

**AMBALAJ SEKTÖRÜNDE KULLANILMA POTANSİYELİ OLAN
UÇUCU KOROZYON İNHİBİTÖRÜNÜN (VCI) GELİŞTİRİLMESİ**

AHMET KORKMAZ

**YÜKSEK LİSANS
KOMPOZİT MALZEME TEKNOLOJİLERİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. HÜSNÜ GERENGİ**

DÜZCE, 2025

T.C.
DÜZCE ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**AMBALAJ SEKTÖRÜNDE KULLANILMA POTANSİYELİ OLAN UÇUCU
KOROZYON İNHİBİTÖRÜNÜN (VCI) GELİŞTİRİLMESİ**

Ahmet KORKMAZ tarafından hazırlanan tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından Düzce Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kompozit Malzeme Teknolojileri Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Hüsnü GERENGİ

Düzce Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Hüsnü GERENGİ

Düzce Üniversitesi

Prof. Dr. Turgay KIVAK

Düzce Üniversitesi

Doç. Dr. Serkan ÖZTÜRK

Uludağ Üniversitesi

Tez Savunma Tarihi: 30/06/2025

BEYAN

Bu tez çalışmasının kendi çalışmam olduğunu, tezin planlanmasından yazımına kadar bütün aşamalarda etik dışı davranışımın olmadığını, bu tezdeki bütün bilgileri akademik ve etik kurallar içinde elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını beyan ederim.

30 Haziran 2025

Ahmet KORKMAZ

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimimde ve bu tezin hazırlanmasında gösterdiği her türlü destek ve yardımdan dolayı çok değerli hocam Prof. Dr. Hüsnü GERENĐİ'ye en içten dileklerle teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca değerli katkılarını esirgemeyen Dr. Ertuğrul KAYA ve Eslem DİNÇ'e de şükranlarımı sunarım.

Bu çalışma boyunca yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen sevgili aileme ve çalışma arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca sağladıkları destek ve özveri nedeniyle 3S Teknik Danışmanlık San. ve Tic. A.Ő. ailesine sonsuz şükran ve minnettarlığımı,

Çalışmalarım sırasında benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, bütün sıkıntılarımı, sevinçlerimi benimle paylaşan, beni her durum ve koşulda destekleyen, yanımda olan, bana güç ve sabır veren sevgili aileme, eşim Deniz KORKMAZ' a ve yakında dünyaya gelecek bebeğimize sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Bu tez çalışması, Düzce Üniversitesi BAP-2025.26.01.045 numaralı Bilimsel Araştırma Projesiyle desteklenmiştir.

30 Haziran 2025

Ahmet KORKMAZ

İÇİNDEKİLER

Sayfa No:

ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	viii
KISALTMALAR.....	ix
SİMGELER	x
ÖZET	xi
ABSTRACT	xii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. VCI'IN TARİHÇESİ	4
1.2. KOROZYONUN EKONOMİK MALİYETİ VE VCI PİYASASI	5
1.3. VCI FORMÜLASYON İÇERİKLERİ	7
1.4. VCI BİLEŞİKLERİNİN ÇEŞİTLİ FORMLARI.....	10
1.4.1. VCI Tozları ve Desikantları	10
1.4.2. VCI Tabletler ve Köpük Pedleri.....	11
1.4.3. VCI Poşetler ve Kağıtlar	12
1.4.4. VCI Film ve Kaplama	13
1.4.5. Masterbatch ve Aerosol	14
1.5. VCI ÇALIŞMA MEKANİZMASI.....	15
1.6. UÇUCU KOROZYON İNHİBİTÖRLERİNİN ETKİNLİĞİNİ ETKİLEYEN FAKTÖRLER.....	19
1.6.1. Sistemin pH'ı	19
1.6.2. Sıcaklık ve Nem	20
1.6.3. İnhibitör Konsantrasyonu	20
1.6.4. Buhar Basıncı	21
1.6.5. Diğer Faktörler.....	22
1.7. LİTERATÜR TARAMASI	23
2. MATERYAL VE YÖNTEM	26
2.1. MATERYAL VE YÖNTEM.....	26
2.1.1. Çalışma Elektrodu	26
2.1.2. VCI İçeriği	26
2.1.3. Elektrokimyasal Deneylerin Yapılışı.....	26
2.1.4. VCI Deneylerin Yapılışı.....	27
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	30
3.1. ELEKTROKİMYASAL TEST SONUÇLARI.....	30
3.1.1. EIS Deneyleri Sonuçları	30
3.1.2. TP Deneyleri Sonuçları.....	33
3.1.3. VCI Testi Deneyleri Sonuçları	35
3.2. YÜZEY MORFOLOJİSİ İNCELEME SONUÇLARI.....	38
3.2.1. SEM-EDAX Sonuçları	38
3.2.2. AFM Sonuçları	40

3.3. VCI FORMÜLASYONU KORUMA MEKANİZMASI	42
3.4. VCI FORMÜLASYONU MALİYETİ	44
4. SONUÇ VE ÖNERİLER	46
5. KAYNAKLAR	47
ÖZGEÇMİŞ	55



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa N

Şekil 1.1. Çeşitli VCI uygulamaları.....	2
Şekil 1.2. VCI kullanılan sektörler.	7
Şekil 1.3. VCI desikant.	11
Şekil 1.4. VCI tablet ve köpük pedi.....	12
Şekil 1.5. Çeşitli VCI poşet ve kağıtları.	13
Şekil 1.6. Masterbatch VCI.....	14
Şekil 1.7. VCI moleküllerinin metal yüzeyini koruması.	16
Şekil 1.8. VCI çalışma mekanizması.	17
Şekil 1.9. VCI moleküllerinin metal yüzeyinden suyu itmesinin gösterimi.	18
Şekil 2.1. VCI test düzeneği.	27
Şekil 2.2. VCI testi korozyon derecelendirmesi.	28
Şekil 3.1. Farklı konsantrasyonlarda VCI formülasyonunun yokluğunda ve varlığında %3,5 NaCl çözeltisindeki St-37 karbon çeliği için (a) Nyquist, (b) Bode modülü ve (c) Faz açısı gösterimleri.	31
Şekil 3.2. Farklı konsantrasyonlarda VCI formülasyonunun yokluğunda ve varlığında %3,5 NaCl çözeltisinde St-37 karbon çeliği için TP grafikleri.....	35
Şekil 3.3. Alman TL-8135-0043 test standartına göre hazırlanan VCI testi.	36
Şekil 3.4. Alman standardı TL-8135-0043: VCI'sız ve VCI formülasyonu ile korunan numunelerin korozyon değerlendirme (1, 7 ve 30 gün).	37
Şekil 3.5. St-37 metalinin yüzey morfolojisini gösteren SEM görüntüleri (a) %3,5 NaCl çözeltisine daldırılmadan önce (b) %3,5 NaCl çözeltisine daldırıldıktan sonra, (c) 1000 ppm VCI formülasyonu içeren.	39
Şekil 3.6. St-37 metalinin yüzey morfolojisini gösteren AFM görüntüleri (a) %3,5 NaCl çözeltisine daldırılmadan önce (b) %3,5 NaCl çözeltisine daldırıldıktan sonra, (c) 1000 ppm VCI formülasyonu içeren.	41
Şekil 3.7. Korozyon inhibitörü olarak VCI formülasyonundaki maddelerin mekanizması.....	43

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 1.1. Ticari olarak kullanılan VCI'ların kimyasal bileşenleri.	9
Çizelge 2.1. Deneylerde kullanılan St-37 düşük karbon çeliğinin bileşimi (Kütlece %).	26
Çizelge 2.2. VCI formülasyonu bileşimi.	26
Çizelge 3.1. St- 37 metalinin %3,5 NaCl çözeltisinde farklı konsantrasyonlarda VCI formülasyonunun EIS sonucu.	32
Çizelge 3.2. St- 37 metalinin %3,5 NaCl çözeltisinde farklı konsantrasyonlarda VCI formülasyonunun TP sonucu.	34
Çizelge 3.3. St-37 metalinin %3,5 NaCl çözeltisindeki EDAX analiz sonuçları.	38
Çizelge 3.4. VCI formülasyon üretim maliyetleri.	44



KISALTMALAR

AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
B	Bor
BDG	Bütil diglikol
BTA	Benzotriazol
C	Karbon
CHA-AA	Sikloheksilamin akrilat
CHA-CHC	Sikloheksilamin sikloheksan karboksilat
DBSE	Dibütil Sebasat
DICHAN	Disikloheksilamonyum nitrit
DICHA-AA	Disikloheksilamonyum akrilat
DICHA-BA	Disikloheksilamonyum benzoat
DICHA-CHC	Disikloheksilamonyum sikloheksan karboksilat
DICHA-SA	Disikloheksilamonyum salisilat
DIPA-BA	Diizopropil amonyum benzoat
EDAX	Enerji dağılımı spektrometresi
EIS	Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
Fe	Demir
GSYİH	Gayrisafi yurt içi hasıla
IPA	İzopropil alkol
MEA-BA	Monoetanolamin benzoat
Mg	Magnezyum
Mn	Mangan
N	Azot
NACE	Ulusal Korozyon Mühendisleri Derneği
NaCl	Sodyum klorür
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TP	Tafel ekstrapolarizasyon
TL	Türk lirası
XRD	X-Işını difraktometresi
VCI	Uçucu Korozyon İnhibitörü

SİMGELER

%	Yüzde
Ω	Ohm
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
cm	Santimetre
E_{corr}	Korozyon potansiyeli
eV	Elektronvolt
g	Gram
Hz	Hertz
I_{corr}	Korozyon akım yoğunluğu
Kg	Kilogram
kHz	Kilohertz
L	Litre
mA	Miliamper
mg	Miligram
mHz	Milihertz
ml	Mililitre
MPa	Megapaskal
mV	Milivolt
nm	Nanometre
ppm	Milyonda bir parça
Q	Sabit faz elemanı (Constant Phase Element – CPE)
R_a	Aritmetik ortalama pürüzlülük
R_{ct}	Yük transfer direnci
R_f	Film direnci
R_s	Çözelti direnci
V	Volt
Z	Empedans

ÖZET

AMBALAJ SEKTÖRÜNDE KULLANILMA POTANSİYELİ OLAN UÇUCU KOROZYON İNHİBİTÖRÜNÜN (VCI) GELİŞTİRİLMESİ

Ahmet KORKMAZ

Düzce Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Kompozit Malzeme Teknolojileri Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Hüsnü GERENGİ

Haziran 2025, 67 sayfa

Bu araştırmada, bor-amin kompleksi, karboksilik asit ve ester gruplarını içeren uçucu korozyon inhibitörü (VCI) karışımının, %3,5 NaCl çözeltisi içindeki St37 karbon çeliğinin korozyon davranışı üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir. VCI'nin korozyona karşı ne kadar etkili koruma sağladığını belirlemek için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve tafel polarizasyonu (TP) testleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, inhibitörün etkinliğini doğrulamak için sanayide yaygın bir şekilde kullanılan TL-8135-0043 standardına uygun VCI testleri gerçekleştirilmiştir. Buna ek olarak, inhibitörün çelik yüzeyinde oluşturduğu koruyucu kaplamayı incelemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDAX) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılmıştır. EIS bulguları, daha yüksek VCI konsantrasyonları ile ilişkili olarak korozyon direncinde belirgin bir artış olduğunu göstermiştir. Nyquist grafiklerinin analizi, VCI'nin %71,24 koruma sağladığını ortaya koydu. Karakterizasyon sonuçları, inhibitörün yüzeye yapışarak yük transferini engellediğini ve korozyon hızını azalttığını göstermiştir. TP testleri, VCI'nin anodik tip inhibitör olarak işlev gördüğünü ve esas olarak anodik çözünmeyi engellediğini ortaya koymuştur. VCI testi TL-8135-0043 standartlarına göre gerçekleştirilmiştir ve VCI ile emprenye edilmiş kağıtla kaplı metal numunelerde 30 güne kadar korozyon belirtisi görülmemiştir. SEM-EDAX ve AFM değerlendirmeleri, inhibitörün metal yüzeye yapıştığını ve koruyucu bir tabaka oluşturduğunu doğrulamıştır.

Anahtar Sözcükler: Karbon Çeliği, Korozyon, Uçucu Korozyon İnhibitörü.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF VOLATILE CORROSION INHIBITOR (VCI) WITH POTENTIAL FOR USE IN PACKAGING INDUSTRY

Ahmet KORKMAZ

Düzce University

Graduate At School, Department of Composite Material Technologies

Master's Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Hüsnü GERENGİ

June 2025, 67 pages

In this study, the effect of a volatile corrosion inhibitor (VCI) mixture containing boron-amine complex, carboxylic acid, and ester groups on the corrosion behavior of St37 carbon steel in a 3.5% NaCl solution was evaluated. The efficacy of the VCI in providing corrosion protection was determined through the implementation of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and Tafel polarization (TP) tests. Furthermore, VCI tests that were compliant with the TL-8135-0043 standard, a prevalent industry standard, were performed to validate the effectiveness of the inhibitor. In addition, scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDAX), and atomic force microscopy (AFM) were utilized to examine the protective coating formed by the inhibitor on the steel surface. The findings of the Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) analysis indicated a substantial enhancement in corrosion resistance that was concomitant with elevated Vanadium-based Corrosion Inhibitors (VCI) concentrations. A thorough analysis of the Nyquist plots indicated that VCI offered 71.24% protection. The characterization results demonstrated that the inhibitor adheres to the surface, thereby impeding charge transfer and decreasing the corrosion rate. The results of the TP tests demonstrated that VCI functions as an anodic-type inhibitor, primarily inhibiting anodic dissolution. The VCI test was conducted in accordance with the standards delineated in TL-8135-0043, and no indications of corrosion were observed on metal samples covered with VCI-impregnated paper for a period of up to 30 days. The use of SEM-EDAX and AFM evaluations revealed that the inhibitor adheres to the metal surface, forming a protective layer.

Keywords: Carbon Steel, Corrosion, Volatile Corrosion Inhibitor.

1. GİRİŞ

Atmosferik korozyon, havada bulunan oksijen, nem ve kirleticilerin (örneğin asit yağmuru, hidrojen sülfür, klorürler) metalik yüzeyle tek tek veya birlikte ki etkisinden kaynaklanan doğal bir süreç olarak tanımlanmaktadır [1], [2]. Metallerin atmosferik korozyona karşı korozyon inhibitörleri ile korunması yoğun olarak kullanılan bir yöntemdir. Korozyon inhibitörleri, korozif ortamlara nispeten düşük miktarlarda eklendiğinde korozyon oranını büyük ölçüde azaltan bileşiklerdir [3]. Korozyon inhibitörleri petrol, gaz ve su sistemleri, motor soğutma sıvıları, metal işleme sıvıları, boya, inşaat ve paketlenme gibi çok çeşitli endüstrilerde uygulama alanı bulmaktadır [4], [5].

Bu tez çalışması, buhar fazı korozyon inhibitörleri olarak da adlandırılan uçucu korozyon inhibitörlerine (VCI) odaklanmaktadır. Genellikle buhar basıncı 10^{-5} mm Hg'nin üzerinde olan ve kolayca uçarak metal yüzeyinin erişilemeyen kısımlarına ulaşabilen korozyon inhibitörleri uçucu korozyon inhibitörleri (VCI) olarak adlandırılmaktadır [6]. Hidroliz sırasında bu tür uçucu bileşenleri serbest bırakan uçucu olmayan bileşikler de VCI olarak kullanılabilir. Geçici koruma için VCI'lar ambalaj malzemeleri (VCI filmler ve VCI kağıtlar), gözenekli yayıcılar (VCI kurutucular), inhibe edilmiş hava veya belirli ürün türlerinin korunmasına yönelik özel formlarda kullanılabilir (Şekil 1.1). VCI'lar ayrıca polimer kaplamalar (boyalar) ve işleme sıvıları (hidrolik, soğutma sıvıları, vb.) içindeki metal eşyaların korunması için de kullanılmaktadır [7]. VCI'lar, metal yüzeyleri depolama ve nakliye sırasında atmosferik korozyona karşı korumak için kullanılmaktadır [8], [9], [10], [11].



Şekil 1.1. Çeşitli VCI uygulamaları.

VCI'daki önleyici mekanizma, metal yüzeyinde adsorpsiyon ve ardından korozyona neden olan agresif iyonların ortamdaki nüfuzunu sınırlayan pasif bir film veya koruyucu bir bariyer tabakası oluşumunu içermektedir [10]. Koruyucu bariyer tabakası metalin özelliklerini değiştirmez [10]. Bir inhibitörün VCI olarak sınıflandırılabilmesi için metal yüzeyine hızlı bir şekilde göç etmesine ve koruyucu tabakanın hızlı bir şekilde gelişmesine izin verecek kadar uçucu olması gerekmektedir [12]. Aynı zamanda korozyon hızını da geciktirebilmesi için inhibitör hızlıca buharlaşabilmelidir [10], [12]. Bu nedenle uçuculuk, VCI'ları diğer korozyon inhibitörlerinden ayıran temel özelliktir [11]. VCI'lar kapalı sistemlerde ve ortamlarda korozyonu kontrol etmek için etkili, basit ve güvenilir bir yol sağlamaktadır [13]. Diğer korozyon inhibitörleri gibi toksik olmamalı ve kullanımı güvenli olmalıdır [12], [13]. VCI'ların doğru kullanımı, çukurlaşma gibi diğer korozyon türlerini teşvik etmeden makine parçalarının hizmet ömrünü önemli ölçüde uzatmaktadır [12].

VCI'ların etkinliği ortam sıcaklığı ve neminden, inhibitör konsantrasyonundan ve uygulama yönteminden etkilenmektedir. Ayrıca agresif iyonların varlığından da etkilenmektedir. Genel olarak, VCI'lar atmosferik korozyonu inhibitörlerin aktif kalmaya devam etmesi sonucu önlemektedir [13]. Bu nedenle metal ambalaj malzemeleri VCI'lar ile muhafaza etmek ve ultraviyole (UV) maruziyeti nedeniyle deaktivasyonu önlemek için dikkatle seçilmesi gerekmektedir [14], [15].

Daha önce yapılan çalışmalarda VCI olarak çok çeşitli kimyasal bileşikler önerilmiştir [8], [12], [13], [14], [15], [16]. Aminler, karboksilik asitler ve özellikle bunların karışımları, çelik ve demir içeren metalleri depolama ve nakliye sırasında atmosferik korozyona karşı korumak için VCI olarak kullanılmaktadır [14], [15], [16]. Uygun kombinasyonlar, metal yüzeyinde korozyona neden olan agresif iyonların nüfuzunu sınırlayan daha kalın bir bariyer tabakasının gelişmesine atfedilen sinerjik bir etki göstermektedir [17], [18]. Bu nedenle aminler, karboksilik asitler ve bu asitlerin tuzları-esterleri arasındaki etkileşimler özellikle VCI kağıtları ve poşetleri için kullanıma uygundur. Bu etkileşimler birçok çalışmada kapsamlı bir şekilde incelenmiştir [19], [20], [21], [22]. Karboksilik asitler, her bir çift düzlemsel halka oluşumunda iki hidrojen bağı oluşturabildiğinden dimerleşme eğilimine sahiptir [21], [23]. Aminler ve karboksilik asitler ayrıca Brønsted-Lowry asit-baz reaksiyonları ve hidrojen bağı etkileşimleri yoluyla 1 ila 3 arasında değişen bir dizi kompleks oluşturmak için güçlü bir şekilde etkileşime girebilmektedir [20], [21], [23]. Amin ve karboksili asitlerin iyonik kompleksi stabilizasyon gerektirir. Su yokluğunda ve fazla karboksilik asit varlığında, tersiyer aminlerin kompleksi, karboksilik asidin siklik dimerleri ile reaksiyona girerek komplekslerini oluşturarak stabilize olmaktadır [19], [23].

Ticari uygulamalarda amin-karboksilik asit bazlı VCI'lar genellikle polimerik filmlere, kaplamalara, greslere, fonksiyonel sıvılara, temizlik sistemlerine, hidro-test çözeltilerine, betona ve kapsüllere dahil edilmektedir. Bazı durumlarda VCI'lar kontrollü salım için diatomlu toprak ve zeolitler üzerine de adsorbe edilmektedir [23], [24]. Amin bazlı korozyon inhibitörlerinin etkinliği, metal yüzeyini korozyon kirleticilerden korumak için hidrofobik bir adsorpsiyon tabakası oluşturma yeteneklerinden kaynaklanmaktadır [16]. VCI içeren poşet ya da kağıtlar daha sonra depolama ve nakliye sırasında metalik ekipmanı sarmak için kullanılmaktadır [19], [24].

Bu tez çalışmasında amin-karboksilik asit ve karboksilik asit esteri bazlı bir VCI formülasyonu yapılmıştır. Bu formülasyonun korozyona karşı koruma sağladığını bulmak için TL-8135-0043 VCI testi yapılmıştır. Korozyona karşı koruma sağladığı görülen formülasyonun kağıtlardaki emdirilme miktarının saptanması için St-37 düşük karbon çeliğine oda koşullarında gliserin-su karışımı içerisinde Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) ve Tafel Polarizasyon (TP) testi yapılmıştır. St-37 düşük karbon çeliğinin EIS sonrası yüzey morfolojisi Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ve Atomik Kuvvet Mikroskopu (AFM) ile incelenmiştir.

1.1. VCI'IN TARİHÇESİ

VCI'ların keşfi 1900'lerin başlarına kadar uzanmaktadır. Bu dönemde VCI'lar tropikal ortamlarda demir içeren metallerin korunması için geliştirilmiştir [25]. Shell, 1940'larda VCI'ların korozyon inhibisyonu için kullanımının patentini almıştır [25]. Amonyak, 20. yüzyılın başlarında buhar kazanı devrelerinde hem daldırılan hem de açıkta kalan parçaları korumak için uçucu bir korozyon önleyici olarak kullanılmıştır. Daha az kokulu, daha etkili ve biraz daha az tehlikeli aktif maddeler, örneğin disikloheksilamin tuzları, 1940'ların başına kadar endüstriyel olarak kullanılmaya başlanmamıştır [11].

İkinci Dünya Savaşı sırasında, askeri ekipman ve yedek parçaların tüm iklim koşullarında depolama sırasında paslanmaya karşı korunması gerekli hale geldiğinden, VCI bileşikleri ilk kez ABD Donanması tarafından savaş gemilerindeki askeri ekipman ve benzeri yapıları korumak için kullanılmış ve test edilmiştir. Mevcut endüstriyel paketleme prosedürleri yetersiz, pahalı, zaman alıcı ve zahmetli bulunmuştur. Keşfedilen ilk VCI kimyasalı DICHAN olarak kısaltılan disikloheksilamonyum nitrittir. Bu keşfin ardından DICHAN, İkinci Dünya Savaşı'nda askeri teçhizatı korumak için kullanılmıştır. Ancak, bu VCI'ların demir dışı metallerle uyumsuzluğu nedeniyle yaklaşımın sınırlayıcı olduğu kanıtlanmıştır [26].

Amin nitritlerin kullanımıyla elde edilen buhar fazı inhibisyonu, ambalaj sorunlarına yeni bir çözüm yolu bulmuştur. İlk VCI'lar anodik korozyon inhibitörleridir (sodyum nitrit, sodyum benzoat). Demir içeren metallerin korunması için geliştirilmişlerdir. Anodik VCI'lar, ince bir VCI filmi yaratarak metal yüzeyinde anodik pasivasyon mekanizması ile anodik reaksiyonları kısıtlamaktadır. Anodik VCI'lar genellikle tehlikeli maddelerdir. Daha sonra, karışık (ambiodik) VCI'lar geliştirilmiştir. Bunlar hem anodik hem de katodik inhibitörlerin etkilerini göstermektedir [11].

VCI'ların kullanımı daha sonra diğer şirketler tarafından diğer metalik parçaları da korozyondan korumak için toz ve kağıt kaplama olarak benimsenmiş ve değiştirilmiştir. O zamanki temel zorluk, nitritin yalnızca demir ve alüminyumunu koruması, bakır ve bronzda ise etkili olmaması idi. Nitritlerin atılması da çevresel sorunlara neden olmakta ve tam uygulama dozu bu yüzden hesaplanamamaktadır. 1950'lerde bu sorunların bazılarını çözümler geliştirilmiştir. Devam eden araştırmalar yeni yöntemler ve gelişmiş inhibisyon verimliliğine sahip yeni ürünler sağlamıştır. Nitritler, Amerika Birleşik Devletleri gibi çoğu ülkede hala kabul görmektedir ve ucuz oldukları için sodyum nitrit

ürünleri üretilmeye devam edilmektedir. Buna ek olarak, sodyum nitritler çok sayıda testte iyi performans göstermiştir. Sonuç olarak çevresel etkileri büyük ölçüde göz ardı edilmiştir. 1970'lerden günümüze kadar farklı metalik yüzeyler için alternatif VCI'lara yönelik araştırmalar büyük ilgi görmüştür. Yeni yöntemler geliştirilmiş ve alternatif VCI'lar artık çok çeşitli formlarda ticari olarak temin edilebilmektedir. Son araştırmalar, VCI'lardaki aktif bileşenlerin, uçucu bir amin (veya amin türevi) ile organik bir asit arasındaki reaksiyonun ürünlerini içerdiğini ortaya koymuştur. Bu VCI ürünleri 'amin karboksilatlar' olarak adlandırılmaktadır. VCI'larda yaygın olarak kullanılan aminler arasında sikloheksilamin, disikloheksilamin, guanidin ve diğer birincil, ikincil ve üçüncül aminler bulunmaktadır [16], [18], [23], [25].

Dünya bugün, askeri, otomotiv, denizcilik, ulaşım, havacılık, ağır ekipman, toz metal, metal döküm, metal damgalama, yay, bobin, dişli, hassas işleme, ateşli silahlar ve genel endüstriyel endüstrilerin tümü VCI, özel kaplamalar ve korozyon önleyicilerin kullanımından yararlanmaya devam etmektedir.

1.2. KOROZYONUN EKONOMİK MALİYETİ VE VCI PİYASASI

Korozyon, metallerin çevresel etkilerle bozunmasına yol açan önemli bir sorundur. Korozyonun neden olduğu düzensiz yüzey yapısı, metal yüzeyinden uzakta oluşan korozyon ürünleri nedeniyle metalin hizmet ömrünü kısaltır ve atmosferik korozyonun kontrol edilmesini zorlaştırır. Bu süreç, özellikle çukurlar ve çatlakların oluşmasına, hatta metalin tamamen bozulmasına neden olabilir. Metalin zayıflaması sonucu yangınlar, patlamalar, sızıntılar, köprülerin çökmesi, kirlilik ve çevresel felaketler gibi ciddi sonuçlar doğabilmektedir [27].

NACE (Ulusal Korozyon Mühendisleri Birliği) tarafından yapılan son çalışmalara göre, korozyonun dünya genelindeki maliyeti yıllık yaklaşık 2,5 trilyon dolar olarak tahmin edilmektedir [28]. Bu, küresel GSYİH'nın %3-4'üne karşılık gelmektedir [28]. Bu maliyet, korozyonun doğrudan yol açtığı hasarların yanı sıra, çevresel zararlardan, üretim kayıplarından ve güvenlik risklerinden kaynaklanan dolaylı harcamaları da kapsamaktadır. En çok etkilenen metaller ise demir ve çelik olup, yoğun enerji süreçleri gerektiren bu metallerin korozyona karşı korunması büyük önem arz etmektedir.

Doğru korozyon yönetim stratejileri uygulandığında, bu maliyetlerde önemli düşüşler sağlanabilmektedir. Özellikle petrol ve gaz endüstrisi ve altyapı bakımı alanlarında

milyarlarca dolar tasarruf edilmesi mümkündür. Bu stratejiler, aynı zamanda malzemelerin kullanım ömrünü uzatarak çevresel etkileri de azaltmaktadır. VCI'lar özellikle ekipmanın depolandığı, taşındığı veya zorlu ortamlara maruz kaldığı endüstrilerde korozyon kontrolü için maliyet etkin ve ölçeklenebilir bir çözüm sunar. VCI'lar, bir taşıyıcıdan (örneğin kağıt, yağ veya film) süblimleşerek metal yüzeylerde koruyucu bir moleküler tabaka oluşturur ve böylece doğrudan temas gerektirmeden elektrokimyasal korozyon süreçlerini kesintiye uğratır. Özellikle VCI gibi koruma yöntemlerinin kullanımı, korozyona karşı pratik ve ekonomik bir çözüm olarak öne çıkmakta ve birçok sektörde değerli varlıkların korunmasında etkili olmaktadır [27].

ABD'de yapılan araştırmalar, korozyonun yıllık maliyetinin 276 milyar dolar olduğunu ve korozyon inhibitörleri için yıllık harcamanın yaklaşık 900 milyon dolar olduğunu göstermektedir. Bu maliyetin %40'ı inorganik inhibitörlere, %60'ı ise aminler, siklik aminler, kuaterner amidoaminler gibi organik inhibitörlere ayrılmaktadır. Petrol endüstrisi, gaz üretimi ve boru hatları gibi sektörlerde bu inhibitörler yaygın şekilde kullanılmaktadır [27].

Ekonomik açıdan, VCI'lar birçok avantaj sunmaktadır. Ambalajlama sırasında emek yoğun kaplama veya sökme işlemlerini azaltır, bakım ve arıza süresini en aza indirir ve metal bileşenlerin hizmet ömrünü uzatır. Araştırmalar, VCI bazlı ambalajların kullanılmasıyla otomotiv ve makine sektörlerinde korozyonla ilgili iadelerin ve garanti taleplerinin %40'a kadar azaltılabileceğini göstermiştir [29]. Ayrıca, uygulama kolaylığı ve çevresel uyumlulukları, onları geleneksel inhibitörlere ve koruyucu kaplamalara çekici bir alternatif haline getirmektedir.

VCI pazarının 2020'li yıllarda büyüme gösterdiği ve 2028'e kadar yılda ortalama %5,5 bileşik büyüme oranı ile genişlemesinin beklendiği belirtilmektedir. Otomotiv, denizcilik, havacılık ve savunma gibi sektörlerdeki artan talep, bu büyümenin ana itici gücü olarak öne çıkmaktadır. VCI ürünleri, özellikle paketleme ve kaplamalar gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Çevre dostu çözümler geliştirilmesine yönelik artan talep de pazar büyümesini desteklemektedir.



Şekil 1.2. VCI kullanılan sektörler.

Sonuç olarak, VCI'lar, özellikle kapalı sistemlerde atmosferik korozyonun önlenmesinde etkili bir yöntem olarak öne çıkmaktadır. Korozyonun ekonomik maliyetlerinin yanı sıra çevresel etkilerinin de ciddi olduğu göz önüne alındığında, bu inhibitörlerin kullanımının yaygınlaştırılması büyük öneme sahiptir. Malzeme mühendisliği ve endüstriyel tasarımda sürdürülebilirlik ve yaşam döngüsü maliyetleri ön plana çıktıkça, VCI teknolojisinin önleyici bakım stratejilerine entegrasyonu, altyapı ve makinelerin çalışma ömrü boyunca önemli maliyet tasarrufları sağlayabilir [5]. Doğrudan maliyetlerden kaçınmanın ötesinde, VCI çözümleri, savunma, ulaşım ve enerji gibi sektörlerde beklenmedik arızaları önleyerek, güvenliği artırarak ve yasal standartlara uyumu sağlayarak risklerin azaltılmasına da katkıda bulunur. Hem endüstriyel verimliliği artırmak hem de enerji tasarrufu sağlamak için VCI'lar gibi korozyon önleyici teknolojilere yatırım yapılması gerekmektedir.

1.3. VCI FORMÜLASYON İÇERİKLERİ

VCI'lar belirli bir basınçta buharlaşan ve ardından metal yüzeyine adsorbe olarak ince bir korozyon koruma tabakası oluşturan moleküllerdir. Uçucu korozyon inhibitörlerinin çoğu aminokarboksilatlardır [30]. Bu maddeler organik asitler ile bir amin veya amin türevleri

arasındaki reaksiyonun ürünlerinden oluşmaktadır. Çizelge 1.1’de ticari olarak kullanılan tipik uçucu korozyon inhibitörlerinin listesini verilmiştir. VCI'lar, kapalı alanlarda belirli bir buhar basıncı altında metal yüzeylerle doğrudan temas etmeden, ancak metal yüzey üzerinde yoğunlaşarak metalleri korumak için yeterli olan maddelerdir.

Günümüzde birçok VCI formülasyonu, toksik olmaması ve biyolojik olarak parçalanabilir olması nedeniyle çevresel sürdürülebilirliği ön planda tutmaktadır. Ancak, VCI'ların çevresel etkisinin kimyasal bileşimlerine bağlı olarak değişebileceğini kabul etmek önemlidir. Bazı geleneksel VCI'ların nitritler veya diğer bileşikler içerebileceği ve bu bileşiklerin gerekli özenle yönetilmediği takdirde çevresel tehlikeler oluşturabileceği dikkat çekicidir. İnsan güvenliği açısından, VCI'ların toksisitesi konsantrasyonlarına ve maruz kalma süresine bağlıdır. Bazı VCI bileşiklerinin yüksek dozlarda veya saf örneklerinin zararlı olma potansiyeli olmasına rağmen, ticari uygulamalarda kullanılan konsantrasyonlar genellikle düşüktür ve güvenli kabul edilir [9]. Bununla birlikte, özellikle uzun süreli maruz kalma olasılığı bulunan endüstriyel ortamlarda, VCI'ların üreticinin talimatlarına uygun olarak kullanılması önerilmektedir.

Belirli bir metal ve ortam için uygun inhibitörün seçimi bileşiklerin buhar basınçlarına bağlıdır. Etkili bir VCI'nın buhar basıncı, VCI'nın çok hızlı buharlaşmasını önlemek için 1 mmHg'den az olmalıdır [31]. Örneğin, korozyon önleyici olarak kullanılan morfolin ve sikloheksilamin karbonat (CHC), sırasıyla 23°C'de 10 mmHg ve 25°C'de 0,40 mmHg buhar basıncına sahiptir; çeşitli üre aminler ve tersiyer amin bileşikleri de VCI olarak kullanılmaktadır. Buhar basıncı 0.00001 mmHg olan disikloheksilamonyum nitrit, kimyasal kararlılığı, uyumluluğu, uçuculuğu, buhar taşınımı, difüzyonu, çözünürlüğü ve korozyon inhibisyonu özellikleri nedeniyle çeliğin korozyon önleyici ambalajlanmasında VCI olarak kullanılmaktadır [32], [33]. Metal olmayan malzemeler, demir dışı metaller, bimetalik çiftler ve insanlar tarafından kullanılırken istenmeyen etkilerin olmaması da önemini artırmaktadır.

Bis-piperidiniummethyl-urea (BPMU) ve poliamin bileşiklerinin, hafif metallerin atmosferik korozyonununun (geçici koruma) önlenmesi için iyi bir uçucu korozyon inhibitörü olduğu kanıtlanmıştır [34]. Morfolin ve morfolin borat, sorbat, laurat, süksinat, azelat ve sebasat gibi türevleri Vuorinen tarafından yumuşak çelik için VCI olarak kullanılmış ve test edilmiştir [35].

Çizelge 1.1. Ticari olarak kullanılan VCI'ların kimyasal bileşenleri.

Uçucu korozyon inhibitörü	Kısaltması	Kaynak
Benzotriazol	BTA	[36]
Disikloheksilamonyum nitrit	DICHAN	[15]
Disikloheksilamonyum salisilat	DICHA-SA	[37]
Monoetanolamin benzoat	MEA-BA	[38]
Disikloheksilamonyum benzoat	DICHA-BA	[37]
Diizopropil amonyum benzoat	DIPA-BA	[16]
Sikloheksilamin benzoat	CHA-BA	[39]
Disikloheksilamonyum sikloheksan karboksilat	DICHA-CHC	[37]
Sikloheksilamin sikloheksan karboksilat	CHA-CHC	[11]
Disikloheksilamonyum akrilat	DICHA-AA	[40]
Sikloheksilamin akrilat	CHA-AA	[41]
Sodyum Nitrit	-	[42]

Ambalaj malzemelerinde esas olarak sodyum nitrit ve sodyum fosfattan oluşan VCI bileşiminin, metal eşyaları korumak için atmosferik korozyona karşı etkili olduğu kanıtlanmıştır [41] Benzotriazol, demir dışı metaller için en etkili VCI'lardan biridir [43]. Quraishi ve arkadaşları, laurik hidrazid, sinnamik asit, süksinik asit, nitrobenzoik asit, ftalik asit ve maleik asit gibi çeşitli asitlerle kullanarak altı adet organik VCI sentezlemiş ve bunları yumuşak çelik, bakır, pirinç, çinko ve alüminyum için korozyon inhibitörü

olarak deęerlendirmiřtir [44].

Çeşitli metal ve alaşım t¼rlerinin korunması için kullanılan çeşitli VCI bileşikleri vardır ve bunlar genel olarak řu şekilde sınıflandırılabilir:

1. elik için VCI'lar,

- Aminlerin nitriti
- Aminlerin karboksilatı
- Aminlerin kromatı
- Karboksilik asit esterleri

2. Bakır ve bakır alaşımları için VCI'lar:

- Hetero siklik bileşikler
- Triazol halkası
- PiroI halkası
- Pirazol halkası
- Tiyazol halkası
- İmidazol halkalı bileşikler
- Tiyöure halkası
- Merkaptu grubu içeren bileşikler

1.4. VCI BİLEŞİKLERİNİN ÇEŞİTLİ FORMLARI

Geçici korozyon önleme yöntemi olarak, VCI bileşikleri uygulama alanına bağlı olarak çeşitli formlarda kullanılabilir. VCI'lar ticari olarak sıvılar, tozlar, poşetler, tabletler, filmler ve yayıcılar gibi farklı formlarda mevcuttur [10].

1.4.1. VCI Tozları ve Desikantları

Tozlar, mevcut tüm formlar arasında en ucuz VCI formudur. VCI'ların toz formları kolayca taşınabilir. Bazı VCI tozlarının dezavantajı yanıcı olmaları ve kullanım sırasında yanıcı tozun havada süspansiyonunun patlayıcı olabilmesidir [14]. Korozyonu önleyen buharlar toksik olmayabilirken, tozlar toz halinde solunduğunda toksik olabilir. Kullanım

sonrasında VCI tozunun uzaklaştırılmasında da zorluklar yaşanmaktadır [10].



Şekil 1.3. VCI desikant.

Desikantlar, adsorpsiyon işlemi yoluyla bir kap içindeki nem seviyelerini kontrol etmek için kullanılan kurutucu maddelerdir. Hidrojeller, suyu adsorbe eden ve kap içindeki su seviyesini düşürerek korozyonu önleyen kurutucular olarak kullanılır. Hidrojeller temel olarak nemi emen ve böylece korozyona yol açan elektrokimyasal reaksiyonları önleyen su emici polimerlerdir. Daha sonra, bu kurutucular antikorozif uçucu korozyon inhibitörlerini serbest bırakır. Kurutucular, metal yüzeylerdeki korozyon ve pası ortadan kaldırmak için VCI nanoteknolojisi ile birlikte çalışır [45].

VCI Pazarları: Otomotiv, inşaat/tarım, metal işleme, elektronik, askeri, gümüş, bakır, değerli metaller, petrol ve gaz, havacılık, çelik ve çelik servis merkezleri.

1.4.2. VCI Tabletler ve Köpük Pedleri

VCI tabletleri, VCI tozunun bir polimer bağlayıcı malzeme ile birlikte sıkıştırılmasıyla elde edilir [41]. Polimer bağlayıcı kullanımının uçucu korozyon inhibitörünün buharlaşmasını düzenlemek için tablete güç kattığı ve ince duvarlı bir matris oluşturduğu bildirilmektedir [46]. Tozun aksine, tabletler toz oluşturmaz ve kullanımdan sonra kolayca çıkarılabilir [46]. Ticari olarak çok çeşitli VCI köpük pedleri mevcuttur. Genellikle kullanılan köpük ped, VCI emdirilmiş bir parça poliüretan veya polietilenden oluşur. Bu pedler normalde kabin iç yüzeyine yapıştırılmış olarak bulunur. Ancak, sadece belirli bir süre için etkilidirler ve sadece küçük metalik parçalar için kullanılmaktadır [16].



Şekil 1.4. VCI tablet ve köpük pedi.

1.4.3. VCI Poşetler ve Kağıtlar

Temel olarak kullanılan iki tür empenye edilmiş ambalaj vardır. Bunlardan biri selüloz kağıt, diğeri ise polietilen plastiktir (Şekil 1.2). VCI içeren bu plastikler ve/veya kağıtlar genellikle depolama ve nakliye sırasında metalik parçaları sarmak için kullanılır [16]. VCI emdirilmiş polimerik malzemeler ekonomiktir, kullanımı kolaydır, güvenilirdir ve herhangi bir sağlık tehlikesi oluşturmaz. Fiziksel ve kimyasal parametrelerdeki önemli farklılıklara rağmen, VCI'lar tarafından modifiye edilen filmler kritik özelliklerini koruyabilmektedir. Bu nedenle VCI'ların bu şekilde uygulanması, ambalaj endüstrilerinde umut verici bir korozyon önleme sürecidir.

Alt tabaka olarak genellikle yüksek kaliteli nötr doğal kraft kağıt kullanılır. Kağıt, genellikle iki parçadan oluşan VCI kimyasal çözeltisi ile empenye edilebilir veya kaplanabilir. VCI kimyasalının kendisi ve genellikle akrilik bazlı özel bir bağlayıcı ile empenye edilir. Sevkiyatların, depolanan ürünlerin ve proses halindeki metallerin yıllarca korunmasını ve korozyona uğramamasını sağlamak için çok önemlidir. VCI kağıtları tek tarafa ya da her iki tarafa da empenye edilebilir. VCI kağıtları çevre açısından güvenlidir, tamamen geri dönüştürülebilir ve tekrar kullanılabilir, biyolojik olarak parçalanabilir ve toksik değildir [41].



Şekil 1.5. Çeşitli VCI poşet ve kağıtları.

Pazarlar: Otomotiv, inşaat, tarım, metal işleme, elektronik, askeri, gümüş, bakır, değerli metaller, petrol ve gaz, havacılık, çelik ve çelik servis merkezleri.

Uygulamalar: Yurtiçi sevkiyat, ihracat sevkiyatı, envanter depolama, proses içi operasyonlar, duruşlar sırasında, uzun süreli depolama.

1.4.4. VCI Film ve Kaplama

VCI filmler, metal ürünlerin güvenli, temiz ve kuru bir şekilde paketlenmesine olanak tanıyan kullanımı kolay bir formda bariyer paketleme avantajını korozyon önleyici koruma ile birleştirmektedir. VCI filmler, körükleme, döküm veya ekstrüzyon kaplama işlemleri sırasında VCI konsantresinin reçine karışımına dahil edilmesiyle elde edilir [47].

En yaygın kullanılan reçineler arasında düşük yoğunluklu, doğrusal düşük yoğunluklu ve yüksek yoğunluklu polietilen bulunur. Bu reçineler, geri dönüştürülebilir olmaları, düşük maliyetli olmaları ve neme karşı iyi bariyer sağlamaları nedeniyle tercih edilir. Hafif yapıları ve çoğu çözücüye karşı dirençli olmaları, endüstriyel ve tüketici bazlı uygulamalar için uygundur. Ayrıca çevre dostu olmaları ve gıda ile dolaylı temas için FDA onayına sahip olmaları, özellikle ambalajlama ve çeşitli kaplama çözümlerinde önemli bir avantaj sağlamaktadır [48].

VCI kaplama, solvent ve yağ bazlı korozyon inhibitörlerinin yerine kullanıcı dostu bir alternatiftir. Ortam koşullarında, şeffaf koruyucu kaplama en fazla 20 dakika içinde kurumaktadır. Yapışkan veya yapışkan ürünlerin aksine, bu kaplama kir veya tozu üzerine çekmemektedir. Demir içeren metaller ve paslanmaz çelik üzerinde kullanımı güvenlidir ve çoğu elastomere veya plastiğe zarar vermez [45].

Pazarlar: Otomotiv, inşaat, metal işleme, elektronik, askeri, petrol ve gaz, havacılık, çelik ve çelik servis merkezleri.

Uygulama: Yurtiçi sevkiyat, ihracat sevkiyatı, envanter depolama, proses içi operasyonlar, duruşlar sırasında, uzun süreli depolama.

1.4.5. Masterbatch ve Aerosol

Elektrikli ekipmanları koruyan VCI ile güçlendirilmiş aerosoller çeşitli formlarda kullanılmaktadır. Elektrosprey nemli ortamlara karşı korozyonu önlemektedir. Hafif yağlı bir sıvı, paslanmaya ve atmosferik korozyona maruz kalan makine aletlerini, el aletlerini ve silahları korumak için görünmez bir buhar yaymaktadır. Bir çözücü içinde çözülmüş bir penetrant, yüzey kusurlarının bulunmasında güvenilirlik sağlamaktadır [49].



Şekil 1.6. Masterbatch VCI.

VCI masterbatch, polimer işleme sürecinde korozyonu önleyen filmler, torbalar ve ambalajlar üretmek için kullanılan özel bir katkı maddesi formülasyonudur (Şekil 1.6). Polimer taşıyıcı içinde dağılmış konsantre VCI bileşiklerinden oluşur ve genellikle polietilen (PE) veya polipropilen (PP) kullanılır. Ekstrüzyon veya kalıplama sürecinde eklenerek VCI işlevli ambalaj malzemeleri üretilmektedir [29], [50].

Masterbatch'lerde kullanılan VCI'lar, kullanım amaçlarına uygun olarak, örneğin metal işleme sıvıları, mürekkepler, pas önleyiciler ve sökücüler, dişliler, motor ve makine yağları gibi su, yağ, solvent ve kerosen gibi birçok ortamda çözülebilmektedir. Bazıları yapışkan, emülsifiye edilebilir, film oluşturma özelliklerine sahip viskoz sıvılardır. VCI'lı masterbatchler özel amaçlar için üretilebilir, örneğin düşük yoğunluklu polietilen, petrol rafinerileri ve kimyasal tesisler gibi agresif, aşındırıcı ortamlarda çalışan ekipmanı korumak için bir reçine olarak üretilebilmektedir [49].

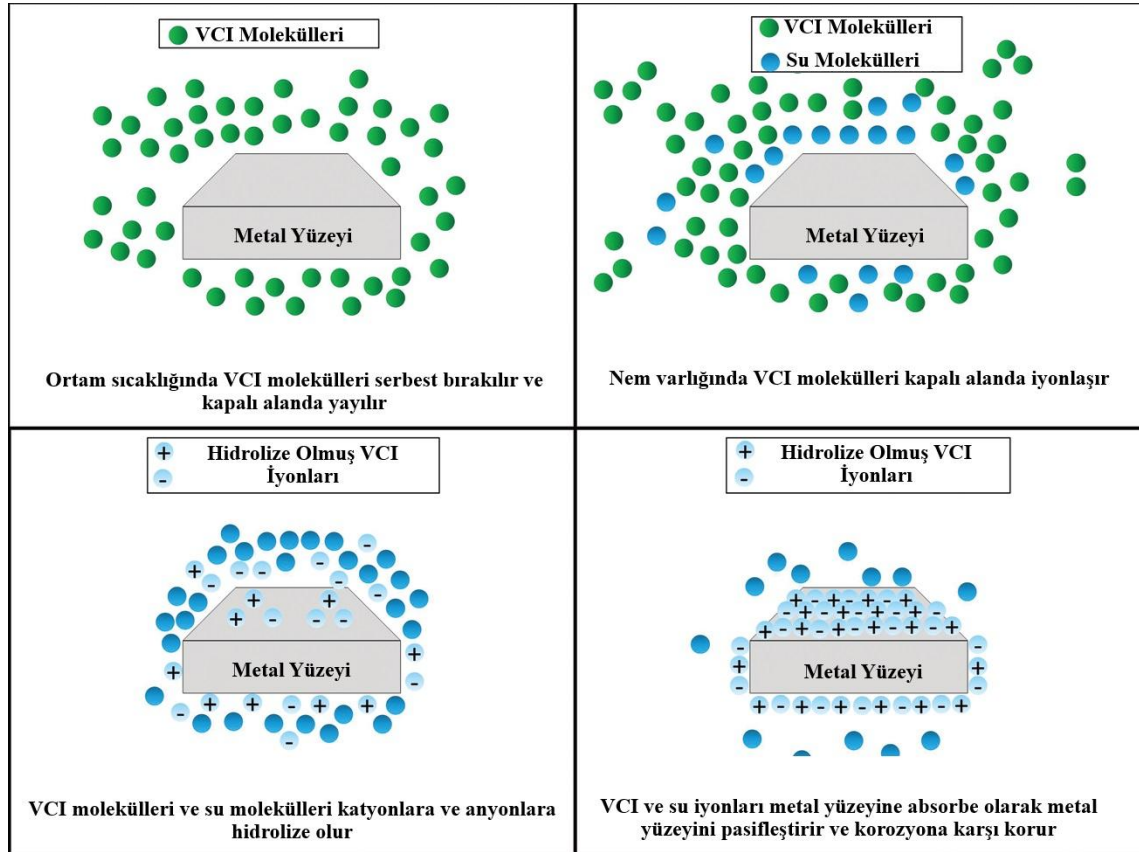
Ekonomik açıdan bakıldığında, VCI masterbatch, yağlar, kurutucular veya metalik kaplamalar gibi geleneksel korozyon koruma yöntemlerine göre önemli avantajlar sunar. Korozyon inhibitörlerini doğrudan ambalaj filmlerine entegre ederek, üreticiler depolama ve nakliye sırasında demir ve demir dışı metaller için temiz, kuru ve temassız koruma sağlayabilirler. Bu yöntem, işçilik maliyetlerini azaltır, kullanımdan önce yağdan arındırma ihtiyacını ortadan kaldırır ve kontaminasyon riskini en aza indirir; bu, otomotiv, elektronik, havacılık ve makine imalatı gibi sektörler için önemli bir avantajdır [48].

VCI masterbatch'in önemli bir ekonomik avantajı, sanayileşmiş ülkelerde yıllık GSYİH'nın yaklaşık %3-4'ünü oluşturan korozyonla ilgili kayıpları azaltmadaki rolüdür [2]. VCI masterbatch bazlı ambalajlar, özellikle bileşenlerin değişken nem ve sıcaklık koşullarına maruz kaldığı küresel tedarik zincirlerinde, korozyon nedeniyle iadeler, hurda oranları ve garanti taleplerini önemli ölçüde azaltabilir [3]. Ayrıca, VCI masterbatch'ler, ikincil korozyon koruma adımlarına olan ihtiyacı ortadan kaldırarak, metal parçaların üretim hattından doğrudan paketlenip sevk edilmesini sağlayarak yalın üretim ve tam zamanında lojistiği destekler. Bu, paketleme süresinin kısalması, elleçleme maliyetlerinin düşmesi ve operasyonel verimliliğin artması anlamına gelir. Katkı maddesi, film kalınlığı, koruma süresi veya geri dönüştürülebilir plastiklerle uyumluluk gibi özel uygulama ihtiyaçlarını karşılamak üzere özelleştirilebilir ve hem ekonomik hem de çevresel faydalar sağlamaktadır [4].

1.5. VCI ÇALIŞMA MEKANİZMASI

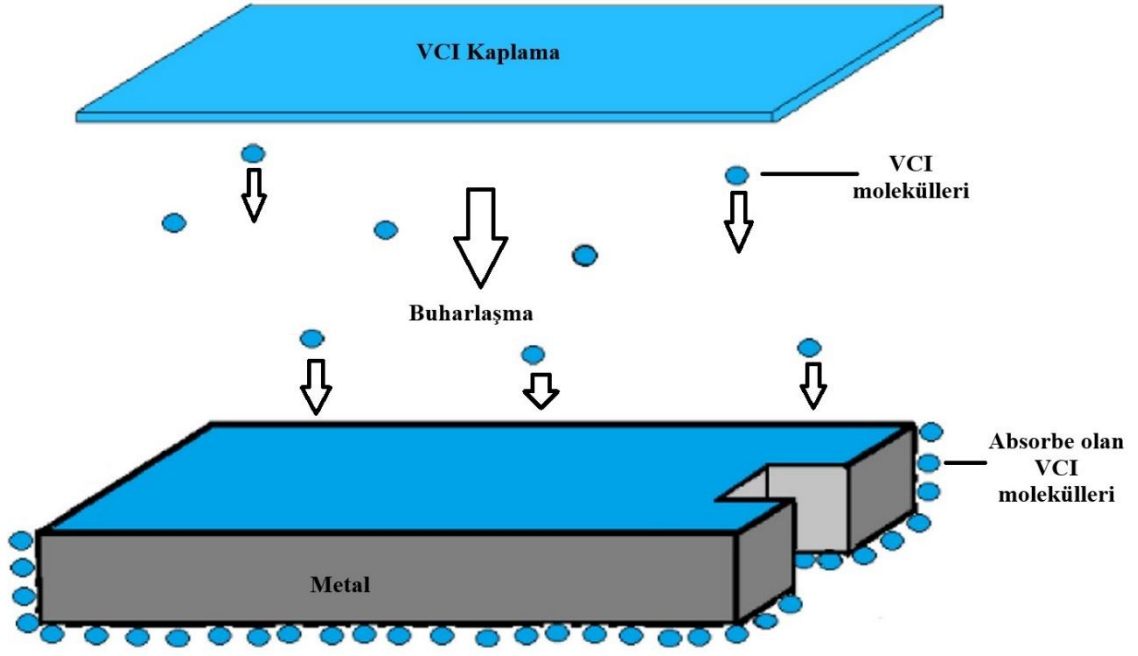
Uçucu korozyon inhibitörleri, molekülleri önemli bir basınçta buharlaşan ve daha sonra metal yüzeyinde adsorbe olarak ince bir korozyon koruma tabakası oluşturan maddelerdir. VCI, kapalı alanlardaki (örneğin ambalaj poşetleri) korozyonu azaltma

yeteneğine sahiptir. Koruyucu buhar, VCI içeren bir malzeme tarafından yayılır ve daha sonra parça yüzeyine geçerek ve yarıklara, çatlaklara, küçük deliklere ve diğer ulaşılmaz zor bölgelere nüfuz ederek alan boyunca dağıtılır. Buharlar, yüzeyde bulunan nem filminde çözünen mikroskobik kristaller şeklinde metal yüzeyinde yoğunlaşır (Şekil 1.7).



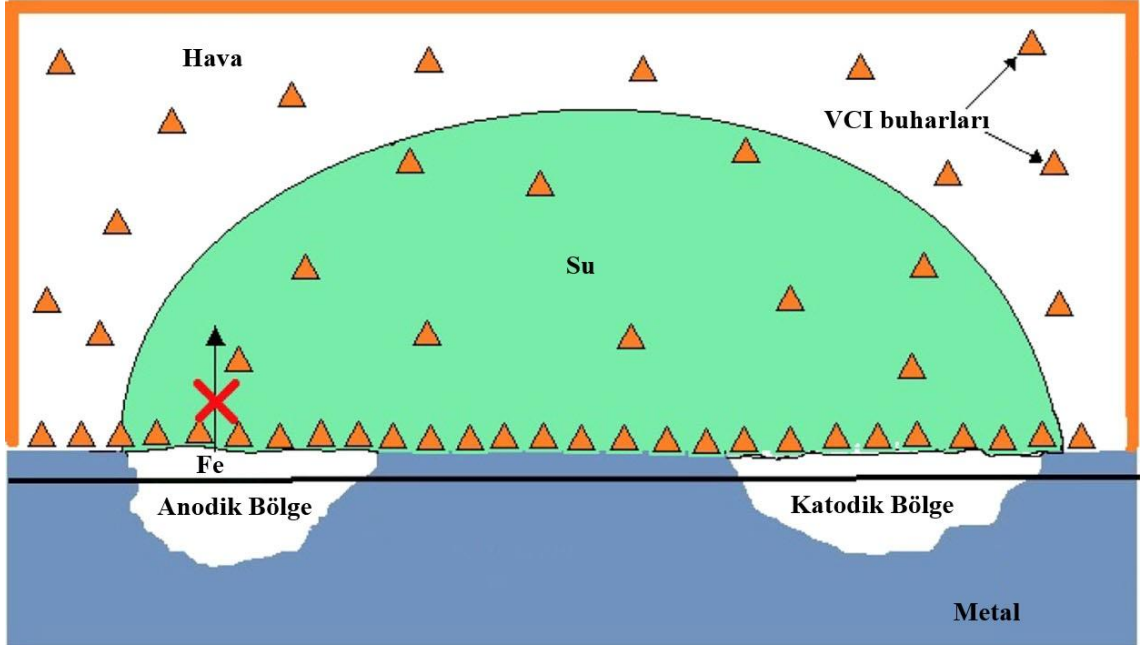
Şekil 1.7. VCI moleküllerinin metal yüzeyini koruması.

Uçucu korozyon inhibitörleri, korozyondan koruma özelliklerinin yanı sıra buhar basıncına da sahip olan bileşiklerden oluşmaktadır. Buharlaştırma özellikleri nedeniyle korozyon inhibitörü gaz fazına geçer ve depolama sistemi içindeki tüm hacmi sürekli bir kimyasal bulutla doldurur. Buhar konsantrasyonu belirli bir seviyeye ulaştığında, denge kurulur (ambalajın hava geçirmez olması şartıyla) ve bazı kristaller ürünün yüzeyinde hızla yoğunlaşır ve yüzeyde elektrokimyasal süreçleri engelleyen, korozyona yol açan ve böylece korozyonu önleyen monomoleküler bir tabaka oluşur [14], [15], [49], [51], [52]. Şekil 1.8’de gösterildiği gibi. VCI molekülleri ayrıca metal yüzeyine oksijen difüzyonunu azaltır ve elektrolitteki pH seviyesini kontrol etmektedir.



Şekil 1.8. VCI çalışma mekanizması.

VCI moleküllerinin çekimi su moleküllerinin çekiminden daha güçlüdür, böylece Şekil 1.8'de gösterildiği gibi nemi iter ve korozyonu önler [51], [52]. VCI ambalajı çıkarıldıktan sonra, VCI bileşenleri metal yüzeyden kalıntı bırakmadan çıkar, böylece metal nesnelerin daha sonra kullanılmadan önce temizlenmesi gerekmez. Bu, bileşenlerin yağlanması gibi diğer geçici korozyon koruma yöntemlerine kıyasla VCI içeren bir ambalajın belirleyici en önemli avantajı budur. VCI kaplamalarda da benzer şekilde, uçucu olan VCI kaplamalara dahil edilen VCI bileşeni yavaşça metalin yüzeyine gelir ve buharlaşarak görünmez bir kaplama tabakası oluşturur, böylece korozyon önlenmektedir.



Şekil 1.9. VCI moleküllerinin metal yüzeyinden suyu itmesinin gösterimi.

Kumar ve arkadaşlarına göre [53] VCI'lar tarafından korozyon inhibisyonunun çeşitli işleyiş biçimleri aşağıdaki gibi açıklanmıştır.

- Bağıl nem kritik değerinin altına düşürülerek.
- Ortamı, korozyon hızının önemli ölçüde düşük olduğu bir pH değerine kadar alkalileştirerek.
- Metal yüzeyini hidrofobik hale getirerek korozyon akım yoğunluğunu minimum değere indirerek metalin çevre ile reaksiyona girmesini engelleyerek.
- İnhibitörde daha fazla sayıda yalnız çiftin bulunması inhibisyon etkinliklerini artırır, ancak yalnız çift taşıyıcı atomun yakınında doymamışlık ve hacimli alkil gruplarının bulunması, sırasıyla rezonans stabilizasyonu ve sterik engelleme nedeniyle etkilerini geciktirmektedir.

Şekil 1.9'da, VCI kullanılarak korunan metal durumu gösterilmektedir ve VCI'da bulunan aktif madde buharlaşmakta ve paket içinde hapsedilen atmosferi doldurmaktadır. İnhibitör metalik yüzeye ulaşmadan önce ayrışır ve metalle temas eden havayı koruyucu gruplarla doyurur veya moleküller ayrışmadan, bozulmadan buharlaşır ve sadece metalik yüzeye ulaştıklarında ayrışır. İnhibisyon süreci, VCI buharı metal yüzeye temas ettiğinde başlamaktadır. Buharlar, dengeye ulaşılan kadar kapalı bir alan içinde dağılırlar. Denge, VCI bileşiğinin buhar basıncı tarafından belirlenmektedir [53].

Nem varlığında, serbest kalan ayrışmamış moleküller tuzların hidrolizine uğrayarak karboksilat anyonlarına ve organik katyonlara dönüşmektedir [6]. VCI koruyucu iyonlar daha sonra metal yüzeyine adsorbe olmaktadır. Adsorpsiyon işlemi sırasında, anyonlar anodik reaksiyonu engellemek için metalin anodik bölgesine adsorbe edilirken, organik katyonlar katodik bölgeye adsorbe edilir ve böylece katodik reaksiyon önlenmiş olmaktadır. Azot ve oksijen atomları üzerindeki π -elektronlarının ve yalnız elektron çiftinin varlığının bir inhibitörün metal yüzeyine adsorpsiyonunu kolaylaştırdığı iddia edilmektedir [3], [44], [54]. Bu durum, iyonların oksijen, klorür, su ve diğerleri gibi korozyona neden olan agresif iyonların difüzyonunu sınırlayan koruyucu bir bariyer oluşturması nedeniyle elektrokimyasal sürecin kesintiye uğramasıyla sonuçlanmaktadır [6].

1.6. UÇUCU KOROZYON İNHİBİTÖRLERİNİN ETKİNLİĞİNİ ETKİLEYEN FAKTÖRLER

Kimyasallar aktif kaldığı sürece korozyon genellikle önlenebilmektedir [55]. VCI'ların etkinliği temel olarak ambalaj malzemesi ve gözeneklilik, pH, sıcaklık, nem, asitlik, UV maruziyeti ve VCI bileşiminin konsantrasyonu, uygulama süresi ve uygulama yöntemi gibi faktörlere bağlıdır [6]. VCI bileşiklerinin etkinliği esas olarak bileşikler tarafından yayılan buhar basıncına ve metal yüzeyindeki adsorpsiyon gücüne bağlıdır. Adsorpsiyon gücü ne kadar iyi olursa, VCI molekülleri metal yüzeyine o kadar güçlü bir şekilde yapışmakta ve su moleküllerini iterek korozyonu önlemektedir. VCI içerisindeki korozyon inhibitörlerinin etkinliği aşağıdaki bölümlerde detaylı olarak tartışılmıştır.

1.6.1. Sistemin pH'ı

Tüm korozyon inhibitörlerinin en etkili oldukları bir pH aralığı mevcuttur. Yeterli metal korumasına ancak pH değeri 5,5-8,5 aralığında olduğunda ulaşılmaktadır [51]. Yumuşak çelikte yeterli korozyon inhibisyonu için etkili çözelti pH'ının benzoat, asetat ve karbonat bazlı VCI'lar için 6,5-8,5 gibi nötre yakın ve bazik geniş bir pH aralığında olduğu bulunmuştur [16]. Nitrit bazlı korozyon inhibitörlerinin 5,5-6,0 pH değerinin altında etkinliklerini kaybettikleri tespit edilmiştir. Polifosfatların sadece 6,5-7,5 aralığında etkili olduğu, kromatların ise genellikle 8,5 pH değerinde kullanıldığı tespit edilmiştir [40]. Bazı durumlarda etkili çözelti pH'ının güçlü alkali olduğu görülmüştür ($\text{pH} \geq 10,4$). Benzoat, asetat ve karbonat gibi zayıf karboksilat anyonları için 9-10,3 aralığında, güçlü

karboksilat anyonlarında ise ≥ 11.4 olarak bulunmuştur [56].

Etkili korozyon önleme pH'ının yalnızca bazik bir ortamda elde edildiğini göstermektedir. Ayrıca, yeterli koruma için aminin buharda fazla miktarda bulunması gerektiğini, aksi takdirde karışımların korozif olabileceğini göstermektedir. Metalik yüzeydeki pH değeri büyük ölçüde VCI bileşenlerinin uçuculuğundan etkilenmektedir [56].

1.6.2. Sıcaklık ve Nem

Metallerin korozyon hızı, depolama ve nakliye sırasında sıcaklık ve nemdeki değişimlerle artmaktadır. Bazı inhibitörlerin etkinliği sıcaklık ve nemdeki artışlarla azalmaktadır [56]. İnhibitörler daha yüksek sıcaklıklarda kullanıldığında, bazı inhibitörlerin etkinliklerini sürdürebilmeleri için daha yüksek inhibitör konsantrasyonları gerekmektedir [53]. Bununla birlikte, diğer korozyon inhibitörleri sıcaklıktaki artışla birlikte etkinliklerini tamamen kaybedebilirler. Bunun tipik bir örneği, 40 °C'nin altında etkili olan ancak daha yüksek sıcaklıklarda ortofosfatlara dönüşme olasılığı nedeniyle etkinliğini kaybeden polifosfattır [49].

Bommersbach ve diğerleri sıcaklığın amin ve karboksilik asit bazlı VCI'lar üzerindeki etkisini incelemiştir. Çalışma, 60 °C'den daha yüksek bir sıcaklıkta demir metali için düşük koruyucu verim olduğunu, %30'dan daha az verim elde edildiğini ortaya koymuştur [18]. Bu durum, yüksek sıcaklıklarda koruyucu tabakanın oluşumunu bozan demir çözünme kinetiğine bağlanmıştır. Daha yüksek sıcaklıklarda korozyon inhibisyonunun etkinliğinin azalmasının, adsorbe edilen inhibitörlerin desorpsiyonu ve oksijenin tükenmesinin bir sonucu olduğu, bunun yokluğunda benzoat gibi bazı inhibitörlerin koruyucu etkisinin olmadığı bildirilmiştir [57]. 50°C'nin altındaki sıcaklıkların metal yüzeyindeki koruyucu filmi koruduğu bildirilmiştir [18].

Nem, VCI'ların etkinliğini etkileyen bir diğer önemli faktördür. Metallerin korozyon hızını doğrudan etkiler çünkü nem, korozyon reaksiyonlarının gerçekleşmesi için gerekli olan elektrolitleri sağlar. Genel olarak, nemdeki bir artış metalin korozyon hızında da bir artışa neden olmaktadır [58].

1.6.3. İnhibitör Konsantrasyonu

Atmosferik korozyonda inhibitör konsantrasyonunun etkisini tespit etmek zordur. Ancak sulu ortamda kullanılan inhibitörlerin performansı konsantrasyonun önemli bir faktör olduğunu açıkça göstermektedir. Bir korozyon inhibitörünün etkinliği büyük ölçüde

inhibitörün konsantrasyonuna bağlıdır [2]. Tamamen etkili olabilmesi için inhibitörlerin sulu ortamda belirli bir minimum konsantrasyonda bulunması gerekmektedir. Bu nedenle hem başlangıç konsantrasyonu hem de uygulama sırasındaki konsantrasyon önemlidir. Ambalaj malzemelerindeki VCI'lar üzerine yapılan bir çalışmada, folyodaki nitrit VCI konsantrasyonundaki azalmanın korozyon inhibitörünün yeterli metal koruması sağlayamamasına neden olduğu bildirilmiştir [59]. Karbon çeliği için 1,3-bis dietilamino-propan-2-ol ve 1,3-di-morfolin-4-il-propan-2-ol'ün inhibisyon performansının inhibitör konsantrasyonundaki artışla birlikte arttığı bulunmuştur. Submaranian ve diğerleri oktilamin bazlı VCI konsantrasyonundaki artışla inhibitörün etkinliğinde bir artış olduğunu bildirmiştir [60].

1.6.4. Buhar Basıncı

Buhar basıncı, etkili VCI taşınmasını kontrol etmek için önemli bir parametredir [61]. VCI'nın buhar basıncı Knudsen efüzyonu, Regnault dinamiği, torsiyon efüzyonu ve mikrobalsan yöntemleri gibi çeşitli yöntemler kullanılarak belirlenmektedir [10], [14], [15]. Literatürdeki mevcut buhar basıncı değerleri bazı tutarsızlıklar içermektedir. Bu nedenle verilerin tekrarlanabilirliği büyük ölçüde deneysel parametrelere ve buhar basıncını belirlemek için kullanılan yöntemle bağlıdır [10], [14], [15]. Çok düşük bir buhar basıncı, korumanın yavaş oluşmasına neden olmakta ve bu da yetersiz korozyon korumasıyla sonuçlanabilmektedir. Buhar basıncı çok yüksek olduğunda, VCI'ların etkinliği yüksek tüketim oranları nedeniyle kısa bir etki süresiyle sınırlı kalabilmektedir. Bu nedenle VCI'ların uçuculuğu, optimum metal koruması sağlamak için yeterli olmalıdır [61]. Çok yüksek buhar basıncı, inhibitörün hızlı buharlaşmasına ve çevre atmosferde dağılmasına izin vermektedir. Bununla birlikte, ortaya çıkan koruyucu tabaka kararsızdır. Çok düşük buhar basıncı kararlı bir koruyucu tabaka oluşturur, ancak oluşum süreci çok yavaştır [11].

Koehler ve Reinhard, VCI bileşikleri tarafından inhibisyonun esas olarak yeterli ölçüde buharlaşma kabiliyetlerine bağlı olduğunu ve ambalajlardaki VCI'lar tarafından demir içeren metallerin korunmasının nötr ila hafif alkali koşullar altında güçlü alkali koşullara göre daha etkili olduğunu bulmuştur [52].

Buhar basıncına bağlı olmasının yanı sıra, VCI'nın etkinliği su geçirme miktarına da bağlıdır. Bu nedenle, düşük buhar basınçlı bir VCI bileşiği yüzeyi korumaya başlamadan önce korozyon başlayabilir ve bu nedenle yeterli buhar basıncına sahip bir VCI bileşiği

yalnızca korozyonun önlenmesine yardımcı olabilir [11].

1.6.5. Diğer Faktörler

VCI'ların etkinliği değerlendirilirken bir sistem yaklaşımı uygulanmalıdır. Korozif ortamlar, metal türü, maruz kalan yüzeylerin durumu ve inhibitörün kimyasal yapısı büyük bir rol oynamaktadır. VCI'lar için ortam su buharının varlığını içerir ancak CO₂ veya SO₂ gibi diğer korozif gazlar da mevcut olabilir. Bir metal için etkili olan bir inhibitör başka bir metal için etkili olmayabileceğinden metalin doğası önemlidir [57]. Örneğin, sikloheksilamin ve disikloheksilamin korozyon inhibitörlerinin SO₂ ortamında yumuşak çelik ve çinko için bakırdan daha etkili olduğu bulunmuştur [62].

Metal yüzeyin durumunun da etkisi vardır. Temiz, pürüzsüz metal yüzeyler daha düşük inhibitör konsantrasyonları gerektirir ve tam koruma kolayca elde edilebilirken, kirli veya pürüzlü metal yüzeyler daha yüksek inhibitör konsantrasyonları gerektirir ve yine de tam metal koruması garanti edilemez.

İnhibitörün kimyasal yapısının önemli olduğu açıktır. Elektron yoğunluğundaki bir artışın inhibisyon etkinliğinde bir artışa yol açtığı bildirilmiştir [60]. Amin karboksilatlarda, karboksilik asit zincir uzunluğu VCI'ların etkinliğinde önemli rol oynayan bir diğer faktördür. Polimerler gibi VCI taşıyıcı malzemenin doğası da inhibitörün etkinliğinde önemli bir rol oynamaktadır. Bazı VCI'lar etkinliklerini hızla kaybederek korozyon hızında artışa ve bazı plastik taşıyıcıların renginde değişikliğe neden olmaktadır. Ancak bu sorun, inhibitörün hızlı kaybını önlemek için sıkı bir ambalaj kullanılarak ele alınmaktadır [10]. Sodyum benzoat emdirilmiş kağıt karbon çeliğinde parlaklık kaybını önlerken, benzotriazol emdirilmiş kağıdın bakır ve alaşımları için iyi bir korozyon inhibitörü olduğu bulunmuştur [15].

Uçucu korozyon önleyici bileşiklerin etkinliği, VCI'ların hala yeterli korozyon koruma özelliklerine sahip olabileceği VCI kaynağından uzaklık olarak tanımlanan korozyon koruma yarıçapına da bağlıdır. Yarıçap VCI'nın buhar basıncına bağlıdır, ancak VCI bileşiğinin hizmet ömrü de buhar basıncına bağlıdır. Atmosferik koşullar altındaki buhar basınçları (daha doğrusu süblimleşme eğilimleri), bileşiklerin kapalı bir alan içinde metal yüzeyine önemli ölçüde buhar fazı taşınmasına izin verecek kadar yüksek olmalıdır. Adsorpsiyon güçleri, oksit kaplı metal yüzeyinde (doğrudan veya yoğunlaşmış su filmi içinde çözündükten sonra) yüksek olmalı ve yüzeyle etkileşime girerek depolama ve taşıma sırasında metal korozyonunu engellemelidir [15].

1.7. LİTERATÜR TARAMASI

Bu bölümde uçucu korozyon inhibitörleri hakkında genel bir literatür taraması yapılmıştır.

Vuorinen ve Skinner elektron yoğunluğundaki artışın inhibisyon etkinliğinde bir artışa yol açtığı bildirilmiştir [35]. Yaptıkları çalışmada amin karboksilatlar, karboksilik asit zincir uzunluğu VCI'ların etkinliğinde önemli rol oynayan bir faktör olduğunu göstermişlerdir. Amonyum monokarboksilik asitlerin VCI olarak etkinliğinin aşağıdaki sırayla azaldığı göstermiştir:

Amonyum kaprilat > Amonyum laurat > amonyum oleat ≈ amonyum stearat

Amonyumu oluşturan karboksilik asit zincir uzunluğu ne kadar uzunsa, inhibitörün o kadar az etkili olduğu bulunmuştur [35].

Hassan ve arkadaşları bir dizi aromatik asit türevi kullanarak moleküler yapının alüminyum metalinin korozyon inhibisyonunun etkinliği üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Makalelerinde, karboksilik aside bağlı benzen halkasının korozyon inhibitörlerinin etkinliğine katkıda bulunduğunu iddia etmişlerdir. Çalışılan inhibitörlerin etkinliğinin alkali ve asidik ortamlarda aşağıdaki sırayla azaldığı bulunmuştur:

Benzofenon (%100) > benzoik asit > asetofenon > benzaldehit > benzamid

Benzofenonun yüksek korozyon koruma etkinliğinin nedeni, daha iyi yüzey kaplama özellikleri kazandıran büyük boyutuna bağlanmıştır. Bununla birlikte, bağlı hidrojen atomunun endüktif etkisi nedeniyle, karbonil karbon benzamidin benzaldehyden daha az etkili olduğu bulunmuştur [63].

Rammelt ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada seçilen buhar fazı korozyon inhibitörlerinin (Karboksilik asitler (benzoik, oktanoik ve nonanoik asit) ve bunların bazı tuzları (sodyum oktanoat, sodyum benzoat, etanolamonyum benzoat, sikloheksil-amonyum benzoat) ve ayrıca bazı aminler (etanolamin, sikloheksilamin) ve azoller (benzotriazol, benzimidazol)) varlığında yumuşak çeliğin pasivasyonunun bazı yönleri ele almışlardır. Özellikle buharlaşma yetenekleri süblimasyon testleri ile değerlendirilmiş ve yumuşak çeliğin inhibisyon mekanizmasındaki rolleri açık devre potansiyeli (OCP) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri gibi elektrokimyasal yöntemlerle araştırılmıştır. Bazı karboksilatlar, aminler ve azollerin tek başına ve karışım

halinde nötr ve alkali çözeltide yumuşak çelik üzerinde koruyucu bir tabaka oluşturduğunu gözlemlemişlerdir. Pasivasyon mekanizmasının güçlü şekilde çözeltinin pH'ına bağlı olduğu gösterilmiştir. Ayrıca endüstriyel alkali temizleme banyolarından gelen kirleticilerin koruyucu özellikler üzerindeki etkisi analiz edilmiştir [16].

Quraishi ve Jamal, beş yeni organik uçucu korozyon inhibitörü (VCI), 1,6-diaminoheksan ile sinamik asit, nitrobenzoik asit, ftalik asit, maleik asit ve ortofosforik asit gibi çeşitli asitler kullanılarak sentezlendi ve bunların alüminyum, çinko ve yumuşak çeliğin korozyonu üzerindeki inhibe edici etkisi çeşitli standart yöntemlerle değerlendirmişlerdir. Diaminoheksanların korozyon önleyici etkisinin bir amino grubu ve karboksilat anyonlarının varlığına atfedildiğini ortaya koymuştur. Buna ek olarak, aminoheksan moleküllerinin N atomunda bulunan para-elektronlar ve yalnız bir elektron çifti de inhibitör moleküllerinin metal yüzeye adsorpsiyonunu kolaylaştırdığını bildirmiştir. Nitrobenzoatların korozyon önleyici etkisi bir nitro grubu, aromatik halka ve karboksilat anyonunun varlığına atfedilmiştir. Ortofosfatın inhibitör etkisi p-elektronlarının varlığına atfedildi, bu da inhibitör moleküllerinin metal yüzeye adsorpsiyonunu kolaylaştırmıştır. Elektrokimyasal potansiyodinamik polarizasyon yöntemi de inhibitörlerin elektrokimyasal doğasını anlamak için kullanılmıştır. Araştırılan tüm VCI'ler tüm metaller için %80'lere varan çok iyi inhibisyon verimliliği göstermiştir [64].

Mikhailovski ve arkadaşları 3 adet ticari VCI inhibitörü ile saha araştırması yapmıştır. İki yıllık saha araştırmasında (kırsal, kentsel ve deniz atmosferlerinde) çelik, pirinç, alüminyum ve magnezyum alaşımlarıyla temas eden uçucu inhibitörlerin hızlandırılmış testlerinin sonuçları raporlanmışlardır. VCI'ların koruyucu değerlerinin, testlerin yapıldığı bir yılda yukarıda belirtilen tüm atmosferlerde %30 ila %60 oranında azaldığı bulunmuştur. Kapalı polietilen torbalarda, metaller ve alaşımlar, inhibitörün yapısından bağımsız olarak, hem uçucu inhibitörler olmadan hem de uçucu inhibitörlerle yüksek korozyon direncini korumuştur. Engellenen sistemler için, saha ve hızlandırılmış testlerin sonuçlarının korelasyon gösterdiği bildirilmiştir [51].

Wan ve arkadaşları VCI malzemelerinin etkinliğini değerlendirmek için geliştirilen modifiye edilmiş bir yöntem üzerine sistematik bir araştırma yürütmüştür. 50 mm × 25 mm × 2 mm boyutlarındaki metal numune, şeffaf yapışkan bantla bir beherin tepesine düz bir şekilde monte edilmiş ve düzenek sabit sıcaklıktaki bir su banyosuna yerleştirilmiş ve VCI'ların aynı anda beherin dibine yerleştirilen damıtılmış suyun buharlaşmasını hızlandırmak için yaklaşık 40 °C'de tutulmuştur. Deneysel sonuçlar, numunenin kütle

kaybıyla hesaplanan korozyon hızının ve pas görünümünün mükemmel olduğunu göstermektedir. Modifiye edilmiş yöntem, formül tarama testi ve VCI malzemelerinin hızlı etkinlik değerlendirmesi için uygun olduğu rapor edilmiştir [65].

Lavanya ve arkadaşları oktilpalmamid, oktilstearamid, oktilkaprilamid ve disikloheksilaminbenzotriazol gibi dört farklı organik amidin sentezlenmesi ve karakterize edilmesi ve ayrıca bunları buhar ve Cl₂ gaz ortamında yumuşak çelik üzerinde uçucu korozyon inhibitörü olarak kullanarak korozyon koruma davranışını karakterize etmiştir. Metal numunenin yüzey karakterizasyonu taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopik (FT-IR) ile analiz edilmiştir. Korozyon hızını ve inhibisyon verimliliğini karakterize etmek için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), potansiyodinamik polarizasyon çalışmaları ve ağırlık kaybı çalışmaları gibi elektrokimyasal ve elektrokimyasal olmayan çalışmalar gerçekleştirilir. Polarizasyon ölçümü, korozyon inhibitörlerinin ağırlıklı olarak katodik inhibitör olarak karışık inhibitör gibi davrandığını göstermiştir. Sonuç olarak, yukarıdaki tüm karakterizasyonlar sonucunda oktilkaprilamid ve disikloheksilaminbenzotriazol Cl₂ ve buhar ortamında en iyi VCI olduğu bulunmuştur [66].

Focke ve arkadaşları amin-karboksilik asit bazlı uçucu korozyon inhibitörlerini simüle eden model bileşikler termogravimetrik analiz ve Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi ile karakterize etmiştir. Bu sistemler genellikle demir içeren metalleri atmosferik korozyona karşı korumak için eş molar karışımlar olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmanın temel bulgusu, bu tür eş molar karışımlar tarafından salınan buharların başlangıçta yalnızca neredeyse serbest amin içermesidir. Amin-karboksilik asit bazlı uçucu korozyon inhibitörleri genellikle ticari uygulamada eşmolar karışımlar olarak kullanılır. Mevcut çalışma, 1-oktanoik asit ile 1-heksilamin, morfolin veya trietilamin karışımlarının performansını araştırmıştır. 1:1 karışımları, Skinner testinde yumuşak çelik için VCI olarak etkili olduğunu kanıtlamıştır. Ancak, bu tür sistemler tarafından salınan buharların bileşiminin zamanla değiştiği bulunmuştur [67].

Zhang ve arkadaşları karbon çeliğinin geçici korunması için yeni bir uçucu korozyon inhibitörü olarak bis-piperidinyummetil-üre sentezlemişlerdir. İnhibitörün VCI özelliği simüle edilmiş çalışma koşulları altında değerlendirilmiştir. İnhibitörün karbon çeliğinde korozyonu üzerindeki inhibisyon etkisini incelemek için EIS yöntemi uygulanmıştır. Sonuçlar, inhibitörün metal yüzeyinde metali daha fazla korozyona karşı koruyan koruyucu bir film oluşturabileceğini göstermektedir [68].

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1.1. Çalışma Elektrodu

Elektrokimyasal ve VCI testi deneyleri için kullanılan St-37 karbon çeliği Ereğli Demir Çelik firmasından temin edilerek 0,75 cm² yüzey alanı olacak şekilde silindirik olarak kesilmiştir. Çalışma elektrotlarının bileşimi Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Deneylerde kullanılan St-37 düşük karbon çeliğinin bileşimi (Kütlece %).

Numune	C	P	Mn	Si	S	Fe
Çalışma Elektrodu	0.17	0.05	1.4	0.3	0.05	98.03

2.1.2. VCI İçeriği

VCI testlerinde kullanılan korozyon inhibitörleri DBSE-0511, TRIEST MWB -2110 3-S Mühendislik Müşavirlik San. ve Tic. A.Ş. firmasından temin edilmiş olup, VCI testi ve elektrokimyasal testlerde kullanılmıştır. VCI çözeltisinin ayrıntılı içeriği “Uçucu Korozyon Önleyici Kaplama Çözeltisi” başlıklı 2025/002727 sayılı patent başvurusunda bulunabilir [69]. Deneylerde kullanılan VCI formülasyonunun içeriği Çizelge 2.2’de verilmiştir. VCI testlerinde kullanılan VCI kağıdı Çağdaş Kraft Kağıt firmasından temin edilmiştir.

Çizelge 2.2. VCI formülasyonu bileşimi.

Sample	% (kütlece)
TRIEST DBSE-0511	1-10
C6 karboksilik asit	1-10
TRIEST MWB-2110	10-40
İsopropil alkol (IPA)	30-60
Bütül diglikol (BDG)	1-10

2.1.3. Elektrokimyasal Deneylerin Yapılışı

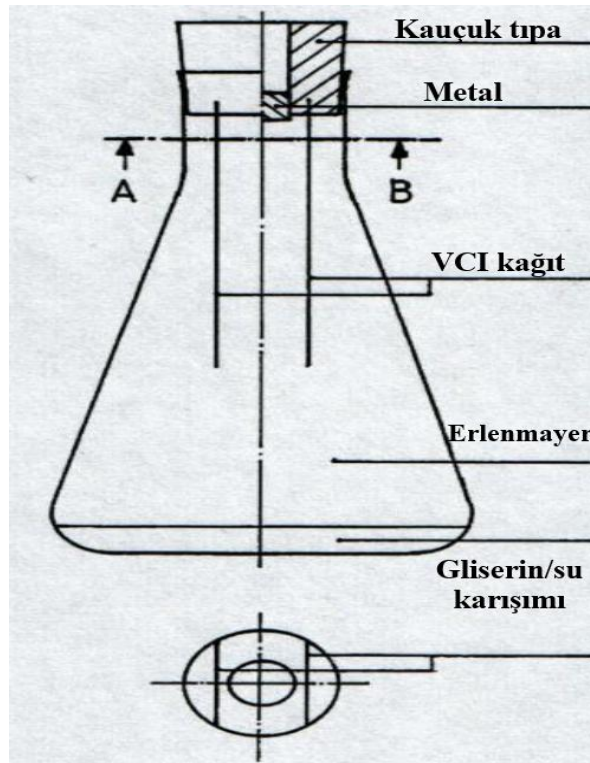
Deneylere başlamadan önce, elektrotların yüzeyleri 400 ile 2000 numara aralığındaki zımpara kâğıtları ile zımparalanarak temizlenmiştir. Temizlenen metal yüzeyi, saf su ile durulanmış ve deney hücresine yerleştirilmiştir. Çalışma elektrotu, karşı elektrot ve

referans elektrot içerisinde %3,5 NaCl çözeltisi bulunan korozyon hücresine konularak deney düzeneği oluşturulmuştur.

%3,5 NaCl çözeltisi içine yerleştirilen St-37 düşük karbon çeliği metalinin korozyon mekanizması, 2 saat boyunca EIS ve TP yöntemleri ile GAMRY 1010 E potansiyostat/galvanostat/ZRA sisteminde incelenmiştir. EIS ölçümleri 100 kHz ile 0.1 Hz frekans aralığında gerçekleştirilmiştir. Empedans analizleri için ZsimpWin 3.21 yazılımı kullanılmıştır. Potansiyodinamik polarizasyon yöntemiyle polarizasyon eğrilerinin elde edilmesi için, çalışma elektrotunun referans elektroda karşı denge potansiyeli 100 saniye boyunca ölçülmüş, ardından katodik ve anodik yönlerde ± 300 mV aralığında 1 mV/s hızla tarama yapılmıştır.

2.1.4. VCI Deneylerin Yapılışı

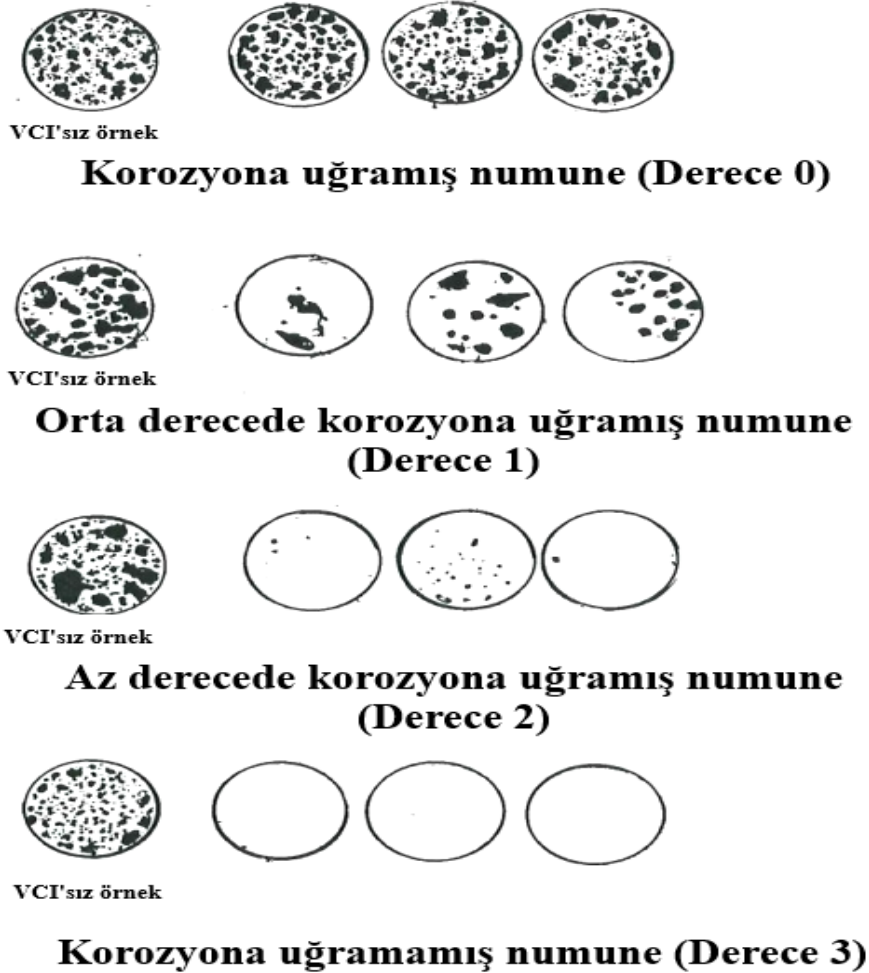
VCI testi Alman TL-8135-0043 numaralı test metoduna göre yapılmıştır. VCI testi, metal yüzeylerin korozyona karşı korunmasında VCI ürünlerinin etkinliğini değerlendirmek için kullanılmaktadır. VCI testinin amacı, belirli bir VCI ürününün metaller üzerindeki koruyucu etkisini ölçmek ve kıyaslamaktır. Bu testler, özellikle otomotiv ve endüstriyel uygulamalarda önemli korozyon önleyici ürünlerin geliştirilmesi için kritik öneme sahiptir.



Şekil 2.1. VCI test düzeneği.

Test için metal örnekleri (genellikle demir, çelik veya alüminyum) hazırlanır. Bu çalışmada metal örneği St-37 karbon çeliği kullanılmıştır. Standartda belirtilen 12 mm uzunluğunda ve 16 mm çapında kesilmiştir. Kesilen metal numunesi üst çapı 53 mm, alt çapı 45 mm, ortası metal numune için 15 mm delinen bir kauçuk tıpa içerisine zımparalanarak ve yüzeyi alkol/su karışımı ile temizlenerek yerleştirilmiştir. Kauçuk tıpağa bağlı 15 mm uzunluğunda bir tele VCI kağıdı takılmaktadır. Bu tıpa DIN 12385 geniş ağızlı bir erlene yerleştirilerek düzenek oluşturulur (Şekil 2.1). Erlenmayerin içine korozif ortam olarak Gliserin/su (%32/%78 oranında) karışımı eklenmektedir. 2 saat laboratuvar ortamında beklendikten sonra, 2 saat 40 °C’de etüvde bekletilmiştir. Etüvden çıkarıldıktan sonra kauçuk tıpa erlenmayerden çıkarılır ve metal yüzeyinde korozyon varlığına bakılmıştır.

VCI testinde korozyon dereceleri aşağıdaki gibi belirtilmektedir.



Şekil 2.2. VCI testi korozyon derecelendirmesi.

VCI testinden sonra metal yüzeyine bakılarak Şekil 2.2'deki gibi korozyon derecelendirilmesi yapılmaktadır. VCI'sız kör deneme numunesine göre kıyaslama yapılmıştır. VCI'sız örnek kadar veya daha fazla korozyona uğrayan numune Derece 0, VCI'sız örnekten daha az korozyona uğrayan numune Derece 1, VCI'sız örneğe göre üzerinde birkaç bölgede lokal korozyon oluşumu gözlenen numune Derece 2, VCI'sız örneğe göre üzerinde korozyon görülmeyen numune ise Derece 3 olarak sınıflandırılır. Sanayide istenen değer Derece 3'tür.



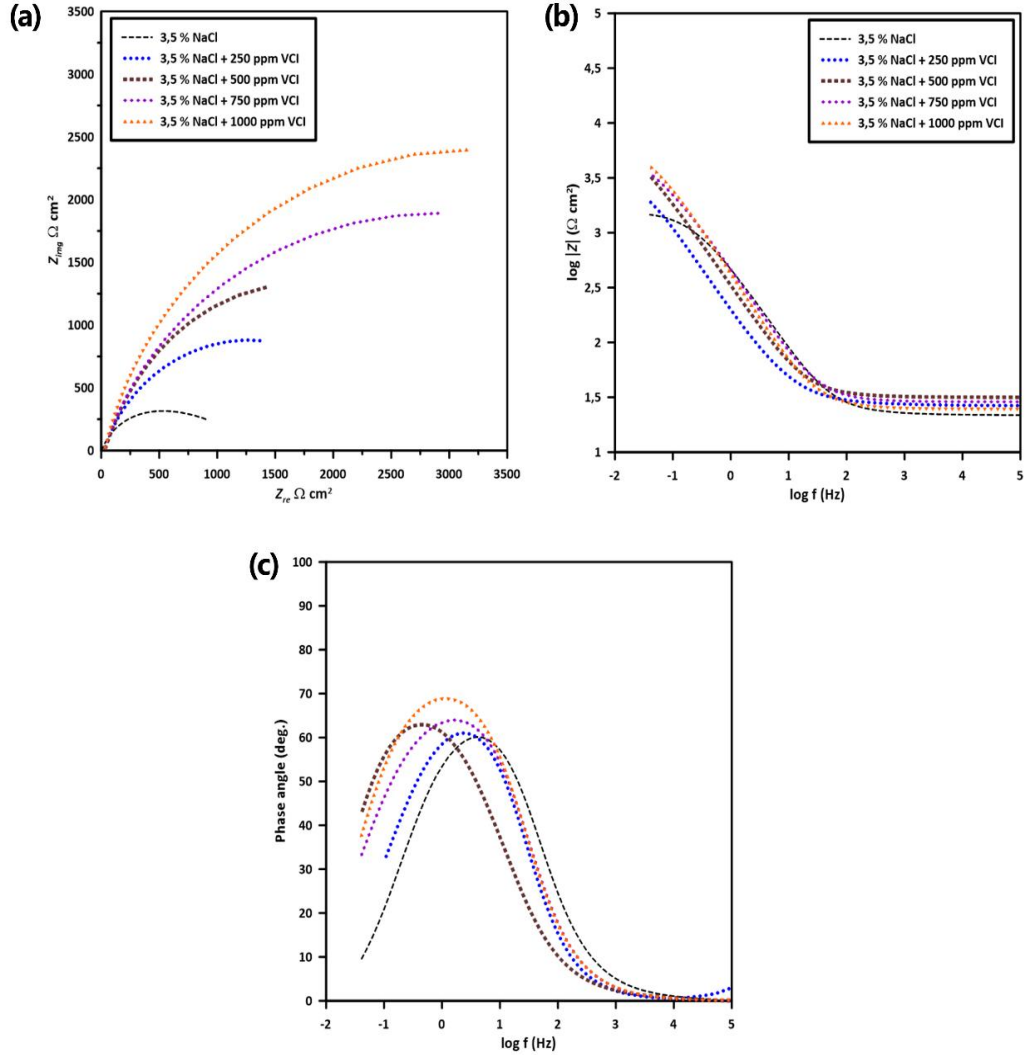
3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. ELEKTROKİMYASAL TEST SONUÇLARI

3.1.1. EIS Deneyleri Sonuçları

VCI formülasyonunun %3,5 NaCl çözeltisindeki çözünürlüğünün yüksek olduğu gözlemlenmiştir. VCI formülasyonunun farklı konsantrasyonlardaki korozyon önleme performansı, St-37 karbon çeliği için 25 °C'de %3,5 NaCl ortamında bir saatlik maruz kalma süresi boyunca EIS yöntemi kullanılarak değerlendirilmiştir. EIS ölçümlerinden elde edilen Nyquist grafiği, VCI formülasyonunun farklı konsantrasyonlarının %3,5 NaCl çözeltisindeki etkisini göstermektedir (Şekil 3.1 (a)). Yüksek frekanslarda Nyquist spektrumu, yük transferi kontrollü korozyon süreçlerinin tipik bir özelliği olan yarım daire benzeri bir şekil sergilemiştir (Şekil 3.1 (a)) [70]. Sadece %3,5 NaCl çözeltisine maruz kalan numuneler ve VCI formülasyonu ile muamele edilmiş numuneler için Nyquist grafiklerinin karşılaştırılması, VCI formülasyonunun eklenmesinin yarım dairenin büyüklüğünde gözle görülür bir artışa yol açtığını ortaya koymuştur. İnhibitör konsantrasyonu ile ilişkili olan bu artış, VCI formülasyonunun korozyon önleme kapasitesini göstermiştir [70], [71]. Yarım dairelerin artan VCI konsantrasyonu ile orantılı olarak genişlemesi, hassas formülasyon ayarlamalarıyla optimum inhibisyon verimliliğine ulaşılabileceğini göstermektedir. VCI formülasyonunun segmentlerinin, karboksilik asit ve bor-amin kompleksleri tarafından kolaylaştırılan şelasyon veya hidrojen bağı yoluyla metal yüzeyine yapıştığı öne sürülmektedir. Bu adsorpsiyon mekanizması muhtemelen aktif reaksiyon bölgelerini engelleyerek ve yük transferini azaltarak inhibisyon etkisine katkıda bulunduğu düşünülmektedir. Nyquist grafiklerindeki mükemmel yarım daire davranışından sapma, literatürde sıklıkla tartışılan bir olgu olan arayüzey empedansının frekans dağılımına bağlanmaktadır [59], [72]. Katkıda bulunan faktörler arasında (i) çalışma elektrodunun yüzey pürüzlülüğü, (ii) alt tabakanın heterojenliği, (iii) metal veya elektrolitteki safsızlıklar, (iv) tane sınırları, (v) yüzey katmanlarının oluşumu ve (vi) korozyon ürünlerinin veya inhibitör moleküllerinin adsorpsiyonu yer almaktadır [72], [73], [74].

Bode modülü grafiği (Şekil 3.1 (b)) Nyquist diyagramlarında gözlemlenen eğilimlerle uyumludur. İnhibitör konsantrasyonu arttıkça, empedans daha pozitif değerlere doğru kaymakta ve bu da korozyon direncinin arttığını göstermektedir. Ek olarak, faz açıları (Şekil 3.1 (c)) tüm inhibitör konsantrasyonlarında sürekli olarak 70°'ye yaklaşarak önemli difüzyon etkilerini ortadan kaldırmaktadır [70].



Şekil 3.1. Farklı konsantrasyonlarda VCI formülasyonunun yokluğunda ve varlığında %3,5 NaCl çözeltisindeki St-37 karbon çeliği için (a) Nyquist, (b) Bode modülü ve (c) Faz açısı gösterimleri.

St-37 karbon çeliğinin %3,5 NaCl çözeltisindeki korozyon direncini ve VCI formülasyonunun etkinliğini ölçmek için Nyquist spektrumları bir $R(QR)$ eşdeğer devresi kullanılarak analiz edilmiştir. Veri analizi ZSimpWin 3.21 yazılımı ile gerçekleştirilmiştir. Deneysel ve simüle edilmiş veriler arasındaki uyumun iyiliğini

gösteren Ki-kare (χ^2) değeri minimize edilerek empedans modelinin doğruluğu teyit edilmiştir. Elektrokimyasal empedans parametreleri Çizelge 3.1'de özetlenmiştir. İnhibitör konsantrasyonu arttıkça, n parametresi bir değerine yaklaşarak substrat yüzeyinin kapasitif davranışına işaret etmektedir [75], [76]. Yük transfer direnci (R_{ct}) değerleri, inhibitör içeren çözeltilerde boş sisteme kıyasla önemli ölçüde daha yüksektir ve R_{ct} ile inhibitör konsantrasyonu arasında doğrudan bir korelasyon olduğu görülmektedir. Tersine, çift katmanlı kapasitans (C_{dl}) R_{ct} ile ters bir ilişki sergilemiş, bu da inhibisyon etkisinin VCI formülasyonunun adsorpsiyonundan ve metal yüzeyinde aşamalı olarak koruyucu bir tabaka oluşumundan kaynaklandığını doğrulamıştır [77]. Çalışma ortamında VCI formülasyonunun inhibisyon verimliliği (IE%) Eşitlik 1 kullanılarak hesaplanmıştır [78].

$$IE = \left(1 - \frac{R_{ct}^0}{R_{ct}}\right) \times 100 \quad (1)$$

burada R_{ct}^0 , VCI formülasyonu olmadan yük transfer direncini ve R_{ct} , VCI formülasyonu varken yük transfer direncini ifade etmektedir.

Çizelge 3.1. St- 37 metalinin %3,5 NaCl çözeltisinde farklı konsantrasyonlarda VCI formülasyonunun EIS sonucu.

İnhibitör Konsantrasyonu	R_s (Ω cm^2)	CPE		R_{ct} (Ω cm^2)	IE (%)	Chi- square
		Y0 ($\Omega^{-1} s^2 cm^{-2}$)	n $0 \leq n \leq 1$			
% 3,5 NaCl	1.02	0.0002696	0.75	953.16	-	8.980E-4
% 3,5NaCl + 250 ppm VCI	1.12	0.00002016	0.83	1443.29	33.96	8.665E-4
%3,5 NaCl + 500 ppm VCI	1.15	0.00001983	0.84	1498.83	36.40	9.108E-4
% 3,5 NaCl + 750 ppm VCI	1.09	0.00001251	0.88	2998.32	68.21	9.052E-4
%3,5 NaCl + 1000 ppm VCI	1.19	0.00001096	0.90	3313.75	71.24	8.519E-4

Çizelge 3.1'de, St-37 karbon çeliği için %3,5 NaCl çözeltisinde çözelti direncini temsil eden ve $1,02 \Omega.cm^2$ 'de ölçülen R_s dahil olmak üzere elektrokimyasal parametreleri sunmaktadır. VCI formülasyonunun varlığında hem R_s hem de R_{ct} değerleri artarken, sabit faz elemanının (CPE) Q parametresi azalmıştır. Spesifik olarak, inhibitörün yokluğunda,

Q değeri $0,0002696 \Omega^{-1} s^2 cm^{-2}$ ve R_{ct} değeri $953,16 \Omega.cm^2$ olarak kaydedilmiştir. 250 ppm VCI ilavesiyle R_s ve R_{ct} sırasıyla $1,12 \Omega.cm^2$ ve $1443,29 \Omega.cm^2$ 'ye yükselirken, Q değeri $0,0002016 \Omega^{-1}s^2cm^{-2}$ 'ye düşmüştür. Benzer şekilde, 1000 ppm VCI konsantrasyonunda, R_s ve R_{ct} sırasıyla $1.19 \Omega.cm^2$ ve $3313.75 \Omega.cm^2$ 'ye yükselirken, Q $0.00001096 \Omega^{-1}s^2cm^{-2}$ 'ye düşmüştür. Çalışılan en yüksek konsantrasyondaki inhibisyon etkinliği (% η EIS) %3,5 NaCl çözeltisinde %71,24'e ulaşmıştır.

VCI formülasyonunun sağladığı korozyon direnci, azot ve bor elementleri ile önemli sayıda π -elektron içeren moleküler yapısına bağlanmaktadır. Bu özellikler agresif ortamlarda demir korozyonunun önlenmesinde hayati bir rol oynamaktadır. Delokalize π -elektronları, metal yüzey ile koordinasyon bağı oluşumunu kolaylaştırarak inhibitör adsorpsiyonunu artırmaktadır [76]. Koroziif koşullar altında, negatif yüklü demir yüzeyi azot ve bor gruplarıyla etkileşime girerek ester ve karboksilik asit zincirlerinin tutunmasını sağlamaktadır. Ester ve bor-amin kompleksinin hacimli yapısı, demir yüzeyinde küme benzeri bir ağ oluşumunu teşvik ederek adsorpsiyon gücünü güçlendirmekte ve yüzey kaplamasını iyileştirmektedir [4], [75], [76].

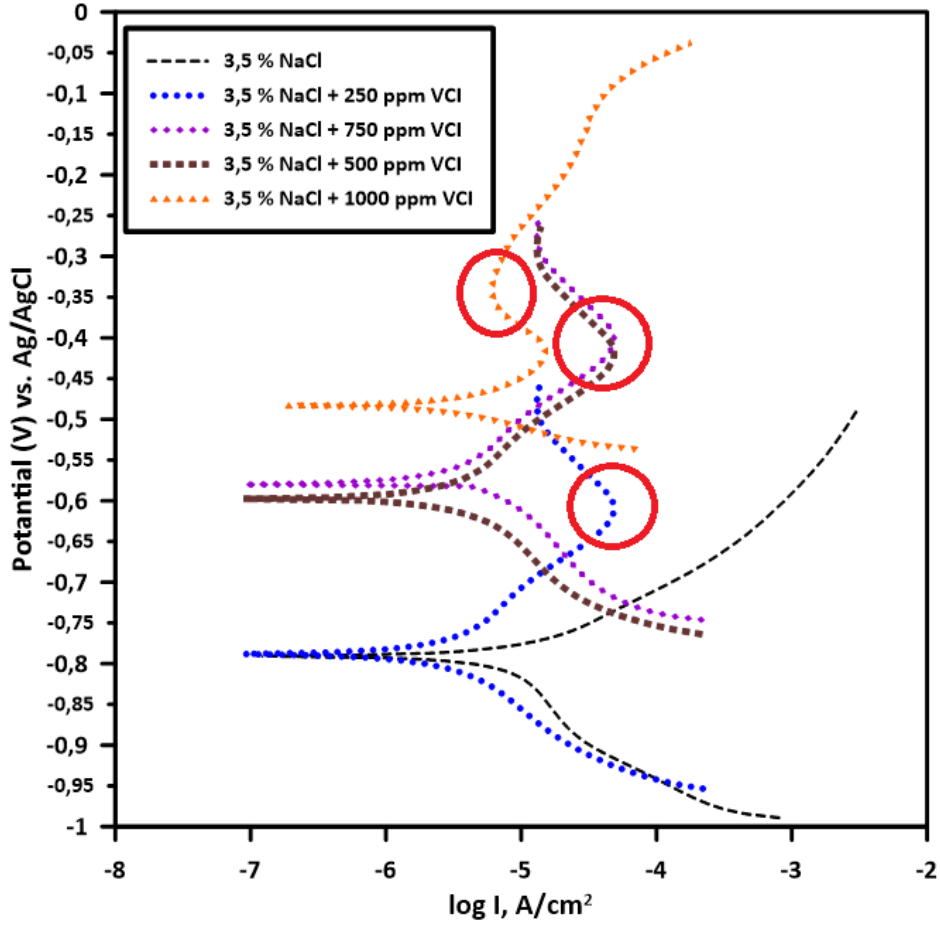
3.1.2. TP Deneyleri Sonuçları

%3,5 NaCl çözeltisi ve bu çözeltiliye eklenen değişik konsantrasyonlardaki VCI formülasyonunun TP sonrasında elde edilen eğrileri Şekil 3.2'de verilmiştir. VCI formülasyonu hem anodik oksidasyonu hem de katodik hidrojen indirgemesini etkilemektedir. E_{corr} 'da inhibitör kaynaklı kayma, inhibe edilmemiş sisteme kıyasla daha belirgin olup $-791 mV$ 'den $-483,7 mV$ 'ye yükselmiştir. Bu değişiklik, VCI formülasyonunda bulunan karboksilik asit, ester ve bor-amin kompleks gruplarının, korozyonu önleme sürecinde esas olarak anodik tip inhibitör görevi gördüğünü göstermektedir. Koroziif ortamda VCI formülasyonunun varlığı, St37 karbon çeliği üzerinde Cl^- kaynaklı saldırıyı etkili bir şekilde azaltmıştır. Özellikle, VCI formülasyonuna maruz kalan numuneler, maksimum değere ulaşılan kadar ilk pasif potansiyel bölgelerde (kırmızı dairelerle vurgulanmıştır) akım yoğunluğunda bir artış gösterir ve bu artış korozyon potansiyelinde de bir artışla eşlik etmiştir. Bu fenomen, hidroksil iyonlarının metal yüzeyine ilk hızlı saldırısına atfedilebilir. Bu tür gözlemler, yüzeyde homojen olmayan adsorpsiyonun yanı sıra geçici adsorpsiyon-desorpsiyon dengesizliklerinin bir göstergesi olabileceği düşünülmektedir [79]. Bununla birlikte, inhibitör konsantrasyonu arttıkça, anodik akım yoğunlukları azalma eğilimi göstermiştir

[74], [80]. Gözlenen E_{corr} değerleri, VCI formülasyonunun St-37 karbon çeliğinin anodik çözünme oranlarını önemli ölçüde azaltırken katodik hidrojen evrimi üzerinde minimum etki göstererek öncelikle anodik bir inhibitör olarak hareket ettiğini doğrulamaktadır. Bu durum, inhibitörün anodik reaksiyonları düzenlediği ve anodik tip korozyon inhibitörü olarak işlev gördüğü iddiasını güçlü bir şekilde desteklemektedir. [74], [79], [80].

Çizelge 3.2. St- 37 metalinin %3,5 NaCl çözeltisinde farklı konsantrasyonlarda VCI formülasyonunun TP sonucu.

İnhibitör Konsantrasyonu	β_a (mV/Dec)	β_c (mV/Dec)	E_{corr} (mV/Ag/AgCl)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	CR (mmpy)	IE (%)
3.5 % NaCl	193.2	385.5	-791.0	121.30	110.4	-
3.5 % NaCl + 250 ppm VCI	170.4	345.3	-788,6	85.49	76.5	29.52
3.5 % NaCl + 500 ppm VCI	203.8	378.3	-596,6	76.07	68.8	37.28
3.5 % NaCl + 750 ppm VCI	181.7	278.2	-561,5	36.60	32.3	69.82
3.5 % NaCl + 1000 ppm VCI	166.3	383.7	-483,7	28.46	25.7	76.53



Şekil 3.2. Farklı konsantrasyonlarda VCI formülasyonunun yokluğunda ve varlığında %3,5 NaCl çözeltisinde St-37 karbon çeliği için TP grafikleri.

Çizelge 3.2'de sunulan veriler, VCI formülasyonunun %3,5 NaCl çözeltisine dahil edilmesinin metalin korozyon akım yoğunluğunu önemli ölçüde bastırıldığını göstermektedir. Özellikle, 250 ppm inhibitör ilavesi I_{corr} 'u $121,3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 'den $85,49 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 'ye düşürmüştür, bu da %29,52 inhibisyon etkinliğine karşılık gelmektedir. Çalışma ortamında VCI formülasyonunun inhibisyon etkinliği (IE%) hesaplanmıştır [81], [82]. VCI konsantrasyonu 500 ppm, 750 ppm ve 1000 ppm'e yükseldikçe, korozyon koruma etkinliği sırasıyla %37,28, %69,82 ve %76,53'e yükselmiştir. Bu bulgular EIS sonuçları ile güçlü bir uyum içindedir ve VCI formülasyonunun agresif klorür içeren ortamlarda St-37 karbon çeliğinin korozyonunu azaltmadaki etkinliğini daha da doğrulamaktadır.

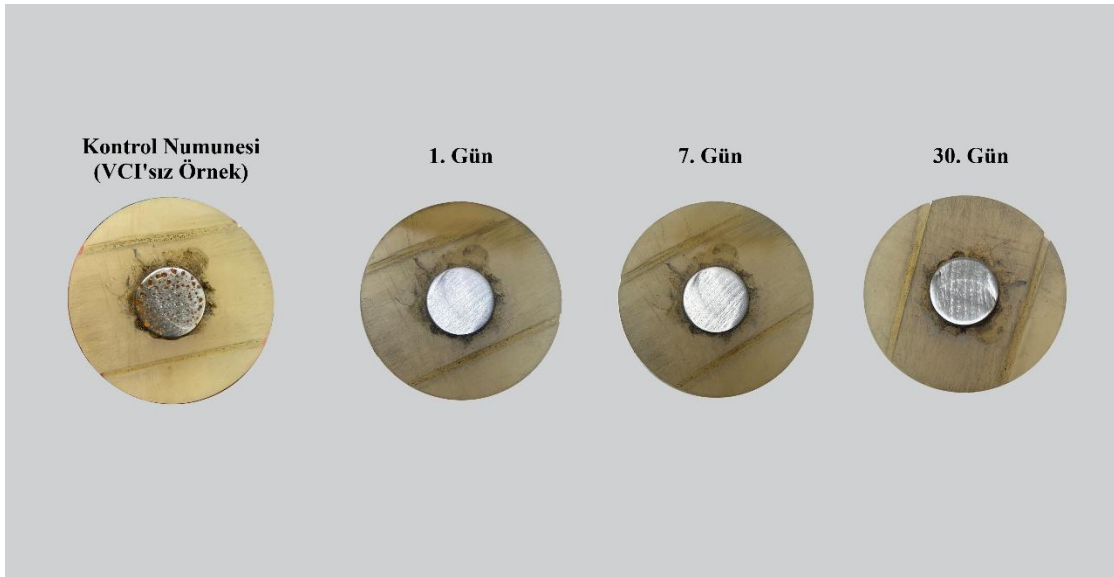
3.1.3. VCI Testi Deneyleri Sonuçları

Bu çalışma için hazırlanan VCI formülasyonu önceden herhangi bir inhibitör içermeyen

VCI kağıdına empenye edilmiştir. Uygulamanın ardından, empenye edilmiş VCI kağıdı 1, 7 ve 30 gün boyunca ortam koşullarında kurumaya bırakılmıştır. Zaman içindeki korozyon koruma performansını değerlendirmek için, her depolama süresinden sonra Alman standardı TL-8135-0043'e göre VCI korozyon testi yapılmıştır (Şekil 3.3). Sonuçlar, 1, 7 veya 30 günlük maruz kalma süresinden sonra metal yüzeyde gözle görülür korozyon belirtileri olmadığını ortaya koymuştur. VCI içermeyen kağıtta ise korozyon açıkça gözlemlenmiştir. Şekil 3.3, VCI test sonuçlarının görüntüleri verilmiştir.



Şekil 3.3. Alman TL-8135-0043 test standartına göre hazırlanan VCI testi.



Şekil 3.4. Alman standardı TL-8135-0043: VCI'sız ve VCI formülasyonu ile korunan numunelerin korozyon değerlendirmesi (1, 7 ve 30 gün).

Bu bulgular, geliştirilen VCI formülasyonunun metal yüzeyler üzerindeki uzun vadeli koruma performansını açık bir şekilde ortaya koymakta ve bu malzemenin endüstriyel ölçekte sürdürülebilir bir korozyon önleme stratejisi olarak potansiyelini vurgulamaktadır. Korozyon, doğası gereği karmaşık bir elektrokimyasal süreçtir ve özellikle klorür iyonları, çözülmüş oksijen, yüksek bağıl nem ve sıcaklık gibi çevresel faktörlerin bir araya geldiği koşullarda şiddetlenmektedir. Bu faktörler, metal yüzeyindeki pasif tabakaları bozarak anodik ve katodik reaksiyonların hızlanmasına ve dolayısıyla metalin oksidasyonuna neden olmaktadır [83].

VCI formülasyonu ile emprenye edilen kağıtların kullanıldığı test ortamlarında 1, 7 ve 30 gün boyunca hiçbir korozyon belirtisinin gözlemlenmemesi, inhibitörün metal yüzeyinde kalıcı ve etkili bir koruyucu bariyer oluşturduğunu göstermektedir. Bu bariyerin oluşumu, büyük olasılıkla formülasyonda bulunan aktif inhibitör bileşenlerinin (örneğin bor-amin kompleksi, karboksilik asit türevleri ve esterler) metal yüzeyine adsorbe olarak yüzey reaksiyonlarını engellemesine dayanmaktadır. Bu adsorpsiyon, metal yüzeyindeki aktif bölgeleri bloke ederek anodik çözünme (metal atomlarının iyon haline geçişi) ve katodik hidrojen gelişimi gibi temel korozyon reaksiyonlarını yavaşlatmaktadır [59].

Ayrıca, inhibitörün etkisinin 30 günlük süre boyunca belirgin şekilde azalmadan devam etmesi, bu formülasyonun uçuculuğu ve yüzeye yeniden adsorbe olma kabiliyeti sayesinde koruyucu etkisini dinamik ortamlarda sürdürebildiğini göstermektedir. Bu durum, VCI'nın yalnızca başlangıçta değil, zamanla yenilenen bir koruma sağlayarak özellikle uzun süreli depolama, nakliye ve duraklatılmış montaj süreçleri gibi senaryolarda kritik bir rol oynayabileceğini ortaya koymaktadır.

Sonuç olarak, VCI formülasyonunun istikrarlı performansı, agresif iyonların (özellikle Cl⁻) yüzeye ulaşmasını engelleyen, adsorpsiyon yoluyla metal yüzeyini pasifleştiren ve korozif ortamın etkilerini uzun süre boyunca baskılayan çok yönlü bir koruma mekanizmasına dayandığını göstermektedir. Bu nedenle, bu tür VCI sistemleri, otomotiv, havacılık, savunma sanayi ve ağır makine üretimi gibi alanlarda, yüksek nem ve tuz içeren ortamlarda karşılaşılan korozyon sorunlarına karşı etkin, ekonomik ve sürdürülebilir bir çözüm sunmaktadır.

3.2. YÜZEY MORFOLOJİSİ İNCELEME SONUÇLARI

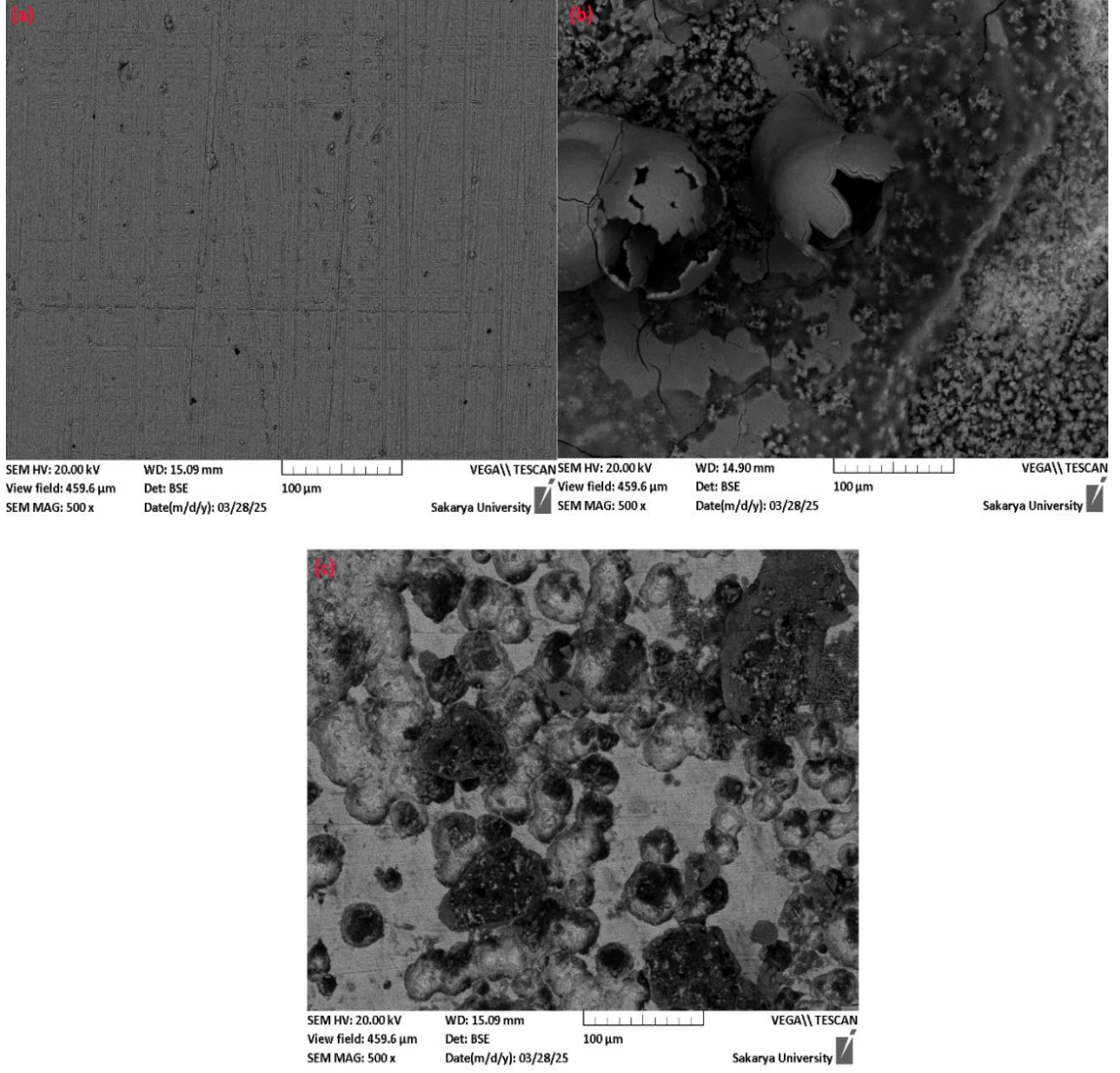
3.2.1. SEM-EDAX Sonuçları

St-37 karbon çeliğinin %3,5 NaCl çözeltisinde EIS deneylerinin ardından SEM analizi Şekil 3.5'te sunulmuştur. Şekil 3.5(a)'da, metalin yüzeyi zımparalama işleminden kaynaklanan görünür izlerle pürüzsüz görünmektedir, ancak önemli bir korozyon hasarı gözlenmemektedir. Bununla birlikte, Şekil 3.5(b)'de gösterildiği gibi korozif ortama maruz kaldığında, metal yüzeyinde bozulmalar görülmektedir. Şekil 3.5(c) korozyon inhibitörünün etkisini göstermektedir; burada daha önce oluşan bozulmalar kapanmış gibi görünmektedir ve bu da inhibitör moleküllerinin metal yüzeyine adsorpsiyonunu göstermektedir.

Çizelge 3.3. St-37 metalinin %3,5 NaCl çözeltisindeki EDAX analiz sonuçları.

	Fe	O	C	Cl	Na	Mn	Si	B	N
Deney öncesi	98.25	-	0.15	-	-	1.30	0.3	-	-
%3,5 NaCl çözeltisi	41.2	43.0	2.5	10.4	2.4	0.3	0.2	-	-
%3,5 NaCl + 1000 ppm VCI formülasyonu	76.4	5.8	10.0	2.3	1.3	0.2	0.1	2.6	1.3

Bu yüzeylerin element bileşimi enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDAX) kullanılarak incelenmiş ve ilgili sonuçlar Çizelge 3.3'te özetlenmiştir. Aşınmamış çelik yüzeyinin analizi C (%0,15), Si (%0,3), Mn (%1,3) ve Fe (%98,25) varlığını ortaya koymuştur. Bununla birlikte, inhibitör yokluğunda %3,5 NaCl'ye maruz bırakıldığında, Mn ve Fe konsantrasyonları sırasıyla %0,3 ve %41,2'ye önemli ölçüde azalmıştır. Bu azalma, metal yüzeyini kaplayan korozyon ürünlerinin oluşumuna bağlanmaktadır. Ayrıca, korozyona uğramış yüzeyde O (%43,0) ve Cl (%10,4) tespit edilmiş, bu da karışık bir klorür-oksit korozyon tabakasının varlığına işaret etmiştir [84].



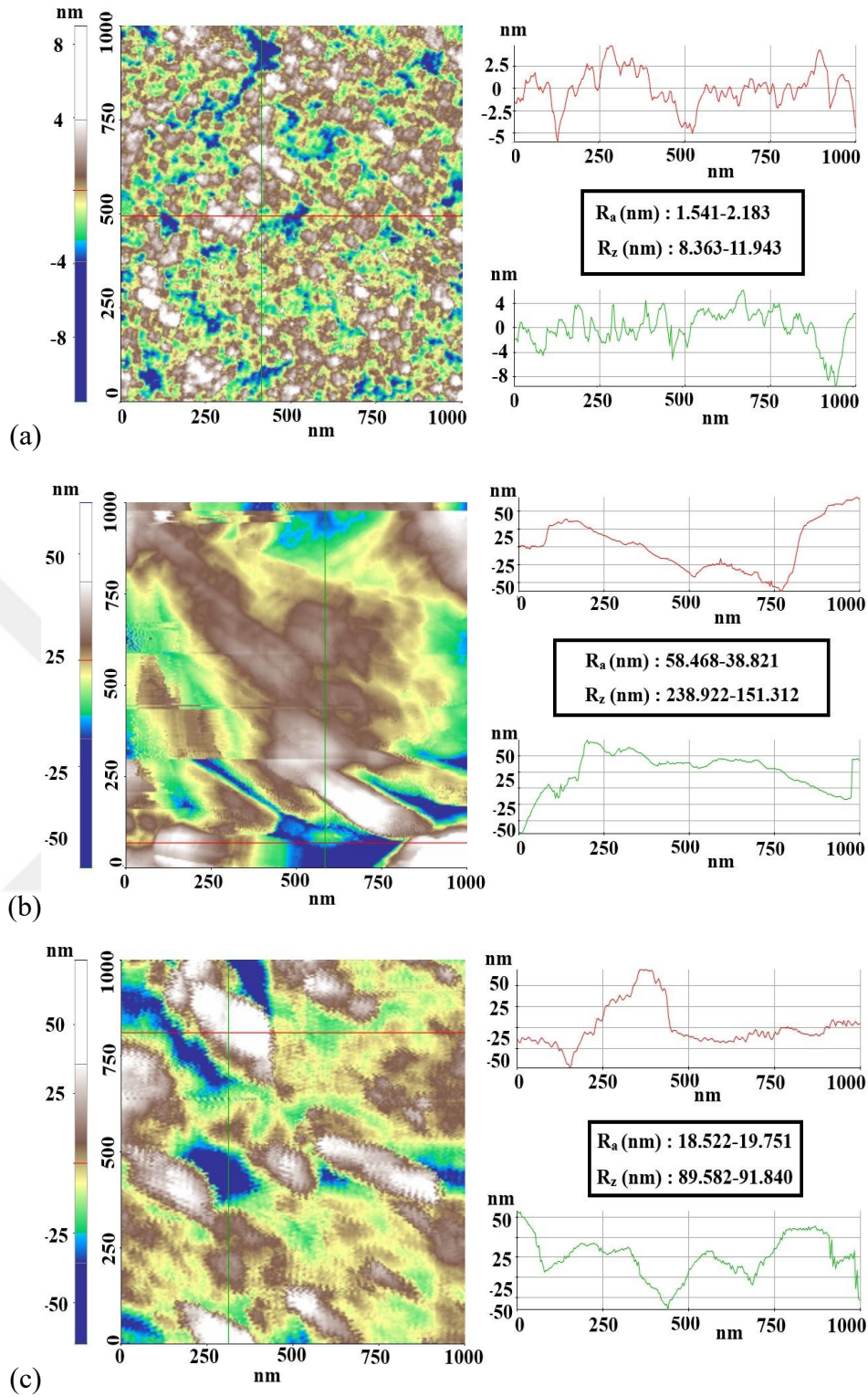
Şekil 3.5. St-37 metalinin yüzey morfolojisini gösteren SEM görüntüleri (a) %3,5 NaCl çözeltisine daldırılmadan önce (b) %3,5 NaCl çözeltisine daldırıldıktan sonra, (c) 1000 ppm VCI formülasyonu içeren.

%3,5 NaCl çözeltisine 1000 ppm VCI formülasyonu eklenmesi yüzey bileşimini önemli ölçüde etkilemiştir. Fe ve Mn konsantrasyonları sırasıyla %76,4 ve %0,2'ye yükselerek korozyonun azaldığını ve yüzey korumasının arttığını göstermiştir. Aynı zamanda, O ve Cl içeriğinde de kayda değer bir düşüş gözlenmiş ve sırasıyla %5,8 ve %2,3'e düşmüştür. Çizelge 3.3'te sunulan EDAX verileri, ayrıca VCI formülasyonundaki azot (N) ve bor (B) elementlerinin yüzeyde tespit edilmesiyle, inhibitörün bileşenlerinin metal yüzeyine etkin şekilde adsorbe olduğunu doğrulamaktadır. Bu durum, VCI formülasyonunda yer alan karbon temelli bileşiklerin özellikle bor-amin kompleksi, esterler ve karboksilik asit türevlerinin metal yüzeyi üzerinde organize bir film tabakası oluşturduğunu ortaya

koymaktadır (Şekil 3.5(c)). Söz konusu film, metal yüzeyini çevresel etkenlerden izole ederek, hem oksijen hem de klorür iyonlarının yüzeye ulaşmasını engellemekte ve elektro-kimyasal korozyon sürecini baskılamaktadır. Bu gözlemler, VCI katkısının yalnızca yüzey korumasını fiziksel olarak sağlamadığını, aynı zamanda kimyasal olarak yüzeyle etkileşime geçerek koruyucu bir bariyer oluşturduğunu ve böylece korozyon sürecini etkin bir şekilde durdurduğunu desteklemektedir. SEM ve EDAX analizleri bir arada değerlendirildiğinde, 1000 ppm VCI formülasyonunun St-37 çeliği üzerinde güçlü bir inhibitör etkisi gösterdiği net bir biçimde ortaya konulmuştur.

3.2.2. AFM Sonuçları

3,5% NaCl çözeltisinde EIS deneyleri sonrasında St37 karbon çeliğinin AFM analizi Şekil 3.6'da sunulmuştur. Şekil 3.6'da gösterildiği gibi, 2D AFM görüntüleri St-37 numunelerinin pürüzlülük parametrelerini göstermektedir.



Şekil 3.6. St-37 metalinin yüzey morfolojisini gösteren AFM görüntüleri (a) %3,5 NaCl çözeltisine daldırılmadan önce (b) %3,5 NaCl çözeltisine daldırıldıktan sonra, (c) 1000 ppm VCI formülasyonu içeren.

AFM sonuçlarına göre (Şekil 3.6(a)), St-37 metalinin yüzeyi deney öncesinde gösterilmektedir. Merkez çizgisinden ortalama profil sapması (R_a) 1,541-2,183 nm, tepe

yüksekliğinden ortalama sapma (R_z) ise 8,363-11,943 nm olarak bulunmuştur. Bu değerler, deney öncesinde metalin yüzey pürüzlülüğünün minimum düzeyde olduğunu göstermektedir. 3,5% NaCl ortamında (Şekil 3.6(b)), yüzeylerin pürüzlülüğü deney öncesi durumuna kıyasla önemli ölçüde artmıştır. R_a ve R_z değerleri sırasıyla 58,468–38,821 ve 238,922–151,312 nanometreye yükselmiştir. Aşındırıcı ortama 1000 ppm VCI formülasyonu eklendiğinde (Şekil 3.6(c)), R_a ve R_z değerleri sırasıyla 18,522–19,751 nm ve 89,582–91,840 nm'ye düşmüştür. Bu sonuçlar, SEM ve elektrokimyasal analiz bulguları ile uyumludur.

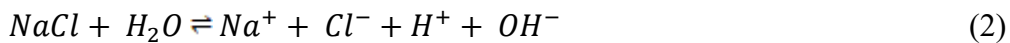
3.3. VCI FORMÜLASYONU KORUMA MEKANİZMASI

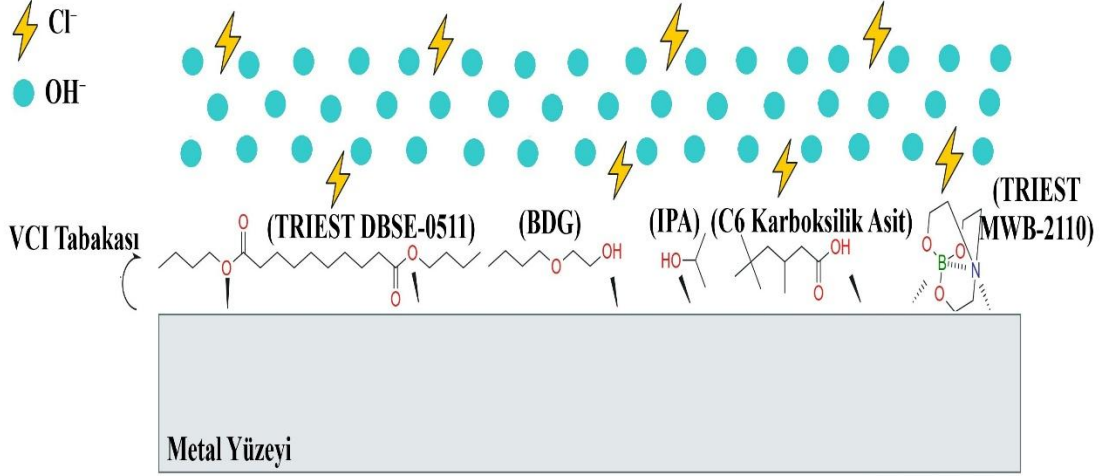
Geliştirilen VCI formülasyonu, çeşitli alaşımlar, endüstriyel makineler, yapısal bileşenler ve ekipmanlar dahil olmak üzere hem demir hem de demir dışı metaller için koruma sağlamak üzere özel olarak tasarlanmıştır. VCI molekülleri, yüksek nem ve tuzlu atmosferler gibi korozyon ortamlarına maruz kalan kapalı alanlara, girintilere, yarıklara ve boşluklara etkili bir şekilde yayılırlar. VCI'ların koruyucu mekanizması temel olarak iki temel kimyasal süreç tarafından yönetilir [49]:

İyonizasyon: Bu süreç, VCI moleküllerinin ayrışmasını içerir ve metal yüzeyle etkileşime giren iyonların oluşumuna yol açar. Bu iyonlar metal yüzeye adsorbe olarak koruyucu bir bariyer oluşturur ve korozyondan sorumlu elektrokimyasal reaksiyonları azaltır (Eşitlik 1) [49].



Hidroliz: VCI'lar hidrolize uğrayarak su moleküllerinin hidrojen katyonlarına (H^+) ve hidroksit anyonlarına (OH^-) ayrılmasına neden olur. Bu reaksiyon metal arayüzündeki pH'ı modüle ederek pasivasyona katkıda bulunur ve korozyon türlerinin saldırganlığını azaltır (Eşitlik 2) [49].





Şekil 3.7. Korozyon inhibitörü olarak VCI formülasyonundaki maddelerin mekanizması.

Ayrıca, VCI'ların etkinliği moleküler yapılarından, uçuculuklarından ve TRIEST DBSE-0511 gibi yüzey adsorpsiyonu ve su yer değiştirme özelliklerini artıran hidrofobik katkı maddeleriyle uyumluluklarından etkilenir (Şekil 3.6). TRIEST DBSE-0511, hidrofobik yapısı nedeniyle su moleküllerini metal yüzeyinden uzaklaştırarak su aracılı korozyonu azaltma eğilimindedir [85], [86]. Bu süreç, korozif türlerin difüzyonunu sınırlayan koruyucu bir hidrofobik film oluşumuna yol açmaktadır. Ayrıca, TRIEST DBSE-0511 pasif oksit tabakası veya adsorbe edilmiş iyonlarla zayıf Van der Waals ve dispersiyon kuvvetleri aracılığıyla etkileşime girerek yüzeye yapışmayı teşvik eder [87]. NaCl çözeltilerindeki klorür iyonlarının (Cl^-) varlığı pasif tabakanın dengesini bozarak lokal korozyon risklerini artırabilir; ancak TRIEST DBSE-0511 iyon penetrasyonunu sınırlayan bir bariyer oluşturarak bunu hafifletir. Ayrıca, TRIEST DBSE-0511 Fe^{2+} veya Fe^{3+} iyonları ile güçlü bir şekilde koordine olmasa da, ester grupları çözeltideki Na^+ ve Cl^- ile zayıf iyon-dipol etkileşimleri kurarak yüzey adsorpsiyonunu artırabilir. TRIEST MWB-2110, hem amin ($-\text{NH}_2$) hem de borat ($-\text{BO}_3$) fonksiyonel gruplarının varlığı nedeniyle güçlü adsorpsiyon özellikleri sergiler. Amin grupları, negatif yüklü yüzey oksitleri ve hidroksitleri ile elektrostatik etkileşimlere katılabilirken, aynı zamanda metal yüzeyindeki hidroksil ($-\text{OH}$) grupları ile hidrojen bağları oluşturabilir [88]. Ek olarak, nitrojen üzerindeki yalnız elektron çifti, demir atomlarıyla koordinasyon bağına izin vererek adsorpsiyon stabilitesini daha da artırmaktadır [77], [89]. Borat bileşeni ayrıca demir oksitlerle etkileşime girerek korozyonu azaltan koruyucu bir tabaka oluşumunu teşvik edebilir [89]. C6 karboksilik asit, metal yüzeyi ile öncelikle karboksil ($-\text{COOH}$)

fonksiyonel grubu aracılığıyla etkileşime giren dallı zincirli bir karboksilik asittir. Karboksil grubu, yüzey hidroksitleri ile proton değişimine uğrayarak kemisorbe karboksilat türlerinin oluşumuna yol açabilir. Bu kemisorpsiyon, adsorpsiyon tabakasının stabilitesini artırarak korozyon inhibisyonuna katkıda bulunmasını sağlayabilir [90].

Ayrıca, C6 karboksilik asit, metal yüzeyinin oksit tabakası üzerindeki hidroksil (-OH) gruplarıyla hidrojen bağları oluşturarak adsorpsiyonunu daha da stabilize edebilir. Hidrofobik alkil zinciri ayrıca su penetrasyonunu azaltarak ve metal yüzeyinin korozif ajanlara doğrudan maruz kalmasını en aza indirerek koruyucu bir bariyere katkıda bulunabilir. NaCl varlığında, klorür iyonları (Cl⁻) adsorpsiyon bölgeleri için rekabet edebilir ve potansiyel olarak C6 karboksilik asit tarafından oluşturulan koruyucu tabakayı bozabilir. Bununla birlikte, karboksilat grubu ile metal yüzey arasındaki güçlü etkileşim, klorür kaynaklı korozyona karşı bir miktar direnç sağlayarak kararlı bir adsorpsiyonun korunmasına yardımcı olur [76]. VCI bileşikleri ile bor amin kompleksleri ve karboksilik asit bazlı moleküller gibi organik korozyon inhibitörleri arasındaki sinerjik etkileşim, dinamik çevre koşulları altında koruyucu performanslarını daha da güçlendirmektedir.

3.4. VCI FORMÜLASYONU MALİYETİ

Tez çalışmasında hazırlanan VCI formülasyonu hali hazırda piyasada satılan VCI'lı kraft kağıt fiyatları ile karşılaştırılmıştır. Piyasada satılan VCI'lı kraft kağıt fiyatları 120,00-160,00 TL aralığında satılmaktadır. Mevcut çalışmamızda VCI formülasyonu tahmini maliyeti 80,00-90,00 TL aralığındadır. Bu sıvı VCI formülasyonunun kraft kağıda empriye edilmesinin kilogram maliyeti ise 50,00-60,00 TL aralığındadır. VCI içermeyen kraft kağıdın kilogram fiyatı 50,00-55,00 TL aralığındadır. Bu VCI içermeyen kraft kağıdına VCI formülasyonumuzun fason olarak üretiminin kilogram fiyatı 106,40-122,20 TL aralığımda tahmini bir fiyatı olmaktadır.

Çizelge 3.4. VCI formülasyon üretim maliyetleri.

	VCI Formülasyonu (40 gr)	Kraft Kâğıt(kg)	Emriye Edilme Maliyeti(kg)	Toplam
Fason Üretim Birim Fiyat (TL)	6,40-7,20	50,00-55,00	50,00-60,00	106,40-122,20
Firma Bünyesinde Üretim Fiyatı (TL)	4,00-4,80	40,00-50,00	15,00-20,00	59,00-74,8

Çizelge 3.4'te görüldüğü gibi VCI formülasyonu olan sıvının firmamız bünyesinde kraft kâğıda emriye edildiğinde ise üretim kilogram maliyeti 59,00-74,80 TL aralığında olacağı öngörülmektedir. VCI formülasyonunun içerisindeki ester ve diğer hammaddeler firma bünyesinde üretildiği ve tonajlı olarak satın alındığı takdirde sıvı VCI formülasyonun kilogramda kullanılma maliyeti 4,00-4,80 TL aralığında olacağı ön görülmektedir. Kraft kâğıdın ise tonajlı alımında maliyeti 40,00-50,00 TL aralığında, emriye edilme işçilik maliyeti ise firma bünyesinde 15,00-20,00 TL arasında olacağı ön görülmektedir. VCI formülasyonu olan sıvının firmamız bünyesinde kraft kâğıda emriye edildiğinde ise üretim kilogram maliyeti 59,00-74,80 TL aralığında olacağı öngörülmektedir.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışma, uzun zincirli esterler, bor-amin kompleksleri, kısa ve orta zincirli alkoller ve karboksilik asitler gibi çeşitli inhibitörleri kullanarak, zorlu koşullara maruz kalan düşük karbonlu çelik için korozyon önlemede VCI formülasyonlarının önemini vurgulamaktadır.

Bu bileşiklerin koruyucu etkinliği, güçlü koordinatif bağlar yerine, öncelikle hidrofobik film oluşumu, Van der Waals etkileşimleri ve zayıf iyon-dipol kuvvetleri tarafından yönetilir. Pasif oksit tabakalarının metaller üzerinde bozulmaya eğilimli olduğu klorür içeren ortamlarda, VCI formülasyonundaki esterler ve alkoller, suyu ve agresif iyon penetrasyonunu engelleyen moleküler bariyerler oluşturarak etki eder ve böylece lokal korozyonu azaltır. Örneğin, TRIEST DBSE-0511, Fe^{2+} veya Fe^{3+} iyonlarıyla doğrudan iyonik bağlar kurmaz, bunun yerine yüzey suyunu yerinden oynatır, elektrolit erişimini azaltır ve korozyon direncini artırır. Benzer şekilde, bor-amin kompleksleri ve karboksilik asitler, elektrokimyasal ortamı değiştirerek ve koruyucu katmanları stabilize ederek pasifleşmeye katkıda bulunur.

Elektrokimyasal sonuçlar ve endüstriyel uygulama verileri, geliştirilen VCI formülasyonunun St-37 düşük karbonlu çeliği korozyona karşı etkili bir şekilde koruduğunu göstermiştir. Genel olarak, bulgular, özellikle agresif ortamlara maruz kalan metaller için, korozyon önlemede VCI formülasyonlarının önemini vurgulamaktadır. İnhibitör bileşimlerini uyarlayarak ve sinerjik katkı maddeleri ekleyerek, VCI tabanlı koruma stratejilerinin verimliliği önemli ölçüde artırılabilir ve bu da onları endüstriyel uygulamalarda geleneksel korozyon önleme yöntemlerine uygulanabilir alternatifler haline getirir. Gelecekteki araştırmalar, üstün stabilite, çevresel uyumluluk ve uzun vadeli metal koruması elde etmek için hem organik hem de inorganik bileşenleri entegre eden hibrit VCI formülasyonlarına odaklanmalıdır.

5. KAYNAKLAR

- [1] H. Tian, Z. Cui, B. Zhang, W. Yang, Y. Yang, ve H. Cui, “Atmospheric corrosion and mechanical property degradation of 2524-T3 aluminum alloy in marine environments”, *Corrosion Science*, c. 239, s. 112398, 2024.
- [2] P. R. Roberge, R. D. Klassen, ve P. W. Haberecht, “Atmospheric corrosivity modeling — a review”, *Materials Design*, c. 23, sy 3, ss. 321-330, 2002.
- [3] C. Verma, M. A. Quraishi, ve K. Y. Rhee, “Aqueous phase polymeric corrosion inhibitors: Recent advancements and future opportunities”, *Journal of Molecular Liquids*, c. 348, sy 15, ss. 118-127, 2022.
- [4] A. A. Fathima Sabirneeza, R. Geethanjali, ve S. Subhashini, “Polymeric Corrosion Inhibitors for Iron and Its Alloys: A Review”, *Chemical Engineering Communication*, c. 202, sy 2, ss. 232-244, 2015.
- [5] S. A. Umoren, “Polymers as Corrosion Inhibitors for Metals in Different Media - A Review”, *The Open Corrosion Journal*, c. 2, sy 1, ss. 175-188, 2009.
- [6] B. Boyle, “A look at developments in vapor phase corrosion inhibitors”, *Metal Finishing*, c. 102, sy 5, ss. 37-41, 2004.
- [7] I. Pucić, T. Madžar, ve M. Jakšić, “PIXE Spectroscopy for Determination of Volatile Corrosion Inhibitor Concentration in Anticorrosion Polymer Films”, *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*, c. 137, sy 7, ss. 953-961, 2006.
- [8] H. Choi, Y. K. Song, K. Y. Kim, ve J. M. Park, “Encapsulation of triethanolamine as organic corrosion inhibitor into nanoparticles and its active corrosion protection for steel sheets”, *Surface Coating Technology*, c. 206, sy 8-9, ss. 2354-2362, 2012.
- [9] Y. P. Asmara, V. Suraj, J. P. Siregar, T. Kurniawan, D. Bachtiar, ve N. M. Z. N. Mohamed, “Development of green vapour corrosion inhibitor”, *IOP Conference Series Material Science Engineering*, c. 257, s. 012089, 2017.
- [10] D. M. Bastidas, E. Cano, ve E. M. Mora, “Volatile corrosion inhibitors: a review”, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, c. 52, sy 2, ss. 71-77, 2005.
- [11] S. Gangopadhyay ve P. A. Mahanwar, “Recent developments in the volatile corrosion inhibitor (VCI) coatings for metal: a review”, *Journal Coating Technology Research*, c. 15, sy 4, ss. 789-807, 2018.
- [12] E. Vuorinen, E. Kálmán, ve W. Focke, “Introduction to Vapour Phase Corrosion Inhibitors in Metal Packaging”, *Surface Engineering*, c. 20, sy 4, ss. 281-284, 2004.

- [13] N. N. Andreev ve Yu. I. Kuznetsov, “Metal Protection with Volatile Corrosion Inhibitors under Heat-Transfer Conditions”, *Protection of Metals*, c. 38, sy 5, ss. 399-402, 2002.
- [14] J. M. Bastidas ve E. M. Mora, “A Laboratory Study of Mild Steel Vapour Phase Corrosion and Its Inhibition by Dicyclohexylamine Nitrite”, *Canadian Metallurgical Quarterly*, c. 37, sy 1, ss. 57-65, 1998.
- [15] E. Cano, D. M. Bastidas, J. Simancas, ve J. M. Bastidas, “Dicyclohexylamine Nitrite as Volatile Corrosion Inhibitor for Steel in Polluted Environments”, *Corrosion*, c. 61, sy 5, ss. 473-479, 2005.
- [16] U. Rammelt, S. Koehler, ve G. Reinhard, “Use of vapour phase corrosion inhibitors in packages for protecting mild steel against corrosion”, *Corrosion Science*, c. 51, sy 4, ss. 921-925, 2009.
- [17] W. Zhang, B. Nie, H.-J. Li, Q. Li, C. Li, ve Y.-C. Wu, “Inhibition of mild steel corrosion in 1 M HCl by chondroitin sulfate and its synergistic effect with sodium alginate”, *Carbohydrate Polymer*, c. 260, s. 117842, 2021.
- [18] P. Bommersbach, C. Alemany-Dumont, J. P. Millet, ve B. Normand, “Formation and behaviour study of an environment-friendly corrosion inhibitor by electrochemical methods”, *Electrochimica Acta*, c. 51, sy 6, ss. 1076-1084, 2005.
- [19] K. Orzechowski, M. Pajdowska, K. Fuchs, ve U. Kaatze, “Complex formation in binary propionic acid-triethylamine mixtures: A dielectric relaxation and titration study”, *Journal of Chemical Physics*, c. 119, sy 16, ss. 8558-8566, 2003.
- [20] K. Orzechowski, M. Pajdowska, M. Czarnecki, ve U. Kaatze, “Complexation and proton transfer in the binary system propionic acid–triethylamine Evidence from the composition dependencies of mixture properties”, *Journal of Molecular Liquids*, c. 133, sy 1-3, ss. 11-16, 2007.
- [21] R. I. Aravena ve J. P. Hallett, “Protic ionic liquids based on fatty acids: A mixture of ionic and non-ionic molecules”, *Journal of Molecular Liquids*, c. 373, s. 121241, 2023.
- [22] S. Karlsson, J. Päivärinta, R. Friman, A. Poso, M. Hotokka, ve S. Backlund, “Characterization of the Phase Behavior and Complexation in the Heptanoic Acid–Heptylamine–Water System”, *Journal of Chemical Physics B*, c. 105, sy 33, ss. 7944-7949, 2001.
- [23] F. Kohler *vd.*, “Molecular interactions in mixtures of carboxylic acids with amines. 1. Melting curves and viscosities”, *Journal of Chemical Physics*, c. 85, sy 17, ss. 2520-2524, 1981.
- [24] L. R. M. Estevão ve R. S. V. Nascimento, “Modifications in the volatilization rate of volatile corrosion inhibitors by means of host–guest systems”, *Corrosion Science*, c. 43, sy 6, ss. 1133-1153, 2001.

- [25]N. N. Andreev ve Y. I. Kuznetsov, “Physicochemical aspects of the action of volatile metal corrosion inhibitors”, *Russian Chemical Reviews*, c. 74, sy 8, ss. 685-695, 2005.
- [26]B. A. Miksic, “Some aspects of metal protection by vapour phase inhibitors”, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, c. 22, sy 3, ss. 5-8, 1975.
- [27]H. Kania, “Corrosion and Anticorrosion of Alloys/Metals: The Important Global Issue”, *Coatings*, c. 13, sy 2, s. 216, 2023.
- [28]W. Xu, R. Zhang, J. Duan, ve D. T. Greenfield, “Corrosion is a global menace to crucial infrastructure — act to stop the rot now”, *Nature*, c. 629, sy 8010, ss. 41-41, 2024.
- [29]R. McConnell, “Volatile corrosion inhibitors offer effective protection for processing and shipment of metal-based products”, *Metal Finishing*, c. 106, sy 9, ss. 23-27, 2008.
- [30]H. Kumar ve V. Yadav, “BIA, DPA, MBTA and DMA as Vapour Phase Corrosion Inhibitors for Mild Steel under Different Atmospheric Conditions”, *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*, c. 20, ss. 52-66, 2013.
- [31]Harish Kumar ve Vikas Yadav, “Corrosion Characteristics of Mild Steel under Different Atmospheric Conditions by Vapour Phase Corrosion Inhibitors”, *American Journal of Materials Science and Engineering*, c. 1, sy 3, ss. 34-39, 2013.
- [32]D.-Q. Zhang, L.-X. Gao, ve G.-D. Zhou, “Self-assembled urea-amine compound as vapor phase corrosion inhibitor for mild steel”, *Surface Coating Technology*, c. 204, sy 9-10, ss. 1646-1650, 2010.
- [33]G. Gao, C. H. Liang, ve H. Wang, “Synthesis of tertiary amines and their inhibitive performance on carbon steel corrosion”, *Corrosion Science*, c. 49, sy 4, ss. 1833-1846, 2007.
- [34]D. Zhang, Z. An, Q. Pan, L. Gao, ve G. Zhou, “Comparative study of bis-piperidiniummethyl-urea and mono-piperidiniummethyl-urea as volatile corrosion inhibitors for mild steel”, *Corrosion Science*, c. 48, sy 6, ss. 1437-1448, 2006.
- [35]E. Vuorinen ve W. Skinner, “Amine carboxylates as vapour phase corrosion inhibitors”, *British Corrosion Journal*, c. 37, sy 2, ss. 159-160, 2002.
- [36]Z. Chen, L. Huang, G. Zhang, Y. Qiu, ve X. Guo, “Benzotriazole as a volatile corrosion inhibitor during the early stage of copper corrosion under adsorbed thin electrolyte layers”, *Corrosion Science*, c. 65, ss. 214-222, 2012.
- [37]B. Valdez-Salas, M. Schorr-Wiener, ve N. Cheng, “Vapor Phase Corrosion Inhibitors for Oil and Gas Field Applications”, içinde *Corrosion Inhibitors in the Oil and Gas Industry*, Wiley, 2020, ss. 339-357.

- [38] L. R. M. Estevão ve R. S. V. Nascimento, “Modifications in the volatilization rate of volatile corrosion inhibitors by means of host–guest systems”, *Corrosion Science*, c. 43, sy 6, ss. 1133-1153, 2001.
- [39] N. N. Andreev ve Yu. I. Kuznetsov, “Volatile Inhibitors of Metal Corrosion. I. Vaporization”, *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, c. 1, sy 1, ss. 016-025, 2012.
- [40] E. A. Pereira ve M. F. M. Tavares, “Determination of volatile corrosion inhibitors by capillary electrophoresis”, *Journal of Chromatogram A*, c. 1051, sy 1-2, ss. 303-308, 2004.
- [41] S. B. Valdez vd., “Rapid method for corrosion protection determination of VCI films”, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, c. 53, sy 6, ss. 362-366, 2006.
- [42] Y. Zhou ve F. Yan, “The Relation between Intergranular Corrosion and Electrochemical Characteristic of Carbon Steel in Carbonic Acid and Sodium Nitrite Solutions”, *International Journal of Electrochemical Science*, c. 11, sy 5, ss. 3976-3986, 2016.
- [43] M. Finšgar ve I. Milošev, “Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: A review”, *Corrosion Science*, c. 52, sy 9, ss. 2737-2749, 2010.
- [44] M. A. Quraishi, V. Bhardwaj, ve J. Rawat, “Prevention of metallic corrosion by lauric hydrazide and its salts under vapor phase conditions”, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, c. 79, sy 6, ss. 603-609, 2002.
- [45] H. Niu, F. Wang, ve R. A. Weiss, “Hydrophobic/Hydrophilic Triblock Copolymers: Synthesis and Properties of Physically Cross-Linked Hydrogels”, *Macromolecules*, c. 48, sy 3, ss. 645-654, 2015.
- [46] F. Basitnezhad ve H. Ebadi-Dehaghani, “Controlled Release of Novel Volatile Corrosion Inhibitor (VCI) Nanoparticles Incorporated in Low Density Polyethylene (LDPE) Films for Steel Coverings: Correlation of Experimental Results with Molecular Dynamics Simulation”, *Journal of Macromolecular Science, Part B*, c. 60, sy 6, ss. 416-434, 2021.
- [47] H. Ebadi-Dehaghani, “Diffusion of 1,2,3-Benzotriazole as a Volatile Corrosion Inhibitor through Common Polymer Films Using the Molecular Dynamics Simulation Method”, *Journal of Macromolecular Science, Part B*, c. 55, sy 3, ss. 310-318, 2016.
- [48] A. M. Dorfman, Ya. M. Zolotovitskii, A. M. Lyakhovich, A. E. Chalykh, ve S. M. Reshetnikov, “The Desorption of a Volatile Corrosion Inhibitor from Polyethylene”, *Protection of Metals*, c. 37, sy 1, ss. 9-12, 2001.
- [49] N. Cheng, B. V. Salas, M. S. Wiener, ve J. R. S. Martinez, “Vapor Inhibitors for Corrosion Protection in Humid and Saline, Natural, and Industrial Environments”, içinde *Corrosion Inhibitors, Principles and Recent Applications*, InTech, 2018.

- [50] V. Marturano, P. Cerruti, ve V. Ambrogi, “5. Polymer additives”, içinde *Polymer Engineering*, De Gruyter, 2017, ss. 139-170.
- [51] Yu. N. Mikhailovskii, V. M. Popova, ve A. I. Marshakov, “Field and accelerated tests of contact and volatile inhibitors of atmospheric corrosion with various metals”, *Protection of Metals*, c. 36, sy 5, ss. 499-504, 2000.
- [52] S. Koehler ve G. Reinhard, “VCI containing package material – mode of functioning”, *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, c. 3, sy 4, ss. 286-306, 2014.
- [53] Harish Kumar, Vishal Saini, ve Vikas Yadav, “Study of Vapour Phase Corrosion Inhibitors for Mild Steel under different Atmospheric Conditions”, *International Journal of Engineering and Innovative Technology (IJEIT)*, c. 3, sy 3, ss. 206-211, 2013.
- [54] M. M. Solomon, S. A. Umoren, M. A. Quraishi, ve M. Salman, “Myristic acid based imidazoline derivative as effective corrosion inhibitor for steel in 15% HCl medium”, *Journal of Colloid and Interface Science*, c. 551, ss. 47-60, 2019.
- [55] S. Wu, J. Wang, T. Liu, X. Guo, ve L. Ma, “Sulfosalicylic acid modified carbon dots as effective corrosion inhibitor and fluorescent corrosion indicator for carbon steel in HCl solution”, *Colloids Surface A Physicochemical Engineering Aspect*, c. 661, s. 130951, 2023.
- [56] U. Rammelt, S. Koehler, ve G. Reinhard, “Electrochemical characterisation of the ability of dicarboxylic acid salts to the corrosion inhibition of mild steel in aqueous solutions”, *Corrosion Science*, c. 53, sy 11, ss. 3515-3520, 2011.
- [57] B. Sanyal, “Organic compounds as corrosion inhibitors in different environments — A review”, *Progress Organic Coating*, c. 9, sy 2, ss. 165-236, 1981.
- [58] R. McConnell, “Volatile corrosion inhibitors offer effective protection for processing and shipment of metal-based products”, *Metal Finishing*, c. 106, sy 9, ss. 23-27, 2008.
- [59] S. Eibl ve D. Reiner, “Correlation of content and corrosion protection of volatile corrosion inhibitors in packaging material – regaining trust in VCI”, *Materials and Corrosion*, c. 62, sy 8, ss. 745-752, 2011.
- [60] A. Subramanian, R. Rathina Kumar, M. Natesan, ve T. Vasudevan, “The performance of VPI-coated paper for temporary corrosion prevention of metals”, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, c. 49, sy 5, ss. 354-363, 2002.
- [61] N. Pieterse, W. W. Focke, E. Vuorinen, ve I. Rácz, “Estimating the gas permeability of commercial volatile corrosion inhibitors at elevated temperatures with thermogravimetry”, *Corrosion Science*, c. 48, sy 8, ss. 1986-1995, 2006.
- [62] B. Subramanian vd., “Synthesis and characterization of PCL-DA:PEG-DA based polymeric blends grafted with SMA hydrogel as bio-degradable intrauterine

- contraceptive implant”, *Materials Science and Engineering: C*, c. 116, s. 111159, 2020.
- [63] S. M. Hassan, M. N. Moussa, M. M. El-Tagoury, ve A. A. Radi, “Aromatic acid derivatives as corrosion inhibitors for aluminium in acidic and alkaline solutions”, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, c. 37, sy 2, ss. 8-11, 1990.
- [64] M. A. Quraishi ve D. Jamal, “Development and Testing of All Organic Volatile Corrosion Inhibitors”, *Corrosion*, c. 58, sy 5, ss. 387-391, 2002.
- [65] H. Wan, H. Huang, M. Zhang, ve Z. Li, “A modified method for evaluation of materials containing volatile corrosion inhibitor”, *Journal of Central South University of Technology*, c. 12, sy 4, ss. 406-410, 2005.
- [66] K. Lavanya, P. Kannan, K. Palanisamy, ve M. Natesan, “Comparison Study of Volatile Corrosion Inhibitors in Steam And Cl₂ Gas Environment on Mild Steel”, *Arabian Journal for Science and Engineering*, c. 39, sy 7, ss. 5381-5391, 2014.
- [67] W. W. Focke, N. S. Nhlapo, ve E. Vuorinen, “Thermal analysis and FTIR studies of volatile corrosion inhibitor model systems”, *Corrosion Science*, c. 77, ss. 88-96, 2013.
- [68] D. Zhang, Z. An, Q. Pan, L. Gao, ve G. Zhou, “Volatile corrosion inhibitor film formation on carbon steel surface and its inhibition effect on the atmospheric corrosion of carbon steel”, *Applied Surface Science*, c. 253, sy 3, ss. 1343-1348, 2006.
- [69] Ertuğrul Kaya, “Volatile Corrosion Inhibitor Coating Solution”, TPE: 2025/002727, 06 Mart 2025.
- [70] X. Li, S. Deng, T. Lin, X. Xie, ve G. Du, “2-Mercaptopyrimidine as an effective inhibitor for the corrosion of cold rolled steel in HNO₃ solution”, *Corrosion Science*, c. 118, ss. 202-216, 2017.
- [71] M. M. Solomon, H. Gerengi, S. A. Umoren, N. B. Essien, U. B. Essien, ve E. Kaya, “Gum Arabic-silver nanoparticles composite as a green anticorrosive formulation for steel corrosion in strong acid media”, *Carbohydrate Polymers*, c. 181, ss. 43-55, 2018.
- [72] S. Zhang, Z. Tao, S. Liao, ve F. Wu, “Substitutional adsorption isotherms and corrosion inhibitive properties of some oxadiazol-triazole derivative in acidic solution”, *Corrosion Science*, c. 52, sy 9, ss. 3126-3132, 2010.
- [73] A. A. Al-Amiery, A. B. Mohamad, A. A. H. Kadhum, L. M. Shaker, W. N. R. W. Isahak, ve M. S. Takriff, “Experimental and theoretical study on the corrosion inhibition of mild steel by nonanedioic acid derivative in hydrochloric acid solution”, *Scientific Reports*, c. 12, sy 1, s. 4705, 2022.
- [74] A. K. Al-Edan vd., “Palmitic acid-based amide as a corrosion inhibitor for mild steel in 1M HCl”, *Heliyon*, c. 9, sy 4, s. e14657, 2023.

- [75] A. Ali Fathima Sabirneeza ve S. Subhashini, “A novel water-soluble, conducting polymer composite for mild steel acid corrosion inhibition”, *J Applied Polymer Science*, c. 127, sy 4, ss. 3084-3092, 2013.
- [76] A. Ince, I. Koramaz, E. Kaya, ve B. Karagoz, “An easy route for preparation of carboxylic acid and urea functional block copolymer as corrosion inhibitor”, *Journal of Adhesion Science and Technology*, c. 38, sy 4, ss. 597-617, 2024.
- [77] Y. Zhao, T. Pan, X. Yu, ve D. Chen, “Corrosion inhibition efficiency of triethanolammonium dodecylbenzene sulfonate on Q235 carbon steel in simulated concrete pore solution”, *Corrosion Science*, c. 158, s. 108097, 2019.
- [78] H. Gerengi *vd.*, “Electrochemical and morphological assessments of inhibition level of 8-hydroxyquinoline for AA2024-T4 alloy in 3.5% NaCl solution”, *Journal of Adhesion Science and Technology*, c. 32, sy 2, ss. 207-223, 2018.
- [79] J. S. Park, D. M. Cho, S. G. Hong, ve S. J. Kim, “Effects of reducing atmospheres of bright annealing on the surface and corrosion characteristics of super duplex stainless steel tubes”, *Surface Coating Technology*, c. 423, s. 127621, 2021.
- [80] M. Saadawy, “Effect of Inorganic Anions on the Pitting Behaviour of Austenitic Stainless Steel 304 in H₂SO₄ Solution Containing Chloride Ion”, *International Journal Electrochemical Science*, c. 11, sy 3, ss. 2345-2359, 2016.
- [81] H. Gerengi, R. Cakmak, B. Dag, M. M. Solomon, H. A. A. Tuysuz, ve E. Kaya, “Synthesis and anticorrosion studies of 4-[(2-nitroacetophenonylidene)-amino]-antipyrine on SAE 1012 carbon steel in 15 wt.% HCl solution”, *Journal of Adhesion Science and Technology*, c. 34, sy 22, ss. 2448-2466, 2020.
- [82] H. Gerengi, N. Sen, I. Uygur, ve E. Kaya, “Corrosion behavior of dual phase 600 and 800 steels in 3.5 wt.% NaCl environment”, *Journal of Adhesion Science and Technology*, c. 34, sy 8, ss. 903-915, 2020.
- [83] M. S. Numin *vd.*, “A recent review on theoretical studies of Gemini surfactant corrosion inhibitors”, *Journal of Molecular Liquids*, c. 368, s. 120649, 2022.
- [84] Y. Qiu *vd.*, “Corrosion of Iron Covered with Iron Oxide Film by Chlorine and Hydrogen Chloride Gases: A Molecular Dynamics Simulation Study Using the ReaxFF”, *Energies (Basel)*, c. 15, sy 12, s. 4237, 2022.
- [85] B. Lin, Z. Luo, C. Liu, X. Liu, ve Y. Xu, “Effect of Dioctyl Sebacate on Corrosion Behavior of Fine-grain High-strength Reinforcement in Simulated Concrete Pore Solutions”, *International Journal Electrochemical Science*, c. 12, sy 10, ss. 8892-8907, 2017.
- [86] J. Chapman ve F. Regan, “Sebacic and succinic acid derived plasticised PVC for the inhibition of biofouling in its initial stages”, *Journal of Applied Biomaterials & Biomechanics*, c. 9, sy 3, ss. 176-184, 2011.

- [87]IkechukwuC. Ukaga, PeterC. Okafor, I. B. Onyeachu, A. I. Ikeuba, ve D. I. Njoku, “The inhibitive performance of 2,3-pyrazine dicarboxylic acid and synergistic impact of KI during acid corrosion of 70/30 and 90/10 copper–nickel alloys”, *Materials Chemistry and Physics*, c. 296, s. 127313, 2023.
- [88]R. Li, J. Li, Y. Wang, J. Chen, Y. Lai, ve J. Hu, “A surface molecular assembly-based composite inhibitor for mitigating corrosion in dynamic supercritical CO aqueous environment”, *Chemical Engineering Journal*, c. 495, s. 153193, 2024.
- [89]A. Mohamed, U. Martin, D. P. Visco Jr., T. Townsend, ve D. M. Bastidas, “Interphase corrosion inhibition mechanism of sodium borate on carbon steel rebars in simulated concrete pore solution”, *Construction and Building Materials*, c. 408, s. 133763, 2023.
- [90]Y. Li, W. Xu, J. Lai, ve S. Qiang, “Inhibition Effect and Mechanism Explanation of Perilla Seed Extract as a Green Corrosion Inhibitor on Q235 Carbon Steel”, *Materials*, c. 15, sy 15, s. 5394, 2022.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : AHMET KORMAZ

Yabancı Dili : İngilizce

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kompozit Malzeme Teknolojileri	Düzce Üniversitesi	2025
Lisans	Endüstri Mühendisliği	Düzce Üniversitesi	2021
Ön Lisans	Elektrik Programı	Düzce Üniversitesi	2018

TEZDEN ÇIKAN YAYIN

E. Kaya, A. Korkmaz, E. Dinç ve H. Gerengi, "Comprehensive Evaluation of a Novel Volatile Corrosion Inhibitor Formulation for St37 Carbon Steel in Chloride Media", *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, c. 15, s. 1-20, 2025.