa.eu/medicinal-products/legal-framework-governing-medicinal-products-human-use-eu_en.

ETKB. (2025). *Tabii Kaynaklar, Bakır*. T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı. Alındığı URL: <https://enerji.gov.tr/bilgimerkezi-tabii-kaynaklar-bakir>.

Extrand, C. and Moon, S. (2010). Contact angles of liquid drops on super hydrophobic surfaces: understanding the role of flattening of drops by gravity. *Langmuir*, 26(22), 17090-17099.

Felisardo, R. J., Luque, A. M., Silva, Q. S., Soares, C. M., Fricks, A. T., Lima, A. S. and Cavalcanti, E. B. (2020). Biosensor of horseradish peroxidase immobilized onto self-assembled monolayers: Optimization of the deposition enzyme concentration. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 879, 114784.

Feng, L., Zheng, S., Zhu, H., Ma, X. and Hu, Z. (2023). Detection of corrosion inhibition by dithiane self-assembled monolayers (SAMs) on copper. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 142, 104610.

Finlay, J., Miller, L. and Poupard, J. A. (2003). A review of the antimicrobial activity of clavulanate. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 52(1), 18-23.

Fouda, A.S., Rashwan, S.M., Kamel, M. and Badawy, A.A. (2016). Unused Meropenem Drug as Corrosion Inhibitor for Copper in Acidic Medium; Experimental and Theoretical Studies. *International Journal of Electrochemical Science*, 11(11), 9745-9761.

Freo, U., Ruocco, C., Valerio, A., Scagnol, I. and Nisoli, E. (2021). Paracetamol: A Review of Guideline Recommendations. *Journal of Clinical Medicine*, 10(3420).

Gebreeyessus, G. D. (2019). Status of hybrid membrane–ion-exchange systems for desalination: a comprehensive review. *Applied Water Science*, 9(5), 135.

Gerengi, H., Mielniczek, M., Gece, G. and Solomon, M. M. (2016). Experimental and quantum chemical evaluation of 8-hydroxyquinoline as a corrosion inhibitor for copper in 0.1 M HCl. *Industrial and Amp; Engineering Chemistry Research*, 55(36), 9614-9624.

Ghorbanizamani, F., Celik, E. G., Moulahoum, H. and Timur, S. (2024). *Chapter 1 - Self-assembled monolayer–based nanoscaled surfaces. Biophysics At the Nanoscale Applications of Functional Materials* (1-25). Academic Press.

Glöser, S., Soulier, M. and Tercero Espinoza, L. A. (2013). Dynamic analysis of global copper flows. Global stocks, postconsumer material flows, recycling indicators, and uncertainty evaluation. *Environmental Science & Technology*, 47(12), 6564-6572.

Gholamhosseinzadeh, M. R., Aghaie, H., Zandi, M. S. and Giahi, M. (2019). Rosuvastatin drug as a green and effective inhibitor for corrosion of mild steel in HCl and H₂SO₄ solutions. *Journal of Materials Research and Technology*, 8, 5314-5324.

Goswami, D. Y. (2004). *The CRC handbook of mechanical engineering*. CRC press.

Gök, G. ve Özel Gürbüz, O. (2024). Sızıntı Suyundaki Bazı Ağır Metallerin Mevsimsel Değişimi Ve Olası Çevresel Etkilerinin Araştırılması. *Mühendislik Bilimleri Ve Tasarım Dergisi*, 12(4), 707-716.

Graedel, T. E. (1987). Copper patinas formed in the atmosphere—II. A qualitative assessment of mechanisms. *Corrosion Science*, 27(7), 721-740.

Guo, T., Chen, Y., He, C., Liang, Z. and Zhao, Q. (2025). Effects of boriding and nitriding on the corrosion and erosion behavior of martensitic heat-resistant steels in the supercritical CO₂ at 600°C. *Corrosion Science*, 252, 112966.

Gürten, A.A. (2014). *Bakırın Korozyonuna Kendi Kendine Biriken 4-(2-Aminofeniltiyo)-5-(5-Merkapto Pentiltiyo) Ftalonitril Filminin İnhibisyon Etkisinin Belirlenmesi*. Tubitak KBAG 212T252.

Habashi, F. (2017). *History of Metallurgy*. Elsevier.

Han, P., Fan, J., Kong, L. and Zhang, B. (2023). Chapter 6 - Surface analysis for corrosion measurement. *Electrochemical and Analytical Techniques for Sustainable Corrosion Monitoring*. (91-102). Elsevier.

Hanna, N. (2024). *Safe Disposal of Unused Pharmaceuticals [Online] United Nations Environment Program*. Alındığı URL: <https://www.basel.int/Portals/4/download.aspx?d=UNEP-CHW-OEWG.14-PRESEN-SIDE.04A-02-Presentation.English.pdf>

Haruna, K., Saleh, T. A. and Quraishi, M. A. (2020). Expired metformin drug as green corrosion inhibitor for simulated oil/gas well acidizing environment. *Journal of Molecular Liquids*, 315, 113716.

Hauptmann, A. (Ed.). (2007). *The archaeometallurgy of copper: evidence from Faynan, Jordan*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.

Hays, G. F. (2025). Now is the Time. Aldığı URL: https://corrosion.org/Corrosion+Resources/Publications/_/nowisthetime.pdf

Hinz, B., and Brune, K. (2012). Paracetamol and cyclooxygenase inhibition: is there a cause for concern?. *Annals of the rheumatic diseases*, 71(1), 20-25.

Hong, S., Candelone, J. P., Patterson, C. C. and Boutron, C. F. (1996). History of ancient copper smelting pollution during Roman and medieval times recorded in Greenland ice. *Science*, 272(5259), 246-249.

Hu, S., Chen, Z. and Guo, X. (2018). Inhibition effect of three-dimensional (3d) nanostructures on the corrosion resistance of 1-dodecanethiol self-assembled monolayer on copper in nacl solution. *Materials*, 11(7), 1225.

Huang, L., Liu, W., Shen, J. and Liao, Q. (2023). Study of antiviral drug Famciclovir as a corrosion inhibitor for carbon steel in hydrochloric acid medium. *Thin Solid Films*, 782, 140005.

Huttner, A., Bielicki, J., Clements, M.N., Frimodt-Møller, N., Muller, A.E., Paccaud, J.-P. and Mouton, J.W. (2020). Oral amoxicillin and amoxicillin–clavulanic acid: properties, indications and usage. *Clinical Microbiology and Infection*, 26(7), 871-879.

IEA. (2021). *The Role of Critical Minerals in Clean Energy Transitions*. International Energy Agency. Alındığı URL: <https://www.iea.org/reports/the-role-of-critical-minerals-in-clean-energy-transitions>

IEA. (2022). *Global EV Outlook 2022*. International Energy Agency

IQVIA. (2024). *Türkiye İlaç Sektörü Raporu 2024*. IQVIA. Alındığı URL: https://www.aifd.org.tr/wp-content/uploads/2024/10/IQVIA_Turkiye-ilac-Sektoru-Raporu-2024.pdf

Itoh, M., Nishihara, H. and Aramaki, K. (1995). The protection ability of 11-mercaptop-1-undecanol self-assembled monolayer modified with alkyltrichlorosilanes against corrosion of copper. *Journal of the Electrochemical Society*, 142(6), 1839-1846.

İEİS. (2023). *2023 Türkiye İlaç Sektörü (Rapor)*, İlaç Endüstrisi İşverenler Sendikası. Alındığı URL: <https://www.ieis.org.tr/tr/turkiye-ilac-sektoru-raporu>.

Jaseem, M., Kumar, P., and John, R. M. (2017). An overview of waste management in pharmaceutical industry. *The Pharma Innovation*, 6(3, Part C), 158.

Jaiswal, M., Saxena, A. and Kaur, J. (2024). Application of expired Febuxostat drug as an effective corrosion inhibitor for steel in acidic medium: Experimental and theoretical studies. *Chemical Data Collections*, 52, 101149.

Jayaweera, C. D., Hitsov, I., del Pozo, D. F., De Ketelaere, E., Depover, T., Müller, S. I., ... and Nopens, I. (2025). Hybrid model development emulating linear polarization resistance method towards optimizing dosages of corrosion inhibitors. *Electrochimica Acta*, 525, 146116.

Jiang, Y., Ryu, G. H., Joo, S. H., Chen, X., Lee, S. H., Chen, X., ...and Ruoff, R. S. (2017). Porous two-dimensional monolayer metal–organic framework material and its use for the size-selective separation of nanoparticles. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9(33), 28107-28116.

Ju, F., Beck, K., Yin, X., Maccagnan, A., McArdell, C. S., Singer, H. P., ... and Bürgmann, H. (2019). Wastewater treatment plant resistomes are shaped by bacterial composition, genetic exchange, and upregulated expression in the effluent microbiomes. *The ISME journal*, 13(2), 346-360.

Kadhim, A., Al-Amiery, A. A., Alazawi, R., Al-Ghezi, M. K. S. and Abass, R. H. (2021). Corrosion inhibitors. A review. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, 10(1), 54-67.

Kahkesh, H., Yeganeh, M. and Shahryari, Z. (2025). Algae-based corrosion inhibitors as innovative approaches to corrosion prevention: A review. *Algal Research*, 89, 104071.

Kamel, M. M., Abdou, S. N., Anwar, Z. M., Sherif, M. A. and Mostafa, N. Y. (2025). Reusing the expired Ceftazidime drug as an inhibiting agent for zinc metal corrosion in HCl medium. *RSC Advances*, 15, 8506-8522.

Kannan, M. B., Rahuma, M., Khakbaz, H. and Melchers, R. (2022). Antipsychotic drug waste: A potential corrosion inhibitor for mild steel in the oil and gas industry. *Waste Management*, 145, 38-47.

Kapitanović, A., Kokot, T. and Otmačić Ćurković, H. (2024). Bronze corrosion protection by bilayer systems: Self-assembled monolayers of phosphonic acid/waterborne acrylic coating. *Progress in Organic Coatings*, 186, 107984.

Kariuki, S. (2024). Global burden of antimicrobial resistance and forecasts to 2050. *The Lancet*, 404, 10459, 1172-1173.

Karthik, N. and Sethuraman, M. (2015). Assessment of the corrosion protection ability of cysteamine and hybrid sol-gel twin layers on copper in 1% NaCl. *RSC Advances*, 5(12), 8693-8705.

Khan, N. A., Khan, S. U., Ahmed, S., Farooqi, I. H., Yousefi, M., Mohammadi, A. A. and Changani, F. (2020). Recent trends in disposal and treatment technologies of emerging-pollutants-A critical review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 122, 115744.

Khan, A. H., Aziz, H. A., Khan, N. A., Hasan, M. A., Ahmed, S., Farooqi, I. H., ... and Mahtab, M. S. (2022). Impact, disease outbreak and the eco-hazards associated with pharmaceutical residues: a critical review. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 19, 677-688.

Khoshnaw, F. and Gubner, R. (Ed.). (2020). *Part II: Corrosion Topics. Corrosion Atlas Case Studies*. Elsevier.

Koch, G. (2017). *Cost of corrosion, Trends in oil and gas corrosion research and Technologies*. Elsevier, 3-30.

Kotabagi, S. D., Rajappa, S. K., Minagalavar, R. L., Rathod M. R., Suma, J.G. and Sajjan, A. M. (2025). Expired Lircetam drug as a corrosion inhibitor for low-carbon steel in 1 M

HCl: Experimental, theoretical, and quantum chemical insights. *Results in Surfaces and Interfaces*, 18, 100459.

Kozlica, D., Ekar, J., Kovač, J. and Milošev, I. (2021). Roles of chloride ions in the formation of corrosion protective films on copper. *Journal of the Electrochemical Society*, 168(3), 031504.

Kumar, N., Mittal, H., Alhassan, S. M. and Ray, S. S. (2018). Bionanocomposite hydrogel for the adsorption of dye and reusability of generated waste for the photodegradation of ciprofloxacin: a demonstration of the circularity concept for water purification. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(12), 17011-17025.

Küster, A. and Adler, N. (2014). Pharmaceuticals in the environment: scientific evidence of risks and its regulation. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 369(1656), 20130587.

Lasia, A. (2014). *Electrochemical impedance spectroscopy and its applications*. Springer.

Le, N. L. and Nunes, S. P. (2016). Materials and membrane technologies for water and energy sustainability. *Sustainable Materials and Technologies*, 7, 1-28.

Lenzen, M., Malik, A., Li, M., Fry, J., Weisz, H., Pichler, P. P., ... and Pencheon, D. (2020). The environmental footprint of health care: a global assessment. *The Lancet Planetary Health*, 4(7), e271-e279.

Li, F., Liu, Y. F., Wang, Z. L., Fan, H. Q. and Behnamian, Y. (2025). Defending against pitting corrosion: Insights from potentiostatic pulses on the corrosion behavior of 316 L stainless steel in a 3.5% NaCl solution. *Surface and Coatings Technology*, 504, 132046.

Li, J., Yin, Y., Meng, L., Qiao, H., Zhang, H., Cai, Y., ... and Wang, W. (2025). Green porous attapulgite containers enhance the corrosion protection of smart coating. *Progress in Organic Coatings*, 205, 109285.

Li, M., Liu, M., Qi, F., Lin, F. R., and Jen, A. K. Y. (2024). Self-assembled monolayers for interfacial engineering in solution-processed thin-film electronic devices: design, fabrication, and applications. *Chemical Reviews*, 124(5), 2138-2204.

Ligon, B. L. (2004). Penicillin: its discovery and early development. *Seminars in Pediatric Infectious Diseases*, 15(1), 52-57.

Lin, X., Wang, Y., Feng, J., Xu, Z., Tang, H., Fujifa, T., and Wei, Y. (2025). Localized corrosion behavior of pure zinc by SECM and EBSD. *Corrosion Communications*. (Basımda)

Liu, R., Han, X., Wang, F., Tan, B., Zhang, N., Li, W. and Zhang, S. (2024). Enhancing performance in copper corrosion inhibitors through molecular structural modifications: Mechanisms, design, and future pathways. *Journal of Molecular Liquids*, 394(123750).

Liu, Y., Wang, Z., Zhang, Z., Wang, Y., Cheng, J., Li, H., ... and Wu, Y. (2022). Investigation of 3-(phenylsulfinyl)indoles self-assembled monolayer for the inhibition of iron corrosion in acidic media. *Materials and Corrosion*, 73(9), 1490-1504.

LME. (2025). *London Metal Exchange Copper Price (Usd/Ton)*. London Metal Exchange Alındığı URL: <https://www.lme.com/Metals/Non-ferrous/LME-Copper#Overview> (29.04.2025)

Love, J. C., Estroff, L. A., Kriebel, J. K., Nuzzo, R. G. and Whitesides, G. M. (2005). Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology. *Chemical Reviews*, 105(4), 1103-1170.

Martinović, I., Zlatić, G., Pilić, Z., Šušić, L., Kowalska, O., Petrović, D., Falak, F. and Mišković, J., (2019). Self Assembled Monolayers of Alkanethiol as Inhibitors against Copper Corrosion in Synthetic Acid Rain. *International Journal of Electrochemical Science*, 14, 4206 – 4215.

Mehta, H., Kaur, G., Chaudhary, G. R., Prabhakar, N., Kaul, S. and Singhal, N. K. (2022). Evaluation of corrosion resistant, antimicrobial and cytocompatible behaviour of cobalt based metallosurfactants self-assembled monolayers on 316L stainless steel surface. *Surface and Coatings Technology*, 444, 128657.

Mert, M. E. and Doğru Mert, B. (2025). The corrosion inhibition performance of expired Beloc drug: theoretical and experimental study. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 39, 1–17.

Meyer, C., Stravs, M. A., and Hollender, J. (2024). How wastewater reflects human metabolism— suspect screening of pharmaceutical metabolites in wastewater influent. *Environmental Science & Technology*, 58(22), 9828-9839.

Michels, H. T., Noyce, J. O. and Keevil, C. W. (2009). Effects of temperature and humidity on the efficacy of methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* challenged antimicrobial materials containing silver and copper. *Letters in applied microbiology*, 49(2), 191-195.

Michael, O. S., Arakaseun, T. and Aduloju, O. E. (2024). Experimental evaluation of unprocessed-expired paracetamol drugs as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid. *Advances in Science and Technology*, 154, 49-56.

Milošev, I., Kokalj, A., Poberžnik, M., Carrière, C., Zimerl, D., Iskra, J., ... and Marcus, P. (2021). The effects of perfluoroalkyl and alkyl backbone chains, spacers, and anchor groups on the performance of organic compounds as corrosion inhibitors for aluminum investigated using an integrative experimental-modeling approach. *Journal of the Electrochemical Society*, 168(7), 071506.

Mo, S., Li L. J., Luo, H. Q. and Li, N. B. (2017). An example of green copper corrosion inhibitors derived from flavor and medicine: Vanillin and isoniazid. *Journal of Molecular Liquids*, 242, 822-830.

- Mobin, M. and Zehra, S. (2023). *Chapter 13 - Corrosion control by cathodic protection. Electrochemical and Analytical Techniques for Sustainable Corrosion Monitoring*, Elsevier, 265-279.
- Moermond, C. T. and de Rooy, M. (2022). The Dutch chain approach on pharmaceuticals in water: Stakeholders acting together to reduce the environmental impact of pharmaceuticals. *British Journal of Clinical Pharmacology*, 88(12), 5074-5082.
- Moermond, C. T., Puhlmann, N., Brown, A. R., Owen, S. F., Ryan, J., Snape, J., ... and Kümmerer, K. (2022). Greener pharmaceuticals for more sustainable healthcare. *Environmental Science & Technology Letters*, 9(9), 699-705.
- Moermond, C. T., Puhlmann, N., Pieters, L., Matharu, A., Boone, L., Dobbelaere, M., ... and De Smedt, D. (2025). Eco-pharma dilemma: Navigating environmental sustainability trade-offs within the lifecycle of pharmaceuticals—A comment. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 43, 101893.
- Montinari, M. R., Minelli, S. and De Caterina, R. (2019). The first 3500 years of aspirin history from its roots – A concise summary. *Vascular Pharmacology*, 113, 1-8.
- Naghavi, M., Vollset, S. E., Ikuta, K. S., Swetschinski, L. R., Gray, A. P., Wool E. E., ... and Murray C. J. L. (2024). Global burden of bacterial antimicrobial resistance 1990–2021: a systematic analysis with forecasts to 2050. *The Lancet*, 404, 10459, 1199 – 1226.
- Nakhaie, D. and Asselin, E. (2025). Corrosion Performance of 2205 Duplex Stainless Steel in Simulated Hydrometallurgical Processes: A Study of Uniform and Crevice Corrosion. *Corrosion Science*, 253, 112987.
- Narang, R., Vashishth, P., Bairagi, H., Shukla, S. K. and Mangla, B. (2023). Electrochemical and surface study of an antibiotic drug as sustainable corrosion inhibitor on mild steel in 0.5 M H₂SO₄. *Journal of Molecular Liquids*, 384(122277).
- Newman, R.C. (2010). 2.05 - *Dealloying*, *Shreir's Corrosion*. Elsevier, 801-809.
- Nunn, J. F. (2002). *Ancient Egyptian Medicine*. University of Oklahoma Press: Norman.
- Nutton, V. (2024). *Ancient Medicine*. New York, Routledge.
- Nguyen, T. M. H., Le, N. D., Bui, V. H., Vu, C. T., Hoang, T. T. H., Phung, T. X. B., ... and Le, T. P. Q. (2024). Spatial distribution and ecological risk of pharmaceutical residues in the Day River, Vietnam. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1-21.
- Norman, L. and Badia, A. (2007). Electrochemical surface plasmon resonance investigation of dodecyl sulfate adsorption to electroactive self-assembled monolayers via ion-pairing interactions. *Langmuir*, 23(20), 10198-10208.
- Northey, S., Haque, N. and Mudd, G. (2013). Using sustainability reporting to assess the environmental footprint of copper mining. *Journal of Cleaner Production*, 40, 118-128.

Nuzzo, R. G., and Allara, D. L. (1983). Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 105(13), 4481-4483.

Olsson, C. A. (2018). *Wet corrosion of stainless steels and other chromium-bearing alloys*. Elsevier, 535-542.

Orazem, M. E. and Tribollet, B. (2017). *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Wiley.

Oubahou, M., El aloua, A., Benzbiria, N., El Harrari, S., Takky, D., Naimi, Y., ... and Belghiti, M. E. (2024). Electrochemical, thermodynamic and computational investigation of the use of an expired drug as a sustainable corrosion inhibitor for copper in 0.5 M H₂SO₄. *Materials Chemistry and Physics*, 323, 129642.

Oulabbas, A., Abderrahmane, S., Salcı, A., Geçibesler, İ. H. and Solmaz, R. (2022). Adsorption and corrosion inhibition of cactus cladode extract and effect of ki addition on mild steel in 0.5 M H₂SO₄. *ChemistrySelect*, 7(19), e202200212.

Pathirana, M., Laleh, M., Somers, A., Hinton, B., Deacon, G. B., Junk, P. C. and Tan, M. Y. (2025). Exploring environmentally friendly localised corrosion inhibitors through local electrochemical measurements using multielectrode arrays. *Electrochimica Acta*, 528, 146307.

Pazda, M., Kumirska, J., Stepnowski, P. and Mulkiewicz, E. (2019). Antibiotic resistance genes identified in wastewater treatment plant systems—a review. *Science of the Total Environment*, 697, 134023.

Pedefferri, P. and Pedefferri, P. (2018). Cathodic and anodic protection. *Corrosion Science and Engineering*, 383-422.

Perez, N. (2024). *Electrochemical Corrosion. Materials Science: Theory and Engineering*. Springer, Cham.

Popov B. N. (2025a). *Chapter 2 - Thermodynamics in the Electrochemical Reactions of Corrosion. Corrosion Engineering (Second Edition)*. Elsevier.

Popov B. N. (2025b). *Chapter 15 - Cathodic Protection, Corrosion Engineering (Second Edition)*. Elsevier.

Popov B. N. (2025c). *Chapter 5 - Basics of Corrosion Measurements, Corrosion Engineering (Second Edition)*, Elsevier.

Przybyła, G. W., Szychowski, K. A. and Gmiński, J. (2021). Paracetamol – An old drug with new mechanisms of action. *Clinical and Experimental Pharmacology and Physiology*, 48, 3-19.

Qiang, Y., Fu, S., Zhang, S., Chen, S. and Zou, X. (2018). Designing and fabricating of single and double alkyl-chain indazole derivatives self-assembled monolayer for corrosion inhibition of copper. *Corrosion Science*, 140, 111-121.

Radetzki M. (2009). Seven thousand years in the service of humanity—the history of copper, the red metal. *Resources Policy*, 34(4), 176-184.

Radivojević, M., Rehren, T., Kuzmanović-Cvetković, J., Jovanović, M. and Northover, J. P. (2013). Tainted ores and the rise of tin bronzes in Eurasia, c. 6500 years ago. *Antiquity*, 87(338), 1030-1045.

Rashid, K. H. and Khadom, A. A. (2020). Sodium sulfite as an oxygen scavenger for the corrosion control of mild steel in petroleum refinery wastewater: optimization, mathematical modeling, surface morphology and reaction kinetics studies. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 129, 1027–1046.

Reading, C. and Cole, M. (1977). Clavulanic acid: a beta-lactamase-inhibiting beta-lactam from *Streptomyces clavuligerus*. *Antimicrobial agents and chemotherapy*, 11(5), 852-857.

Rehrl, A. L., Golovko, O., Ahrens, L. and Köhler, S. (2020). Spatial and seasonal trends of organic micropollutants in Sweden's most important drinking water reservoir. *Chemosphere*, 249, 126168.

Renuka, P. H., Rao, S., Rao, P., Shree, S. S. and Prashanth, G. K. (2024). Corrosion mitigation of mild steel in 1 M HCl acid using an expired drug: An experimental approach. *Inorganic Chemistry Communications*, 160, 111871.

Revie, R. W. and Uhlig, H. H. (2021). *Corrosion and Corrosion Control*. Wiley.

Riggs, O. (2012). *Anodic protection: theory and practice in the prevention of corrosion*. Springer Science & Business Media.

Richie, C. (2022). Environmental sustainability and the carbon emissions of pharmaceuticals. *Journal of Medical Ethics*, 48(5), 334-337.

Rinky, N. J., Islam, M. M., Hossen, J. and Islam, M. A. (2023). Comparative study of anti-ulcer drugs with benzimidazole ring as green corrosion inhibitors in acidic solution: Quantum chemical studies. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 7, 100385.

Roberts, B. W., Thornton, C. P. and Pigott, V. C. (2009). Development of metallurgy in Eurasia. *Antiquity*, 83(322), 1012–1022.

Roberge, P. R., and Eng, P. (2008). *Corrosion engineering Principles and Practice* (708). New York, NY, USA:: McGraw-Hill.

Rodríguez-Eugenio, N., McLaughlin, M. and Pennock, D. (2018). *Soil Pollution: a hidden reality*. FAO. Roma.

Ruiz, E. (2023). *Procuring for Greener Pharma*. Bruksel, Belçika:: HCWH Europe.

Saini, N., Kumar, R., Lgaz, H., Salghi, R., Chung, I., Kumar, S. and Lata, S. (2018). Minified dose of urispas drug as better corrosion constraint for soft steel in sulphuric acid solution. *Journal of Molecular Liquids*, 269, 371-380.

Salcı, A. and Solmaz, R. (2018). Fabrication of rhodanine self-assembled monolayer thin films on copper: Solvent optimization and corrosion inhibition studies. *Progress in Organic Coatings*, 125, 516-524.

Salcı, A. (2019). Bakır Yüzeyinde Kendi Kendine Biriken Tek Tabakalı Rodanin Filmlerin Oluşturulması ve Modifiye Edilmesi: Korozyon, Elektroliz ve Yakıt Pili Uygulamaları, Doktora Tezi, Bingöl Üniversitesi.

Sang, C., Qiu, J., Yuan, B., Zhang, K., Huang, N., Wang, Q., ... and Wang, C. (2025). Inhibition mechanism of self-assembled epoxy-silane/dithiol film on copper corrosion. *Journal of Materials Research and Technology*, 35, 1941-1949.

Santa, A. C., Tamayo, J. A., Correa, C. D., Gómez, M. A., Castaño, J. G. and Baena, L. M. (2022). Atmospheric corrosion maps as a tool for designing and maintaining building materials: A review. *Heliyon*, 8(9), 10438.

Sapkota, B., and Pariatamby, A. (2023). Pharmaceutical waste management system—Are the current techniques sustainable, eco-friendly and circular? A review. *Waste Management*, 168, 83-97.

Sarıkaya, Y. (2011). *Fizikokimya*. Ankara, Gazi Kitapevi.

Sarker, A. N., Haynes, R. D. and Robertson, M. (2025). A moving mesh method for pitting corrosion of heterogeneous materials. *Computers & Mathematics with Applications*, 191, 48-59.

Schlesinger, M. E., Sole, K. C., Davenport, W. G. and Flores, G. R. A. (2021). *Extractive metallurgy of copper*. Elsevier.

Schmitzhaus, T. E., Vega, M. R. O., Schroeder, R., Muller, I. L., Mattedi, S., Taryba, M., ... and de Fraga Malfatti, C. (2022). Localized corrosion behavior studies by SVET of 1010 steel in different concentrations of sodium chloride containing [m-2HEA][Ol] ionic liquid as corrosion inhibitor. *Electrochimica Acta*, 419, 140385.

Scott, D. A. and Schwab, R. (2019). *The Historical Development of Metallurgy. Metallography Archaeology and Art. Cultural Heritage Science*, Springer, Cham.

Sedik, A., Athmani, S., Saoudi, A., Ferkous, H., Ribouh, N., Lerari, D., ... and Benguerba, Y. (2022). Experimental and theoretical insights into copper corrosion inhibition by protonated amino-acids. *RSC Advances*, 12(36), 23718-23735.

SGK (2024). *Sosyal Güvenlik Kurumu Aylık Bülteni Sağlık İstatistikleri Aralık 2024*. T.C. Sosyal Güvenlik Kurumu. Alındığı URL: <https://www.sgk.gov.tr/Istatistik/Aylik/42919466-593f-4600-937d-1f95c9e252e6/>.

Shamsheera, K. O., Anupama, R. P., Jaseela, P. K. and Abraham, J. (2020). Development of self-assembled monolayer of stearic acid grafted chitosan on mild steel and inhibition of corrosion in hydrochloric acid. *Chemical Data Collections*, 28, 100402.

Sharma, S., Ganjoo, R., Assad, H., Kaya, S. and Kumar, A. (2023). *Chapter 7 - Surface characterization for corrosion monitoring, Electrochemical and Analytical Techniques for Sustainable Corrosion Monitoring*, (103-120). Elsevier.

Shouqing, X. and Liu, X. (2017). Preparation and anticorrosion of octadecyl trichlorosilane SAMs for copper surface. *International Journal of Analytical Chemistry*, 4975714, 1-5.

Sieiro, C., Areal-Hermida, L., Pichardo-Gallardo, Á., Almuiña-González, R., De Miguel, T., Sánchez, S., ... and Villa, T. G. (2020). A hundred years of bacteriophages: Can phages replace antibiotics in agriculture and aquaculture?. *Antibiotics*, 9(8), 493.

Sigerist, H. E. (1951). *A History of Medicine: Primitive and archaic medicine*. Oxford::Oxford University Press.

Siraisi, N. G. (1987). *Avicenna in Renaissance Italy: The Canon and Medical Teaching in Italian Universities after 1500*. Princeton, Princeton University Press.

Sipilä, K., Ferreirós, P., Ikäläinen, T., Mikkelsen, A., Betova, I. and Bojinov, M. (2024). Decomposition products of oxygen scavengers and their effect on corrosion of steam generator materials—I. Diethyl-hydroxylamine and carbonyldiurea. *Corrosion Science*, 240, 112476.

Šipová-Jungová, H., Jurgová, L., Hemmerová, E. and Homola, J. (2021). Interaction of Tris with DNA molecules and carboxylic groups on self-assembled monolayers of alkanethiols measured with surface plasmon resonance. *Applied Surface Science*, 546, 148984.

Solmaz, R., Salcı, A., Dursun, Y. A. and Kardaş, G. (2023). A comprehensive study on the adsorption, corrosion inhibition efficiency and stability of acriflavine on mild steel in 1 M HCl solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 674, 131908.

Solmaz, R., Dursun, Y. A., Şahin, E. A., Geçibesler, İ. H., Doğrubaş, M., Tunç, M., ... and Kardaş, G. (2024a). Bingöl propolis self-assembled monolayer films: preparation, characterization and application as corrosion inhibitors for copper protection in nacl environment. *Materials Chemistry and Physics*, 315, 128956.

Solmaz, R., Salcı, A., Doğrubaş, M., Dursun, Y. A., Kaya, S., Berisha, A., ...and Kardaş, G. (2024b). Comprehensive experimental and theoretical study on the adsorption and corrosion inhibition efficiency of pyronin B for mild steel protection in hcl solution. *The Journal of Physical Chemistry C*, 128(51), 21809-21825.

Solmaz, R. (2016). Bakır Yüzeyinde B2 Vitamininin Kendi Kendine Biriken Tek Tabakalı Filminin Oluşturulması ve Bakırın Korozyonuna İnhibisyon Etkisinin İncelenmesi TUBİTAK 215M021.

Solmaz, R. (2018). Rodanın türevi bileşiklerin bakırın yüzeyinde kendi kendine biriken tek tabakalı filmlerin oluşturulması ve karakterizasyonu: Korozyon inhibisyon uygulamaları TUBİTAK 115M613.

Srisombat, L., Jamison, A. C., and Lee, T. R. (2011). Stability: A key issue for self-assembled monolayers on gold as thin-film coatings and nanoparticle protectants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 390(1-3), 1-19.

Stern, M. and Geary, A. L. (1957). Electrochemical Polarization I: A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves. *Journal of the Electrochemical Society*, 104(1), 56-63.

Sun, Z., Zhu, S., Dong, W., Ding, H., Bai, Y., Luo, Y., ... and Di, P. (2021). Geometric influence of hard phase on corrosion performance between wc-reinforced coatings prepared by high-velocity oxygen-fuel spray and electric contact strengthening. *Coatings*, 11(6), 694.

Sutherland, R., Croydon, E. A. P. and Rolinson, G. N. (1972). Amoxycillin: a new semi-synthetic penicillin. *Br Med J*, 3(5817), 13-16.

Şahin, E. A., Dursun, Y. A., Geçibesler, İ. H. and Solmaz, R. (2024). Adsorption and corrosion inhibition ability of avocado seed (*persea americana*) extract for copper corrosion in 0.5 m H₂SO₄ solution. *Inorganic Chemistry Communications*, 167, 112751.

Tamm, L., Thuerig, B., Apostolov, S., Blogg, H., Borgo, E., Corneo, P. E., ... and Herforth-Rahmé, J. (2022). Use of Copper-Based Fungicides in Organic Agriculture in Twelve European Countries. *Agronomy*, 12(3), 673.

Tasić, Ž. Z., Mihajlović, M. B., Radovanović, M. B., Simonović, A. T. and Antonijević, M. M. (2021). Experimental and theoretical studies of paracetamol as a copper corrosion inhibitor. *Journal of Molecular Liquids*, 327,(114817).

Telegdi, J. (2020). Formation of self-assembled anticorrosion films on different metals. *Materials*, 13(22), 5089.

The Copper Development Association (2022). *Copper in Architecture Design Handbook*. CDA. <https://www.copper.org/>

Thornber, K., Adshead, F., Balayannis, A., Brazier, R., Brown, R., Comber, S., ... and Tyler, C. (2022). First, do no harm: time for a systems approach to address the problem of health-care-derived pharmaceutical pollution. *The Lancet Planetary Health*, 6(12), e935-e937.

Tian, H., Cheng, Y. F., Li, W. and Hou, B. (2015). Triazolyl-acylhydrazone derivatives as novel inhibitors for copper corrosion in chloride solutions. *Corrosion Science*, 100, 341-352.

TİSD (2024). *Türkiye İlaç Pazarı Verileri*. Türkiye İlaç Sanayi Derneği. Alındığı URL: <https://www.tisd.org.tr/sektorelBilgilerDiger.aspx>.

Toghan, A., Alduaij, O. K., Alqarni, N., Masoud, E. M., Alhussain, H., Mostafa, A. M., Farag, A. A. and Fawzy, A. (2025). Mathematical, electrochemical, spectroscopic and microscopic monitoring of the adsorption effect of expired drugs on zinc corrosion in 3.5% NaCl solution. *Results in Chemistry*, 13, 102006.

Touloukian, Y. S., Powell, R. W., Ho, C. Y. and Klemens, P. G. (1970). *Thermophysical properties of matter-the TPRC data series. Volume 1. Thermal conductivity-metallic elements and alloys*. Purdue University.

Tushir, R., Das, S., Chauhan, A., Gurjar, S., Bhanwala, L., Patnaik, S. and Jain, A. (2025). Exponential Global Health Hazards of Pharmaceutical Pollution and Its Preventive Measures: A Comprehensive Review. *Journal of Environmental Health and Sustainable Development*, 10(1), 2499-2520.

Ulman, A. (1996). Formation and structure of self-assembled monolayers. *Chemical Reviews*, 96(4), 1533-1554.

Umoren, S. A., Solomon, M. M. and Saji, V. S. (2020). Corrosion inhibitors for sour oilfield environment (H₂S corrosion). *Corrosion Inhibitors in the Oil and Gas Industry* (pp. 229-254). Wiley.

URL-1: <https://steelfabservices.com.au/uniform-attack-corrosion/> 28.04.2025

URL-2: <https://stmcoatech.com/cukurcuk-korozyonu-pitting-corrosion/> 28.04.2025

URL-3: <https://www.elektrikrehberiniz.com/esanjor/katodik-koruma-ve-korozyon-10060/> 28.04.2025

USGS. (2025). *Mineral Commodity Summaries 2025*. United States Geological Survey.

Vane, J. R. (1971). Inhibition of prostaglandin synthesis as a mechanism of action for aspirin-like drugs. *Nature new biology*, 231, 232-235.

Verma C. (2022). *Chapter10 - Weight loss method of corrosion assessment, Handbook of Science & Engineering of Green Corrosion Inhibitors*, (85-92). Elsevier.

Verma C., Promila, Dubey, S., Qiang, Y., Bhaskaran, Ebenso, E. E., Barsoum, I., Rhee, K. Y. and Alfantazi, A. (2025). Heteroatomic multiple bonded corrosion inhibitors: Coordination chemistry, bonding and synergistic behavior of σ -donors and π -acceptors. *Coordination Chemistry Reviews*, 537, 216683.

Verma, C., Ebenso, E. E., Quraishi, M. A. and Hussain, C. M. (2021). Recent developments in sustainable corrosion inhibitors: design, performance and industrial scale applications. *Metarial Advances*, 2, 3806.

Wada, O. Z. and Olawade, D. B. (2025). Recent occurrence of pharmaceuticals in freshwater, emerging treatment technologies, and future considerations: A review. *Chemosphere*, 374, 144153.

Waghmare, P. and Mitra, S. (2010). Contact angle hysteresis of microbead suspensions. *Langmuir*, 26(22), 17082-17089.

Wang, D., Zhou, P., Zhang, Y., Zhang, T. and Wang, F. (2023). Bridge for the thermodynamics and kinetics of electrochemical corrosion: Designing of the high corrosion-resistant magnesium alloy. *Corrosion Science*, 222, 111428.

Wang, H., Ohnuki, H., Endo, H., and Izumi, M. (2012). Effects of self-assembled monolayers on amperometric glucose biosensors based on an organic–inorganic hybrid system. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 168, 249-255.

Wang, R., Satake, Y., Li, Y., Xiao, T., Honda, M., Fukuhara, H. and Hiramatsu, S. (2021). Microstructure of Ni-based hard facing alloy and its polarization behavior in aqueous solution with different pH and chloride concentration. *Corrosion Communications*, 3, 1-9.

Wang X., Guo H., Cai S. and Xu X. (2023). Expired antihypertensive drugs as eco-friendly and efficient corrosion inhibitors for carbon steel in CO₂-saturated oilfield water: Experimental and theoretical approaches. *Journal of Molecular Structure*, 1294, 136555.

WHO. (2023). *Access to Medicines and Health Products programme Annual report 2022*. World Health Organization. Alındığı URL: <https://www.who.int/europe/publications/i/item/WHO-EURO-2023-7808-47576-70023>

Wilkinson, J. L., Boxall, A. B. A., Kolpin, D. W., Leung, K. M. Y., Lai, R. W. S., Galbán-Malagón, C., ... and Teta, C. (2022). Pharmaceutical pollution of the world's rivers. *PNAS*, 119 (8), e2113947119.

Wongpanya, P., Wongpinij, T., Photongkam, P. and Siritapetawee, J. (2022). Improvement in corrosion resistance of 316L stainless steel in simulated body fluid mixed with antiplatelet drugs by coating with Ti-doped DLC films for application in biomaterials. *Corrosion Science*, 208, 110611.

World Bank. (2017). *Drug-Resistant Infections: A Threat to Our Economic Future (Final Report)*. Washington, DC. World Bank. <http://hdl.handle.net/10986/26707>

Wu, J. W., Bai, D., Baker, A. P., Li, Z. H., and Liu, X. B. (2015). Electrochemical techniques correlation study of on-line corrosion monitoring probes. *Materials and corrosion*, 66(2), 143-151.

Xia, D. H., Deng, C. M., Macdonald, D., Jamali, S., Mills, D., Luo, J. L., ... and Hu, W. (2022). Electrochemical measurements used for assessment of corrosion and protection of metallic materials in the field: A critical review. *Journal of Materials Science & Technology*, 112, 151-183.

Xu, D., Gu, T., and Lovley, D. R. (2023). Microbially mediated metal corrosion. *Nature Reviews Microbiology*, 21(11), 705-718.

Yang, X., Li, Q., Liu, S., Hu, J., Zhu, R. and Yang, G. (2025). Atmospheric corrosion prediction of carbon steel and weathering steel based on big data technology. *Corrosion Communications*, (Basimda).

Yao, X., Lai, Y., Huang, F., Qiang, Y. and Jin, Y. (2021). 5,5'-dithiobis-(2-nitrobenzoic acid) self-assembled monolayer for corrosion inhibition of copper in sodium chloride solution. *Journal of Molecular Liquids*, 343, 117535.

Yıldız, R., Arslanhan, S., Döner, A. and Baran, M. (2024). Corrosion behavior of mild steel in 1 m hcl with cyclotrichium niveum as a green inhibitor. *Materials Chemistry and Physics*, 312, 128654.

Yuan, J., Oliver, R., Li, J., Lee, J., Aguilar, M., and Wu, Y. (2007). Sensitivity enhancement of SPR assay of progesterone based on mixed self-assembled monolayers using nanogold particles. *Biosensors and Bioelectronics*, 23(1), 144-148.

Zehra, S., Mobin, M. and Aslam, R. (2022). *Corrosion prevention and protection methods. Eco-friendly corrosion inhibitors*, (13-26). Elsevier.

Zhang, W., Chen, L., Wu, Y., Chen, S., Gao, Y., Wang, L., ... and Li, H., (2020). Preparation of methylacridinium iodides self-assembled monolayers and its anti-corrosion properties for mild steel in seawater: Experimental and computational studies. *Journal of Molecular Liquids*, 313, 113545.

Zhang, X., Wang, D., Cao, F., Wang, C. and Zha, M. (2025). Bridging static corrosion behavior and stress corrosion cracking susceptibility in dilute Mg-Zn-Ca alloys. *Corrosion Science*, 251, 112924.

Zhao, Y., Chen, X., Li S., Zeng, R., Zhang, F., Wang, Z. and Guan S. (2019). Corrosion resistance and drug release profile of gentamicin-loaded polyelectrolyte multilayers on magnesium alloys: Effects of heat treatment. *Journal of Colloid and Interface Science*, 547, 309-317.

Zhao, Y., Zhang, T., Xiong, H. and Wang, F. (2021). Bridge for the thermodynamics and kinetics of electrochemical corrosion: Modeling on dissolution, ionization, diffusion and deposition in metal/solution interface. *Corrosion Science*, 191, 109763.

Zhong, L., Xiao, S., Hu, J., Zhu, H. and Gan, F. (2006). Application of polyaniline to galvanic anodic protection on stainless steel in H₂SO₄ solutions. *Corrosion science*, 48(12), 3960-3968.

Zhou, H., Do, J. J., Jung, Y. H., Kang, H., Kwon, S., Kim, G. H., ... and Kang, S. H. (2025). Rational design strategy of co-self-assembled monolayers for high-efficiency and stable inverted perovskite solar cells. *Chemical Engineering Journal*, 511, 162010.

Zhou, J., Niu, X., Cui, Y., Wang, Z., Wang, J. and Wang, R. (2020). Study on the film forming mechanism, corrosion inhibition effect and synergistic action of two different inhibitors on copper surface chemical mechanical polishing for GLSI. *Applied Surface Science*, 505(144507).

Zhou, L., Zhang, S., Tan, B., Feng, L., Xiang, B., Chen, F., Li, W., Xiong, B. and Song, T. (2020). Phenothiazine drugs as novel and eco-friendly corrosion inhibitors for copper in sulfuric acid solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 113, 253-263.

Zhou, P., Li, C., Jiao, G., Lv, T., Zhang, T. and Wang, F. (2025). Bridge for the thermodynamics and kinetics of electrochemical corrosion: The design of self-densified plasma electrolytic oxidation coating on Mg alloys. *Journal of Materials Science & Technology*, 216, 66-80.

Zong, P., Nakhaie, D. and Asselin, E. (2024, Aгustos). Uniform and Localized Corrosion Behavior of 2205 Duplex Stainless Steel for Hydrometallurgical Applications: A Statistical Analysis. Conference of Metallurgists 557-559. Cham: Springer Nature, Switzerland.

