

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BAKIRIN ASİDİK ÇÖZELTİDEKİ KOROZYONUNA 4-AMİNO-N-
(1,3) – THIAZOLE-2-YL BENZEN SÜLFONAMİDE'İN
İNHİBİSYON ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

AHSEN KARADAĞ

KOCAELİ 2022

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BAKIRIN ASİDİK ÇÖZELTİDEKİ KOROZYONUNA 4-AMİNO-N-
(1,3) – THIAZOLE-2-YL BENZEN SÜLFONAMİDE'İN
İNİHİBSİYON ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

AHSEN KARADAĞ

Prof. Dr. Sibel DEMİREL

Danışman, Kocaeli Üniv.

.....

Doç. Dr. Olçay MERT

Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.

.....

Dr. Öğr. Üyesi İkrime ORKAN UÇAR

Jüri Üyesi, Düzce Üniv.

.....

Tezin Savunulduğu Tarih: 15.06. 2022

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ

Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez/proje çalışmada,

- Bu tezin/projenin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu,
- Çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı,
- Bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi,
- Bu çalışmanın Kocaeli Üniversitesi'nin abone olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun olduğunu,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Tezin/Projenin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez/proje çalışması olarak sunmadığımı,

beyan ederim.

Bu tez/proje çalışmasının herhangi bir aşaması hiçbir kurum/kuruluş tarafından maddi/alt yapı desteği ile desteklenmemiştir.

Bu tez/proje çalışması kapsamında üretilen veri ve bilgiler tarafından no'lu proje kapsamında maddi/alt yapı desteği alınarak gerçekleştirilmiştir.

Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

.....
(İmza)

Ahsen KARADAĞ

YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI

Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/projemin tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda belirtilen koşullarla kullanıma açma izninin Kocaeli Üniversitesi'ne verdiğimi beyan ederim. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin/projemin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanımı bana ait olacaktır.

Tezin/projenin kendi özgün çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin/projenin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

Yükseköğretim kurulu tarafından yayınlanan "**Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge**" kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricinde YÖK Ulusal Tez Merkezi/ Kocaeli Üniversitesi Kütüphaneleri Açık Erişim Sisteminde erişime açılır.

- Enstitü yönetim kurulu kararı ile tezimin/projemin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 2 yıl ertelenmiştir.
- Enstitü yönetim kurulu gerekçeli kararı ile tezimin/projemin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 6 ay ertelenmiştir.
- Tezim/projem ile ilgili gizlilik kararı verilmemiştir.

.....
(İmza)

Ahsen KARADAĞ

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarımın tamamlanabilmesi, benim için çok değerli aileme ilgileri, destek ve katkılarıyla mümkün olabilmiştir. Yüksek lisans öğrenimim süresince, desteğini hiçbir zaman benden esirgemeyen, sınırsız sabrı ve hoşgörüsüyle, sürekli eğiten, öğreten ve yönlendiren danışmanım Prof. Dr. Sibel DEMİREL'e teşekkürlerimi sunarım.

Haziran-2022

Ahsen KARADAĞ



İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ.....	i
YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI	ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
TABLolar DİZİNİ.....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
ÖZET	ix
ABSTRACT	x
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Korozyonun Tanımı.....	3
2.2. Pourbaix Diyagramları.....	4
2.3. Korozyon Çeşitleri.....	7
2.3.1. Genel Korozyon.....	7
2.3.2. Galvanik Korozyon.....	7
2.3.3. Çukur Korozyonu	8
2.3.4. Taneler Arası Korozyon	9
2.3.5. Erozyon Korozyonu.....	9
2.3.6. Yorulma Korozyonu	9
2.3.7. Kaynak Korozyonu.....	10
2.3.8. Gerilim ve Çatlama Korozyonu.....	10
2.3.9. Hidrojen Kırılğanlığı Korozyonu	10
2.4. Korozyon Hızının Ölçülmesi ve Ölçme Yöntemleri	11
2.4.1. Elektrokimyasal Olmayan Yöntemler	11
2.4.1.1. Kütle Kaybı Yöntemi	11
2.4.2. Elektrokimyasal Yöntemler	12
2.4.2.1. Tafel Ekstrapolasyon Yöntemi.....	12
2.4.2.2. Katodik Tafel Ekstrapolasyon Yöntemi.....	12
2.4.2.3. Lineer Polarizasyon Yöntemi.....	12
2.4.2.4. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi	13
2.4.2.5. Dönüşümlü Voltametri.....	14
2.5. Korozyon Hızını Etkileyen Faktörler	15
2.5.1. Ortamın Etkisi.....	15
2.5.2. Sıcaklığın Etkisi.....	15
2.5.3. Malzeme Seçiminin Etkisi.....	15
2.5.4. Taneler Arası Özellik Farkları	15
2.5.5. Sistem Dizaynı.....	16
2.5.6. Sistemin Bulunduğu Ortamın Oksijen Konsantrasyonu.....	16
2.5.7. Zemin Elektriksel Özgül Direncinin Etkisi	16
2.6. Korozyonun Önlenmesi	16
2.6.1. Malzeme Seçimi	16
2.6.2. Kaplamalar.....	16
2.6.3. Anodik Koruma	17
2.6.4. Katodik Koruma	17
2.7. İnhibitörler ve İnhibitörlerin Sınıflandırılması	17

2.7.1. Katodik İnhibitörler	18
2.7.2. Anodik İnhibitörler	19
2.7.3. Karma İnhibitörler	19
2.7.4. Organik İnhibitörler	19
2.7.5. İnorganik İnhibitörler.....	20
2.8. Bakırla İlgili Yapılmış İnhibitor Çalışmaları (Literatür Özet).....	21
3. MALZEME VE YÖNTEM	25
3.1. Kimyasallar	25
3.2. Elektrokimyasal Ölçümler	25
3.3. Karakterizasyon	26
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	27
4.1. Dönüşümlü Voltametri Sonuçları	27
4.2. Tafel Polarizasyon Sonuçları	28
4.3. Akım Zaman Eğrileri	32
4.4. Adsorpsiyon Mekanizması	36
4.5. Hidrojen Gazı Eldesi.....	38
4.6. Empedans Sonuçları	39
4.7. FTIR Analiz Sonuçları.....	44
4.8. SEM Sonuçları	45
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	48
KAYNAKLAR.....	49
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER.....	55
ÖZGEÇMİŞ.....	56

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	25°C’de Cu için Pourbaix diyagramı	6
Şekil 3.1.	İnhibitörün moleküler yapısı	25
Şekil 4.1.	0,5 M HCl içinde inhibitörlü (ATBS) ve inhibitörsüz bakır için dönüşümlü voltametri eğrileri	28
Şekil 4.2.	0,5 M HCl içindeki bakırın Tafel polarizasyon eğrisi.....	29
Şekil 4.3.	10 ⁻² M ATBS içeren 0.5 M HCl içindeki bakırın Tafel polarizasyon eğrisi.....	30
Şekil 4.4.	10 ⁻³ M ATBS içeren 0.5 M HCl içindeki bakırın Tafel polarizasyon eğrisi.....	30
Şekil 4.5.	10 ⁻⁴ M ATBS içeren 0.5 M HCl içindeki bakırın Tafel polarizasyon eğrisi.....	31
Şekil 4.6.	10 ⁻⁵ M ATBS içeren 0.5 M HCl içindeki bakırın Tafel polarizasyon eğrisi.....	31
Şekil 4.7.	0,5 M HCl içinde inhibitörlü (ATBS) ve inhibitörsüz çözeltilerdeki bakır için tafel polarizasyon eğrileri	32
Şekil 4.8.	0.5 M HCl deki bakırın akım zaman eğrisi	33
Şekil 4.9.	10 ⁻² M ATBS içeren 0.5 M HCl çözeltilesindeki bakırın akım zaman eğrisi.....	33
Şekil 4.10.	10 ⁻³ M ATBS içeren 0.5 M HCl çözeltilesindeki bakırın akım zaman eğrisi.....	34
Şekil 4.11.	10 ⁻⁴ M ATBS içeren 0.5 M HCl çözeltilesindeki bakırın akım zaman eğrisi.....	34
Şekil 4.12.	10 ⁻⁵ M ATBS içeren 0,5 M HCl çözeltilesindeki bakırın akım zaman eğrisi.....	35
Şekil 4.13.	0,5 M HCl içinde inhibitörlü (ATBS) ve inhibitörsüz çözeltilerdeki bakır için akım zaman eğrileri.....	35
Şekil 4.14.	Langmuir adsorpsiyon izoterm eğrisi.....	37
Şekil 4.15.	10 ⁻² M ATBS içeren ve içermeyen 0,5 M HCl içerisindeki bakırın zamana bağlı hidrojen gazı eldesi	38
Şekil 4.16.	0,5 M HCl çözeltilesindeki bakırın Nyquist eğrisi.....	40
Şekil 4.17.	10 ⁻² M ATBS içeren 0,5 M HCl çözeltilesindeki bakırın Nyquist eğrisi.....	41
Şekil 4.18.	10 ⁻³ M ATBS içeren 0,5 M HCl çözeltilesindeki bakırın Nyquist eğrisi.....	41
Şekil 4.19.	10 ⁻⁴ M ATBS içeren 0,5 M HCl çözeltilesindeki bakırın Nyquist eğrisi.....	42
Şekil 4.20.	10 ⁻⁵ M ATBS içeren 0,5 M HCl çözeltilesindeki bakırın Nyquist eğrisi.....	42
Şekil 4.21.	0,5 M HCl de inhibitörlü ve inhibitörsüz çözeltilerdeki bakırın Nyquist eğrileri.....	43
Şekil 4.22.	Eşdeğer devre şeması	43
Şekil 4.23.	Saf ATBS nin FTIR Spektrum eğrisi	44
Şekil 4.24.	10 ⁻² M ATBS içeren 0,5 M HCl çözeltilisinde 30 gün bırakılan bakır yüzeyinin korozyon ürününün FT-IR Spektrumu.....	44
Şekil 4.25.	Saf bakır plakanın SEM filmi.....	45
Şekil 4.26.	0,5 M HCl içerisinde 7 gün bekletilen bakır plakanın SEM filmi	46

Şekil 4.27. 10^{-2} M ATBS içeren 0,5 M HCl çözeltisinde 7 gün bekletilen bakır plakanın SEM filmi..... 46



TABLULAR DİZİNİ

Tablo 4.1.	0,5 M HCl içindeki 10-5-10-2 M ATBS deki bakırın tafel elektrokimyasal parametreleri	29
Tablo 4.2.	0,5 M HCl de inhibitörlü ve inhibitörsüz çözeltilerdeki bakırın EIS parametreleri.....	39



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A	: Yüzey Alanı
AmC	: 6-amino-m-kresol
BA	: Anodik Tafel Eğimi
bK	: Katodik Tafel Eğimi
C	: Derişim, Kapasitör
C _{dl}	: Çift tabaka kapasitansı
CPE	: Sabit Faz Elementi
Cu	: Bakır
D	: Difüzyon, Difüzyon Katsayısı, Örneğin yoğunluğu
E	: Potansiyel, Elektromotor Kuvveti
E	: Potansiyel (V)
E _{kor}	: Korozyon Potansiyeli
E _{ocp}	: Açık Devre Potansiyeli
E _{pa}	: Anodik Pik Potansiyeli
E _{pk}	: Katodik Pik Potansiyeli
E _{pp}	: Primer (birincil) Pasifleşme Potansiyeli
E _t	: Pasiflik Bozulma (transpasif) Potansiyeli
E _{tp}	: Tam Pasifleşme Potansiyeli
f	: Frekans
F	: Faraday Sabiti
I	: Akım Şiddeti
I	: Akım (A)
i	: Akım Yoğunluğu
i _a	: Anodik Akım
İE	: İnhibitör Etkinliği
i _{kor}	: Korozyon Akımı
i _o	: Denge Tepkimesi Akım Yoğunluğu
i _p	: Pasifleşme Kritik Akım Yoğunluğu
i _{pa}	: Anodik Pik Akım Yoğunluğu
i _{pk}	: Katodik Pik Akım Yoğunluğu
i _{tp}	: Tam Pasiflik Akım Yoğunluğu
n	: Aktarılan Elektron Sayısı
Q	: Q Elektrik Yükü, Sabit Faz Elemanı
R _p	: Polarizasyon Direnci
Z	: Empedans
Z'	: Gerçek Empedans
Z''	: Sanal Empedans
ΔI _{pa}	: Anodik Pik Akımları Arasındaki Akım Farkı
Δm	: Kütle Kaybı

Δt	: Zaman Aralığı
η	: İnhibisyon
η	: Aşırı Gerilim
η_A	: Aktivasyon Polarizasyonu
η_C	: Derişim Polarizasyonu
η_R	: Direnç Polarizasyonu
ϵ	: Dielektrik Sabiti
ϕ	: Faz Kayması, Faz Açısı
v	: Tarama Hızı

Kısaltmalar

AC	: Alternatif akım
ATR-FTIR	: Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy
CV	: Dönüşümlü voltametri
EDS	: EDS Enerji Dağılım X-ışını Spektroskopisi
EIS	: EIS Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
HCl	: Hidrojen klorür
SCE	: SCE Doygun Kalomel Elektrodu
SEM	: SEM Taramalı Elektron Mikroskobu
SHE	: SHE Standart Hidrojen Elektrodu

BAKIRIN ASİDİK ÇÖZELTİDEKİ KOROZYONUNA 4-AMİNO-N-(1,3) – THIAZOLE-2-YL BENZEN SÜLFONAMİDE'İN İNHİBİSYON ETKİSİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Bakır ve alaşımları son derece yüksek elektriksel ve termal iletkenliğe sahip olmaları, güçlü korozyon direnci ve mekanik işlenebilirlikleri nedeniyle endüstriyel sistemlerde yaygın olarak kullanılan malzemelerdir.

Özellikle elektronik endüstrisinde, iletişimde birçok uygulamada, evsel ve endüstriyel su hizmetleri için boru hatlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle, yüksek klorür içeren ortamlarda bakırın korozyonu ve inhibisyonu, birçok araştırmacının dikkatini çekmiştir.

Metal yüzeyine adsorplanarak metallerin korozyonunu önleyen inhibitör kullanımı tercih edilmektedir. Kullanılacak olan inhibitörlerin çevreyle dost olması ve zehirli olmamasıda önem arz etmektedir. Bu çalışmada bakırın 0,5 M HCl çözeltisindeki korozyonunu önlemek için çevreyle dost (10^{-2} - 10^{-4} M) 4-Amino-N-(1,3) – thiazole-2-yl benzen sülfonamide'in inhibisyon etkisi incelenmiştir. İnhibitörün asidik çözeltilerdeki bakır korozyonu üzerindeki etkisi, tafel polarizasyon ölçümleri, kronoamperometrik ölçümler ve empedans ölçümleriyle incelenmiştir. Ayrıca 4-Amino-N-(1,3) – thiazole-2-yl benzen sülfonamide'in metal yüzeyindeki adsorpsiyonu incelenmiş, inhibitörün bakır yüzeyine fiziksel olarak adsorplandığı belirlenmiştir. Adsorpsiyon mekanizması Langmiur adsorpsiyon izotermi ile açıklanmıştır. İnhibitörlü ve inhibitörsüz koşullarda 0,5 M HCl çözeltisinde 30 gün bırakılan bakır elektrot yüzeyinde oluşan tabaka sıyrılarak FT-IR spektrumu incelenmiştir. Bundan başka, İnhibitörlü ve inhibitörsüz koşullarda 7 gün bekletilen bakır plaka yüzeyinin SEM görüntüsü alınmıştır. Ayrıca, zamana bağlı oluşan hidrojen gazının oluşumu ölçülmüştür. Elde edilen deneysel sonuçlardan, yüksek derişimlerde 4-Amino-N-(1,3) – thiazole-2-yl benzen sülfonamide 'in bakır korozyonunu % 84 oranında inhibe ettiği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Asidik Çözelti, Bakır, İnhibitör, Korozyon.

INVESTIGATION OF INHIBITION EFFECT OF 4-AMINO-N-(1,3) – THIAZOLE-2-YL BENZENE SULFONAMIDE ON CORROSION OF COPPER IN ACIDIC SOLUTION

ABSTRACT

Copper and its alloys are widely used materials in industrial systems due to their extremely high electrical and thermal conductivity, strong corrosion resistance and mechanical workability.

It is widely used in many applications, especially in the electronics industry, communications, pipelines for domestic and industrial water services. Therefore, the corrosion and inhibition of copper in high chloride environments has attracted the attention of many researchers.

The use of inhibitors, which prevent corrosion of metals by adsorption on the metal surface, is preferred. It is important that the inhibitors to be used are environmentally friendly and non-toxic. In this study, the inhibition effect of environmentally friendly (10^{-2} - 10^{-4} M) 4-Amino-N-(1,3)-thiazole-2-yl benzene sulfonamide was investigated to prevent corrosion of copper in 0.5 M HCl solution. The effect of the inhibitor on copper corrosion in acidic solutions was investigated by Tafel polarization measurements, chronoamperometric measurements and impedance measurements. In addition, the adsorption of 4-Amino-N-(1,3)-thiazole-2-yl benzene sulfonamide on the metal surface was investigated, and it was determined that the inhibitor was physically adsorbed on the copper surface. The adsorption mechanism is explained by Langmuir adsorption isotherm. The FT-IR spectrum was examined by peeling off the layer formed on the surface of the copper electrode, which was left in 0.5 M HCl solution for 30 days under inhibitor and non-inhibitor conditions. In addition, SEM image of the surface of the copper plate, which was kept for 7 days with and without inhibitor, was taken. In addition, the time-dependent formation of hydrogen gas was measured. From the experimental results obtained, it was determined that 4-Amino-N-(1,3)-thiazole-2-yl benzene sulfonamide at high concentrations inhibited copper corrosion by 84%.

Keywords: Adsorption, Acidic Solution, Corrosion, Copper, Inhibitor.

1. GİRİŞ

Bakır ve alaşımları, mükemmel elektriksel ve termal iletkenlikleri, iyi korozyon direnci ve mekanik işlenebilirlikleri nedeniyle endüstriyel sistemlerde yaygın olarak kullanılan malzemelerdir (Sherif, 2006).

Bakır, elektronik endüstrilerinde ve iletişimde birçok uygulamada, elektrik güç hatlarında iletken olarak ve deniz suyu, ısı iletkenleri, ısı eşanjörleri vb. dahil olmak üzere evsel ve endüstriyel su hizmetleri için boru hatlarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Sherif, 2006; Baeza, vd. 2003).

Bakırın çok çeşitli ortamlarda özellikle yüksek konsantrasyonlarda klorür iyonları içerdiklerinde inhibisyonu birçok araştırmacının dikkatini çekmiştir (Sherif, vd. 2007).

Bakırın anodik çözünmesinin pH'dan bağımsız olarak klorür konsantrasyonundan etkilendiği genel olarak bilinmektedir (Lee, vd. 1986).

1.0 M klorür konsantrasyonunun altındaki bakırın çözünmesi, bakır(I) klorürün (CuCl) oluşumu yoluyla gerçekleşir, koruyucu değildir ve daha sonra fazla klorür ile reaksiyona girerek çözünür bakır klorür kompleksine (CuCl_2^-) dönüştürülür. 1.0 M'den daha yüksek klorür konsantrasyonlarında, CuCl_3^{2-} ve CuCl_4^{3-} gibi daha yüksek bakırlı kompleksler ve daha az CuCl ve CuCl_2^- gibi klorür kompleksi oluşur (Khaled, 2008; Lee, vd. 1986).

Özellikle asidik ortamlarda korozyona karşı en pratik koruma yöntemlerinden biri İnhibitör kullanımınıdır (Larabi, vd. 2006; Zhang, vd. 2004).

Asidik çözeltilerde en çok kullanılan korozyon inhibitörleri azot-kükürt ve oksijen içeren organik bileşiklerdir (Larabi, vd. 2006; Quartarone, vd. 2008).

Bu organik bileşikler arasında azol ve türevleri en yaygın olarak kullanılmaktadır. Benzotriazol (BTA), nötr/alkali çözeltilerde bakır korozyonunun etkili bir inhibitör olarak bilinir (Sherif, vd. 2007; Zhang, vd. 2008).

BTA ve türevleri endüstride son on yıldır yaygın olarak kullanılmaktadır (Zhang, vd. 2008; Zhang, vd. 2005).

Bununla birlikte, bu inhibitörlerin en önemli dezavantajı toksik olmaları ve biyolojik olarak parçalanabilirliğinin olmaması nedeniyle çevreyle dost inhibitörler değiller. BTA ayrıca asidik çözeltide bakır korozyonu üzerinde yüksek bir önleyici etkisi bulunmamaktadır (Sherif, vd. 2007).

Bu nedenle, bunların yerini alabilecek, toksik olmayan çevreyle dost alternatif inhibitörler üzerinde çalışmalar yoğunlaşmıştır (Zhang, vd. 2009; Özcan, vd. 2008).

Amitler, $-NH_2$ grubunu içeren organik moleküller olarak tanımlanır. Bazı amidler moleküler yapılarında N, O ve S gibi yüksek elektron seviyelerine sahip atomlar içerir. Amid ve türevleri, çevre dostu oldukları ve çok düşük toksisiteye sahip oldukları için korozyon önleyiciler olarak özellikle önemlidir. Amidlerin çelik üzerindeki inhibisyon etkinlikleri genellikle literatürde incelenmiştir. Örneğin, üre (U), tiyoüre (TU), tiyoasetamit (TA) ve tiyosemikarbazidin (TSC), asit çözeltilerinde yumuşak çelik için iyi inhibitörler olduğu bulunmuştur (Khaled, vd. 2008; Zhang, vd. 2009).

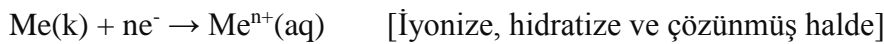
Bununla birlikte, literatürde amidlerin bakır üzerindeki inhibisyon etkileri konusunda az sayıda çalışma yer almaktadır (Antonijevic, vd. 2008).

Bu çalışmada 4-Amino-N-(1,3) – thiazole-2-yl benzen sülfonamide 'in asidik bakır korozyonunun inhibisyon etkisi incelenmiştir. İnhibitörün asidik çözeltilerdeki bakır korozyonu üzerindeki etkisi, tafel polarizasyon ölçümleri, kronoamperometrik ölçümler ve empedans ölçümleriyle incelenmiştir. İnhibitörlü ve inhibitörsüz çözeltilerde, 7 gün bırakılan bakır plakanın yüzey karakterizasyonu SEM ile analiz edilmiş olup, zamana bağlı oluşan hidrojen gazının oluşumu ölçülmüştür. Ayrıca 4-Amino-N-(1,3) – thiazole-2-yl benzen sülfonamide'in metal yüzeyindeki adsorpsiyonu incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Korozyonun Tanımı

Korozyon, metallerin ve alaşımların kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonlar yoluyla çevrelerinden ayrışmasıdır. Korozyon, metallerin kimyasal ve fiziksel özelliklerinde istenmeyen değişikliklere neden olabilir. Oksijen, kükürt dioksit ve yüksek sıcaklık ortamlarında halojenlerle reaksiyona giren metallerin oksidasyonuna kimyasal korozyon veya kuru korozyon denir. Atmosfer, toprak ve benzeri sulu ortamda metal/çözelti ara yüzeyinde meydana gelen korozyona elektrokimyasal korozyondur. Elektrokimyasal korozyon, sulu korozyon olarak da bilinir. Hem kimyasal korozyon hem de elektrokimyasal korozyonda mekanizma elektrokimyasaldır. Her türlü korozyonda, metal ile çevre arasındaki temas noktası olan arayüzde korozyon meydana gelir. Ara yüzeyde oluşan korozyon ürünleri az çözünür bileşikler ise metal yüzeyinde birikecek, aksi takdirde çevreye salınacaktır. Metalin korozyona uğraması için metal yüzeyinde bir anot bölgesi ve bir katot bölgesi oluşturulmalıdır. Bu alanlar kalıcı olarak ayrılabilir veya sürekli olarak değiştirilebilir. Yüzeyde lokal korozyon oluşursa anodik veya katodik özellikler oluşabilir. Metal elektrolit içine daldırıldığında, yüzeyde oluşan anot ve katot bölgeleri arasında elektrik akımı akarken metal korozyona uğrar. Anotun oksidasyon reaksiyonu sırasında metal çözülür ve elektronlar serbest bırakılır. (Küyüköğlu, 2010; Küskü, 2008; Keleş, 2008).



Katotta anottan elektronlarla bir indirgeme reaksiyonu gerçekleşir. Anot veya katot reaksiyonları tek başına gerçekleşemez, ikisi de birbirine bağlıdır. Katot reaksiyonu iki tip olabilir. Denklem (2.1.) ve (2.2)'deki gibi:

i) Çözülmüş oksijenin indirgenmesi



ii) Hidrojen iyonlarının indirgenmesi



Nötr bir ortamda oksijenin azaltılması önemlidir. Korozyon hızı suda çözünen oksijen miktarına bağlıdır ve hava ile dengede olan suda kütlece 6-8 ppm oksijen vardır. Asidik çözeltilerde ise hidrojen iyonu konsantrasyonuna bağlı olarak, çözeltinin pH'sı, hidrojen iyonu indirgeme reaksiyonu, oksijen indirgeme reaksiyonu ile karşılaştırılabilir bir hızda veya hatta tek başına meydana gelebilir. Bu, korozyon hızında bir artışa neden olur. Bazik çözeltilerde, zayıf çözünen bir hidroksit tabakasının oluşumu ile korozyon hızı azalır (Küyüköglü, 2010; Küskü, 2008; Keleş, 2008).

2.2. Pourbaix Diyagramları

Gerçekleşebilecek tüm korozyon olaylarını değerlendirebilmek için hangi ürünlerin ortaya çıkabileceğini bilmek gerekir. Pourbaix diyagramları, oksitlerin ve hidroksitlerin çözünürlük verileri ile birçok metalin sulu ortamdaki reaksiyonlarının termodinamik verilerinden reaksiyonların denge sabitlerinin birleştirilmesiyle oluşturulmuştur (Küyüköglü, 2010; Pourbaix, 1970; Potter, 1961; Küskü, 2008; Keleş, 2008).

Pourbaix grafikleri, termodinamik kararlılığın elektrot potansiyeline ve bir fonksiyon olarak pH'a bağımlılığını gösterir. Pourbaix diyagramları, korozyon reaksiyonlarını anlamak için önemli bir termodinamik kaynaktır. Ancak, çizelgeler korozyon olaylarını doğrudan tahmin etmek için kullanılamaz. Grafikleri kullanırken iki ana sınırlama vardır. İlk sınırlama, kinetik veri eksikliğinden kaynaklanmaktadır. Bu grafikler sadece termodinamik verilere dayanmaktadır ve kinetik bir bakış açısından bilgi içermez. Pratikte, Pourbaix grafiğinin beklenmedik bölgelerinde de bazı reaksiyonlar ortaya çıkıyor. Bazen bu alanlar kritiktir. İkinci sınırlama, ortamın saflığından kaynaklanmaktadır. Grafik, saf metalin saf su ile bilinen reaksiyonundan alınmıştır. Aslında, çözünmüş tuzlar içeren suda korozyon sorunları ortaya çıkar. Bu nedenle, tuzla ilgili diğer reaksiyonlar da dikkate alınmalı ve şekilde gösterilmelidir. Bu konuda araştırmalar yapılmıştır (Küyüköglü, 2010; Pourbaix, 1970; Küskü, 2008; Keleş, 2008).

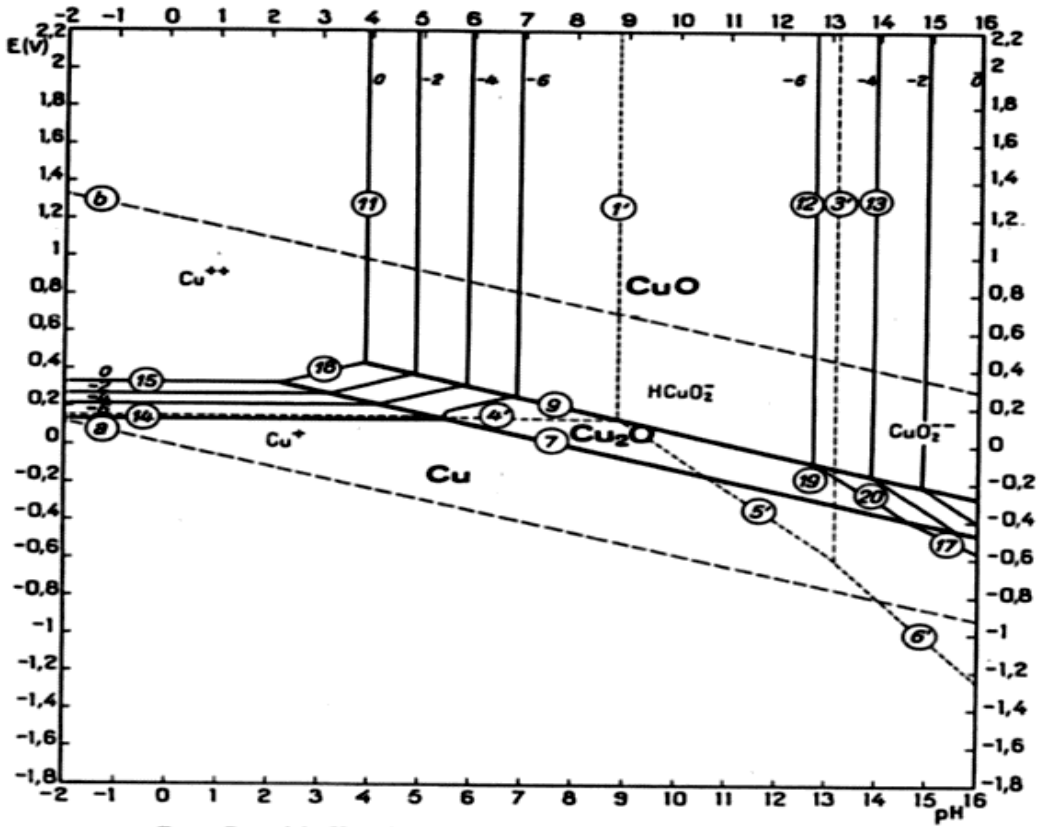
Çoğu durumda, bu şekilde oluşturulan diyagramlar mevcut değildir. Metalde bulunan safsızlıklar da ek reaksiyonlara neden olabilir. Korozyon, Başıklık ve Pasiflik olarak etiketlenen alanlar, sırasıyla korozyonun oluşabileceği, oluşamayacağı ve asla dengede olamayacağı koşulları temsil eder. Pasiflik bozulabilir ve korozyon meydana gelebilir, ancak başıklık etkilenmeyecektir. Pasiflik bölgesindeki metal yüzeyde koruyucu film

oluşmazsa metal çözülür. Filmin kimyasal veya mekanik yollarla geçici olarak bozulması nedeniyle çok yüksek çözünme oranları meydana gelebilir. Metalin potansiyeli bağıklık bölgesine geri döndüğünde metal korozyondan korunur. Bu katodik korumanın temelidir. (Küyüköglü, 2010; Küskü, 2008; Keleş, 2008).

Korozyonu, metallerin elektrot potansiyellerinin standart ağıyla ilgili olarak beklendiğinden çok daha karmaşıktır. Bir metal için, çözünme potansiyellerinden, korozyona uğraması gereken metalin korozyona uğramayacağını ve tam tersine, korozyona uğraması gereken metalin korozyona uğramayacağını görebiliriz. Pourbaix çizgileri birçok element için 25°C'de çizilmiştir ve Pourbaix ve diğerleri tarafından Pourbaix Atlası olarak yayınlanmıştır. Pourbaix diyagramlarında elektrokimyasal termodinamik kullanılır. Yani kimyasal-termodinamik hesaplamalarda kullanılan basınç (P) ve konsantrasyona (C) ek olarak elektrot potansiyeli (E) veya elektromotor kuvveti kullanılır. Bu diyagramlarda, elektrot potansiyellerine karşı ilgili korozyon olayındaki ortamın pH'ı çizilir. Ek olarak, korozyon sırasında iyonlara ayrışma durumunda iyonizasyon sabiti ve zayıf çözünürlük durumunda çözünürlük sabiti kullanılır. Bir metalin sulu çözeltilerde aşındırıcı veya pasif olup olmadığı, çözeltinin pH'ı ve çözeltideki metalin elektrot potansiyeli çizilerek doğru bir şekilde belirlenebilir. İlk olarak Marcel Pourbaix tarafından tanımlanan bu potansiyel pH diyagramları, Pourbaix diyagramları olarak bilinir. Bu diyagramlar, ele alınan ortamdaki olası kimyasal reaksiyonlar dikkate alınarak belirlenmiş ve her bir bileşenin kararlı durumda olduğu bölgeler termodinamik yöntemlerle hesaplanmıştır. Pourbaix diyagramları, söz konusu metalin sulu çözeltilerde korozyona uğramadığı bölgeyi açıkça göstermektedir. Metal korozyonunun mümkün olduğu alanlarda aslında herhangi bir korozyon gözlenemez. Bu aralıklarda metal termodinamik olarak kararlı değildir. Bununla birlikte, korozyon hızı çok yavaş olabilir veya korozyon reaksiyonunu fiziksel olarak engelleyen bir kinetik olay olabilir. Pourbaix diyagramları kullanılırken bu durum göz ardı edilmemelidir (Gerengi, 2008).

Bakır nispeten asil bir metaldir, serbesttir, oksitleyici maddelerle karışmaz, çözeltilerle aşınmamaktadır. Bununla birlikte, bakır asidik veya konsantredir ve oksitleyici maddeler içerir. Nötr veya seyreltik bazik çözeltilere yakın oksit tabakasının oluşması ile metal pasifleştirilir ve metalin korozyonu engellenir. Asidik ve bazik oksitleyici çözeltilerin

varlığında bakırın korozyonu pH'a bağlı olarak katodik koruma ile tamamen inhibe edilir. Bakır oksijensiz suda hiçbir şekilde korozyona uğramaz, çözülmüş hava metali bir oksit tabakası ile kaplanmasına neden olur. Ortaya çıkan katman yeşilimsi rengi kahverengidir ve oksidasyon ilerledikçe rengi koyulaşır. Alttaki katmanın koruyucu olup olmadığı bilinmemektedir. Bazı durumlarda kahverengi-yeşil tabakada gözenekli olup metale belirli bir ölçüde saldırıya olanaklı hale getirmekte, diğer bir ifadeyle korozyon meydana gelmektedir. Suda çözülmüş karbonik asidin varlığı koruyucu bir bakır oksit tabakasının oluşmasına neden olur. Cu^+ iyonları, amonyum tuzları veya siyanürlerin varlığında çok kararlıdır. Bu nedenle bakırın korozyon yüzeyi Şekil 1.1'den önemli ölçüde yüksektir. Bu ortamlarda pasiflik alanı neredeyse tamamen ortadan kalkar, kaybolur ve bağışıklık alanının üst sınırı çok düşük elektrot potansiyellerine yol açar. Bu özellikler, oksitleyici ajanların yokluğunda güçlü bakırdan tamamen yoksundur, korozyon nedeniyle oluşur. (Pourbaix, 1970).



Şekil 2.1. 25°C'de Cu için Pourbaix diyagramı

2.3. Korozyon Çeşitleri

Sınıflandırma, aşınmış yüzeyin görünümü, korozyon oluşumu ve korozyon ilerleme mekanizması gibi faktörlere dayanmaktadır. Bu sınıflandırma, korozyonun tespiti ve korozyona karşı önlem alınması açısından önemlidir. Korozyon çeşitlerini şu şekilde sıralayabiliriz:

- Genel korozyon
- Galvanik korozyon
- Çukur korozyonu
- Taneler arası korozyon
- Erozyon korozyonu
- Yorulma korozyonu
- Kaynak korozyonu
- Gerilim-çatlama korozyonu
- Hidrojen kırılabilirliği korozyonu (Küyüköğlü, 2010; Küskü, 2008; Keleş, 2008).

2.3.1. Genel Korozyon

Metal yüzeyin her noktasında aynı hız ve hızla meydana gelen homojen dağılmış bir korozyondur. Metalin kalınlığı her noktada aynı oranda azalır, metal zamanla incelir ve kullanılmaz hale gelir. Örneğin, açık havada bir demir sac her taraftan eşit şekilde paslanır. Genel korozyon homojen bir dağılıma sahip olduğundan, korozyon hızı birim zamanda kaldırılan malzemenin kalınlığı olarak ifade edilir (Küyüköğlü, 2010).

2.3.2. Galvanik Korozyon

Aşındırıcı bir ortamda, iki farklı metal arasında potansiyel bir fark oluşur. Bu iki metal arasındaki elektronik veya elektrolitik iletkenlik durumunda, potansiyel fark elektron akışına neden olur. Daha negatif bir standart indirgeme potansiyeline sahip metal (anot), yani korozyona karşı daha az dirençli, oksitlenecektir. Diğer metalin (katot) korozyonu azalır. Bu tip korozyon ile katot ya hiç korozyona uğramaz ya da çok az korozyona uğrar. Bu tip korozyon, elektrik akımı farklı metallerle ilgili olduğu için metal çifti korozyonu olarak da bilinir. Metaller arasındaki potansiyel fark ne kadar küçük olursa, o kadar az

korozyon meydana gelir. Aynı ortama daldırılan iki farklı metal arasında ve bir alaşımdaki iki farklı metal arasında galvanik korozyon meydana gelebilir. Örneğin, aşındırıcı bir ortamda çinko-bakır alaşımında çinko ve bakır metalleri arasındaki potansiyel fark yaklaşık 1,1 V iken, bakır-kalay alaşımında bakır ve kalay metalleri arasındaki potansiyel fark 0,48 V'dir. Çinko-bakır alaşımında çinko metali çözünürken, bakır-kalay alaşımında kalay çok az korozyona uğrar. (Küskü, 2008; Keleş, 2008).

2.3.3. Çukur Korozyonu

Metal yüzeyde oluşan küçük delikler zamanla derinleşerek çukurların oluşmasına neden olur. Koruyucu tabaka üzerinde bir noktada koruyucu tabaka bulunan bir metalin bozulması korozyonu başlatır. Bozulan bölgedeki metal bir anot görevi görür ve koruyucu tabaka bir katot görevi görürken çözülür. Metal çözüldükçe koruyucu tabaka üzerindeki oksijen azalır. Bu korozyon türü, uzun bir süre boyunca örtülü olarak meydana geldiğinden ve aniden, yerel olarak şiddetli bir şekilde meydana geldiğinden, en yıkıcı korozyon türüdür (Keleş, 2008).

Yayılmının boyutunu ölçmek ve belirlemek çok zordur. Ortamdaki klorür ve bromür gibi iyonlar oyuk korozyonunu hızlandırır. Çukur korozyonu, alüminyum ve paslanmaz çelik gibi yüksek mukavemetli filmlere sahip alaşımlar için ciddi bir problemdir. Pratikte herhangi bir metal yüzeyde görünebilir. Çukur korozyonuna maruz kalan malzemeler çok az kütle kaybedebilir, ancak bu genel korozyondan çok daha ciddi bir problemdir ve daha fazla kütle kaybıyla sonuçlanır. Korozyon ürününün fiziksel durumu, reaksiyonun seyri üzerinde büyük bir etkiye sahip olabilir. Pas aktif alanlardan dışa doğru oluşur ve doğrudan etkisi yoktur. Sıcaklık, oksijen konsantrasyonu, asitlik derecesi gibi özelliklere bağlı olarak metal yüzeyinde çok sert tortular oluşabilir. Çukurlar, oksijenin çukurlara ulaşmasını önleyen bir zarla kaplıdır ve çukurdaki katyon konsantrasyonu, çözünürlük ürün sınırına ulaşıldığında hidroksit çökmesine neden olur (Küyüköglü, 2010): Denklem (2.3)'deki gibidir.



Çökelti, denge pH değerine ulaşılan kadar H^{+} konsantrasyonunu artırır. Çözeltinin dengesi, ortamda bulunan maddenin, örneğin AlCl_3 'ün hidroliz sabitine ve çözünürlük

ürününe bağlıdır. Çözelti hacminin çözelti yığından izole edildiği göz önüne alındığında, çukurdaki katyon konsantrasyonu ve pH da korozyon için önemlidir. Çukur korozyon reaksiyonu sırasında çukur içindeki sıvının içindeki oksijen azaltılarak tüketilir ve çukur üzerindeki membran çukurun yeniden dolmasını engeller. Bu durumda oksijen erişiminin zor olduğu alanlar anot bölgeleridir. Sonuç, çukurda artan asitlik ve korozyon reaksiyon hızıdır (Küskü, 2008).

2.3.4. Taneler Arası Korozyon

Tane sınırları, tanelerden daha fazla korozyona duyarlı olduğunda, metal kafeste taneler arası korozyon meydana gelir. Alaşımlarda tane sınırlarında korozyon önleyicinin azalması korozyonu hızlandırır. Nikel bazlı alaşımlarda ve östenitik paslanmaz çeliklerde, alaşıma eklenen krom, tane sınırlarında krom karbürü oluşturur ve krom noksanlığı olan alanlar ortaya çıkar. Korozyon, kromun azaldığı alanlarda meydana gelir. Paslanmaz çelikler, korozyona karşı koruma sağlamak için en az %12 krom içermelidir. Krom, yüzeyde çok ince bir pasif film oluşturarak çeliği korozyondan korur (Küyüköğlü, 2010; Küskü, 2008; Keleş, 2008).

2.3.5. Erozyon Korozyonu

Metalin mekanik aşınması veya metal yüzeyindeki koruyucu oksit tabakasının bağlı hareket nedeniyle meydana gelen korozyon türüdür. Metal, metal iyonlarını yüzeyden çözerek veya katı korozyon ürünlerini metal yüzeyden mekanik olarak uzaklaştırarak korozyona uğrar. Örneğin, trenlerin periyodik hareketleri sonucunda demiryolu paslanır, $Fe(OH)_3$, oluşan pas toz haline getirilir. Dökülen ızgara yenileriyle değiştirilir, bunun sonucunda malzeme yavaş yavaş azalır ve bir süre sonra değiştirilmesi gerekecektir. Bir sıvıyla temas eden çeşitli ekipmanlar da erozyon korozyonuna maruz kalabilir. Örneğin su borularındaki keskin köşeler, erozyon korozyonunun en sık meydana geldiği alanlardır (Keleş, 2008).

2.3.6. Yorulma Korozyonu

Yorulma, periyodik olarak yön değiştiren gerilmelerin metalde çatlaklara neden olmasıdır. Korozif bir ortamda yorulma mukavemetindeki azalma yorulma korozyonudur. Yorulma korozyonu, metal yüzeyin büyük bir bölümünü korozyon

ürünleriyle kaplar ve parlak bir görünüm verir. Metal yüzeyde küçük bir alan, çatlaklar ve kırıklar nedeniyle pürüzlüdür (Küyükoğlu, 2010; Küskü, 2008).

2.3.7. Kaynak Korozyonu

Paslanmaz çeliklerde kaynak sonrası kromun kaynak bölgesine difüzyonu nedeniyle kaynak çevresindeki bölgelerdeki krom içeriği azalır. Taneler arası korozyonda olduğu gibi, kromun indirgendiği alanda korozyon meydana gelir.

2.3.8. Gerilim ve Çatlama Korozyonu

Korozif bir ortamda mekanik strese maruz kalan metallerin çatlaması veya kırılabilirliği. Örneğin yüksek basınçlı kaplar, içten yanmalı motorların silindir parçaları ve buhar kazanları stres korozyon çatlamasına maruz kalır. Metal yüzeyde oluşan oyuk korozyonu ile oluşan çukurlar mekanik stres etkisi altında çatlaklara dönüşebilir veya metal yüzeyde oluşan çatlaklar bozulmanın başlangıcı olabilir. Mekanik stresin büyüklüğüne, ortamın aşındırıcılığına ve metalin gevrekleşme derecesine bağlı olarak, çatlak yayılır ve sonunda malzeme kırılır. Bu tür kırılmalar tane sınırlarını takip etmez, taneleri bölerek yayılırlar. Yüksek derecede aşındırıcı kimyasalların çok düşük konsantrasyonları bile çok büyük kırıklara neden olabilir. Gerilim korozyon çatlaması, alaşımlarda saf metallerden daha yaygın olarak görülen bir korozyon türüdür. Gerilme korozyon çatlamasına karşı korumak için ısıtma işlemi uygulanır (Küskü, 2008; Keleş, 2008).

2.3.9. Hidrojen Kırılabilirliği Korozyonu

Hidrojen atomu, sulu ortamlarda metal yüzeyindeki hidrojen iyonlarının indirgenmesiyle oluşur. Atomik hidrojen metale nüfuz eder ve metal taneleri arasında birleşerek hidrojen gazı oluşturur. Denklem (2.4) ve (2.5)'deki gibidir.



Ortaya çıkan hidrojen gazı basınca neden olur ve bu nedenle parçalanır. Çelik üretiminde metal, ısıtma işlemi ve asitle temizleme gibi işlemler sırasında hidrojeni emebilir. Hidrojen çatlaması Fe, Ni, Ti ve Pd alaşımlarında yaygındır (Küskü, 2008; Keleş, 2008).

2.4. Korozyon Hızının Ölçülmesi ve Ölçme Yöntemleri

Bir metalin korozyonu, aşındırıcı bir ortamda anodik çözünmesidir. Çözünmenin boyutu az çok ortamın özelliklerine ve metalin yapısına bağlıdır ve metalin korozyona karşı duyarlılığının bir ifadesidir. Anodik reaksiyonun hızı, korozyon hızını verir. Korozyon hızı çeşitli yöntemlerle belirlenebilir. Korozyon hızının belirlenmesinde kullanılan kimyasal ve elektrokimyasal yöntemleri şu şekilde sıralayabiliriz (Yalçın, vd. 1999; Üneri, 1998; Küyükoğlu, 2010):

- Kütle kaybı yöntemi,
- Tafel ekstrapolasyon yöntemi,
- Katodik Tafel ekstrapolasyon yöntemi,
- Lineer polarizasyon yöntemi,
- Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (Scully, 1990).

2.4.1. Elektrokimyasal Olmayan Yöntemler

2.4.1.1. Kütle Kaybı Yöntemi

Uzun yıllar boyunca korozyon hızını belirlemek için kütle kaybı yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem, metal bir süre korozif ortamda tutulduktan sonra oluşan korozyon oranını ve kütle farkını tartar. Sonuç, birim zamanda birim alan başına kütle kaybı olarak rapor edilir. Kütle kaybı yöntemi kullanılarak korozyon hızının belirlenmesi uzun zaman alır çünkü doğru bir sonuç almak için bekleme süresinin çok uzun olması gerekir. Belirlenen korozyon hızı, anlık korozyon hızı değil, tüm süre boyunca korozyon hızının ortalamasıdır. Bu nedenle son yıllarda geliştirilen elektrokimyasal işlemler bu yöntemle tercih edilmektedir (Küyükoğlu, 2010; Keleş, 2008).

$$\text{Korozyon Hızı} = \Delta m / \Delta t \cdot A$$

Burada Δm , kütle kaybı; Δt , zaman aralığı ve A ise yüzey alanıdır.

2.4.2. Elektrokimyasal Yöntemler

2.4.2.1. Tafel Ekstrapolasyon Yöntemi

Korozyona uğramış metal için anodik ve katodik polarizasyon eğrileri deneysel olarak belirlenir. Anodik ve katodik polarizasyon eğrilerinin Tafel lineer bölgelerinin korozyon potansiyeline (Ekor) ekstrapolasyonu, kesme noktasındaki korozyon akımını, yani korozyon oranını (ichor) verir (Küyüköğlü, 2010; Küskü, 2008).

2.4.2.2. Katodik Tafel Ekstrapolasyon Yöntemi

Bu yöntemle sadece katodik polarizasyon eğrisi elde edilir. Platin gibi asil bir metalden yapılmış bir yardımcı elektrot vasıtasıyla test elektroduna katodik bir akım uygulanır ve devreden geçen akım ölçülür. Çizilen potansiyel-log grafiğinden korozyon akımı, Tafel lineer aralığının korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yapılarak belirlenir. Yöntemin hassasiyeti yüksektir ve çok küçük korozyon hızlarını kısa sürede belirlemek ve sürekli izlemek mümkündür. Ancak, bu yöntemi kullanırken birçok sınırlama vardır. Doğruluğu sağlamak için tablo bölgesi en az 10 katı akım yoğunluğu aralığında olmalıdır. Birçok korozyon sisteminde, konsantrasyon polarizasyonu ve diğer faktörler nedeniyle bu duruma ulaşılamaz. Bu yöntem de sadece bir indirgeme olayı ile sisteme uygulanmaktadır. Çünkü birden fazla indirgeme olayının gerçekleştiği sistemlerde panel alanında bir sapma meydana gelir. Özellikle bu yöntem, dirençli polarizasyon nedeniyle anodik tablo eğrisi elde edilemeyen koşullar altında kullanılır (Küyüköğlü, 2010; Keleş, 2008).

2.4.2.3. Lineer Polarizasyon Yöntemi

Günümüzde korozyon hızının belirlenmesinde polarizasyon direnci yöntemi veya lineer polarizasyon yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır. Simmons (1955), Skold ve Larson (1957) deneylerinde potansiyel ile katodik ve anodik akım arasında doğrusal bir ilişkinin varlığını gösterdiler (Simmons, 1955; Skold, vd. 1955; Küyüköğlü, 2010).

Yöntemin teorik temelleri 1957 yılında Stern ve Geary tarafından verilmiştir (Stern ve Geary 1957, Stern 1958). Stern ve Geary, aktivasyon polarizasyonu ile kontrol edilen bir sistemde, korozyon potansiyeline yakın bölgedeki potansiyel farkı ΔE (± 10 mV) ile

devredeki akım ΔI arasında aşağıdaki ilişkinin tutulabileceğini göstermiştir (Stern, vd. 1957; Stern, 1958). Denklem (2.6)'daki gibidir.

$$i_{kor} = [b_A b_K / 2.303 (b_A + b_K)] [\Delta I / \Delta E] = [b_A b_K / 2.303 (b_A + b_K)] [1 / R_p] = B / R_p \quad (2.6)$$

i_{kor} korozyon akımı, b_A anodik, b_K katodik tablo çizgilerinin eğimidir. Burada, eğilme polarizasyon direncinin karşılığı $\Delta I / \Delta E = 1 / R_p$ 'dir. R_p , polarizasyon direncini temsil eder. Korozyon hızı, korozyon potansiyeli etrafındaki akım yoğunluk-potansiyel eğrisinin lineer kısmının eğiminden polarizasyon direncinin bulunması ve Stern-Geary denkleminde belirlenebilir (Stern, vd. 1957).

2.4.2.4. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

Empedans teknikleri elektrokimyasal araştırmalarda yıllardır, son yıllarda ise korozyon araştırmalarında kullanılmaktadır (Küyüköğlu, 2010).

Pratikte metal/çözelti ara yüzünden geçen akım şu şekilde ayrılabilir:

- Akım elektrokimyasal reaksiyonun bir parçası olduğunda Faraday yolunu izleyen kısım,
- Faraday olmayan kısım; Ara yüzde yüklü parçacıkların transferi olmadığı için çift katmandan oluşan yüklü bir ara yüz vardır.

Bu nedenle, bir elektrot ara yüzü, direnç ve kapasitans taşıyan bileşenlerden oluşuyor olarak görülebilir. Böyle bir ara yüzün empedansı, ara yüzde meydana gelen reaksiyonları temsil eden bir eşdeğer devre şeması referans alınarak analiz edilebilir. Eşdeğer devre şemasındaki bileşenlerin düzenlenmesi ve bunlara verilen değerler, inceleme altındaki korozyon ara yüzüne mümkün olduğunca yakın bir empedans oluşturmayı amaçlamaktadır. Empedans, DC veya AC sinyalinin uygulanmasına bağlı olarak farklı tepki verir. Ara yüzün DC kısmında akım sabittir ve Ohm kanunu ile tanımlanır:

$$E = IR$$

AC kısmı olduğunda, bir frekans ve voltaj vardır. Voltaj, E ve akım, I şu şekilde ilgilidir (Küskü, 2008):

$E = IZ$

Bir AC devresinde E ve I değişkendir ve aynı fazda değildir. Z empedansı, direncin AC eşdeğeri olarak tanımlanır. Z değeri devredeki dirençlere bağlıdır, ancak aynı zamanda kapasitans ve endüktans etkisini de içerir. Bunlar sadece AC dalgasının gücünü değil, aynı zamanda zamana bağlı karakteristiği veya fazı da etkiler.

2.4.2.5. Dönüşümlü Voltametri

En yaygın olarak kullanılan elektrokimyasal teknik, alternatif voltametri yöntemidir. Bu teknikte potansiyel zamanla lineer olarak değişir. Potansiyelin zamanla değişimine tarama hızı denir. Bir E1 başlangıç potansiyeli ile bir E2 potansiyeli arasında potansiyel tarama gerçekleştirildiğinde, yöntem Doğrusal Tarama Voltametri (LSV) olarak adlandırılır. E2 potansiyeline ulaştıktan sonra aynı tarama hızı ile ters yönde tarama yapılırsa işleme alternatif voltametri denir. Ters taramada, potansiyel E1'e yol açabilir veya başka bir E3 potansiyeline getirilebilir. İleri taramada azalma meydana geldiğinde, ters taramada oksidasyon meydana gelir. LSV, analitik çalışmalar için uygun bir yöntemdir. Bununla birlikte, CV tekniği elektrot mekanizmalarının incelenmesinde, adsorpsiyon fenomeninin incelenmesinde ve kinetik çalışmalarda daha fazla tercih edilmektedir. Elektrotta hızlı bir potansiyel taraması uygulandığında, potansiyel standart indirgeme potansiyeline yaklařtıķça madde azalmaya başlar (Özkan, 2018).

Elektrot negatif potansiyel yönünde hareket ettirildiğinde, malzemenin yüzeyindeki azalma hızı ve buna bağlı olarak akım artar. İndirgeme hızı yeterince büyükse, elektrot yüzeyine yayılan malzeme miktarı akımı kontrol eder. Zamanla difüzyon tabakası kalınlařtıķça difüzyon hızı azalır ve akım azalmaya başlar. CV'de elde edilen tepe akımının büyüklüğü, elektroaktif madde konsantrasyonuna, aktarılan elektronların sayısına, elektrot yüzey alanına ve difüzyon katsayısına göre değişir. Döngüsel voltamogramları yakından inceleyerek; Elektrokimyasal olarak tersinir olup olmadığı, bir sistemin hangi potansiyellerde ve kaç adımda indirgendiği ve oksitlendiği, oluşan ürünlerin kararlılığı, elektrot reaksiyonuna giren maddelerin veya ürünlerin elektrot yüzeyine tutunup tutunmadığı, elektrot yüzeyine tutunup tutunmadığı anlaşılabilir. Elektrot reaksiyonundan sonra bir çözelti reaksiyonuna yol açar (Arslan, 2014).

2.5. Korozyon Hızını Etkileyen Faktörler

2.5.1. Ortamın Etkisi

Metallerin korozyon hızı büyük ölçüde yerleştirildikleri ortama bağlıdır. Korozyonu tetikleyen ve hızlandıran faktörler; ortamdaki nem miktarı, asit-baz oranı, havanın oksijeni veya suyu ortamdan iletme yeteneği, kaçak akımlar ve çeşitli bakterilerdir (Küyükoğlu, 2010).

2.5.2. Sıcaklığın Etkisi

Ortam sıcaklığındaki bir artış iyon hareketini artırır ve korozyon oranını artırır. -50 ile +50 santigrat derece arasındaki ortam sıcaklığında zemin 0 derecede donar ve iyon hareket hızı minimuma düşer. Sıcaklığın artırılması ayrıca oksijen konsantrasyonunu düşürme ve dolayısıyla korozyon oranını düşürme etkisine sahiptir. Ancak bu etki, artan iyon hareketinden kaynaklanan reaksiyonlara kıyasla oldukça zayıftır (Keleş, 2008).

2.5.3. Malzeme Seçiminin Etkisi

Korozyona neden olan etkenlerden biri de aralarında potansiyel farkı olan metallerin kullanılmasıdır. Bu korozyon için tetikleyici ve hızlandırıcı bir faktördür. Örneğin, çelik sacdan yapılmış panellere takılan paslanmaz çelik vida ve contalar, buldukları alanda galvanik korozyona neden olan yaygın bir kusurdur. Bu tip korozyon ile vida veya contaların ana yüzeyde plastik vidalarla yalıtılması gerekir (Keleş, 2008).

2.5.4. Taneler Arası Özellik Farkları

Metallerin farklı tane boyutları ve iki tanedeki farklı konsantrasyonlar nedeniyle, iki tane arasındaki sınır, korozyonu başlatmak için uygun bir ortam oluşturur. Paslanmaz çelik malzeme tankları ve benzer yapılardaki kaynak alanları, üretici tarafından beklenmese de korozyona uğrayacaktır. Bu korozyonu önlemenin yolu ya elektrot kaynağı yapmadan ya da önleyici tedbir olarak galvanik anotlu bir katodik koruma sistemi kullanmaktır (Küyükoğlu, 2010).

2.5.5. Sistem Dizaynı

Korozif malzemelerin depolandığı sistemlerde korozif ortamın birikmesini önleyecek konstrüksiyonlar uygulanmalıdır. Ayrıca sıvı birikmesine neden olabilecek çok ince boşluklardan kaçınılmalıdır.

2.5.6. Sistemin Bulunduğu Ortamın Oksijen Konsantrasyonu

Aynı toprak tipindeki çözünmüş hava konsantrasyonu her yerde aynı olmayabilir. Farklı havalandırma koşullarına sahip sistemlerde, yan yana gelen sistem bir alandaki anot iken, bitişik alanda katot görevi görebilir ve elektrokimyasal korozyona neden olabilir (Keleş, 2008).

2.5.7. Zemin Elektriksel Özgül Direncinin Etkisi

Elektrik direncinin düşük olduğu alanlarda yüksek iletkenlik, iyonik ortamın daha aktif olmasına neden olur. Bu nedenle, korozyon mekanizması daha hızlı gelişir.

2.6. Korozyonun Önlenmesi

2.6.1. Malzeme Seçimi

Korozyonu önlemenin en kolay yolu, kullanılacağı ortama göre daha dayanıklı metaller veya alaşımlar seçmektir. Dayanıklı malzemelerin kullanılması maliyetleri artırsa da daha uzun ömürlü oldukları için tercih edilebilirler. Kullanılabilir malzemeler ortama bağlı olarak değişir. Örneğin nitrik asit içeren bir ortamda paslanmaz çeliğin kullanılması uygundur. Bunun nedeni, paslanmaz çeliğin bu asitte korozyona dayanıklı olmasıdır. Nikel, bakır ve bunların alaşımları genellikle asit gibi ortamları indirgemek için kullanılır. Krom içeren alaşımlar oksitleyici maddeler içeren ortamlarda kullanılır (Küyüköğlü, 2010; Küskü, 2008; Keleş, 2008).

2.6.2. Kaplamalar

Kaplamada soy veya aktif metal kullanılabilir. Değerli metal sabit kalırken, aktif metalin kendisi korozyona uğrayarak malzemeyi korur. Metalizasyon elektrolitik, alev püskürtme, kaplama, sıcak daldırma ve buharla çöktürme olabilir. Malzeme yüzeyi ayrıca

boya ile korozyondan korunabilir. Paslanmaz düşük alaşımlı çeliklerin yüzeyi alüminyum esaslı boya ile kaplanmıştır. kromat vb. Kimyasal dönüşüm kaplama işlemleri ile metal yüzeyi oksit ve pasivasyon ile kaplanarak korunabilir (Keleş, 2008).

2.6.3. Anodik Koruma

Pasivasyon özelliği olan metallerin anodik yönde polarizasyon ile pasivasyonuna anodik koruma denir. Anodik korumanın uygulanabileceği potansiyel alana pasivasyon veya ekranlama alanı denir. Pasivasyon bölgesinde metalin potansiyeli sabit tutulur. Anodik koruma için en uygun potansiyel pasif bölgenin ortasındadır ve katodik korumanın uygun olmadığı asidik veya bazik ortamlarda kullanılır (Küskü, 2008).

2.6.4. Katodik Koruma

Korozyona karşı katodik koruma, korunacak metal potansiyelinin anotun açık devre potansiyeline polarizasyonudur. Negatif yöndeki potansiyel kayma, metal yüzeyinde anodik reaksiyonları önler. Galvanik anot katodik koruma ve harici güç kaynağı katodik koruma olmak üzere iki yöntemle uygulanır. Harici olarak güçlendirilmiş katodik koruma, metale harici bir akım uygulanarak da gerçekleştirilir. Güç kaynağının eksi ucu korunacak metale, artı ucu ise yardımcı anoda bağlanır. Akım, dış devrede elektronlar tarafından anottan katoda taşınır. Anot ve katodun bulunduğu iletken ortamda katyonlar ve anyonlar tarafından taşınır. Galvanik anot katodik korumada, daha negatif potansiyele sahip bir metalin metale bağlanmasıyla galvanik pil oluşturulur. İki metal arasındaki potansiyel fark nedeniyle elektrik üretilir. Katotta ne kadar pozitif potansiyel metal varsa ve anot konumunda o kadar negatif potansiyel metaldir. İki metal arasında akan akım, anodun çözünmesini hızlandırır. Anottaki metal feda edilirken katottaki metal korunur. Bu nedenle bu yöntem, kurban anotlu katodik koruma da denir. Muhafazanın yeterli olması için, korumalı metal ile kurban anot arasındaki potansiyel fark büyük olmalıdır. Koruma sırasında anot aşınıp çözüldüğü için düzenli aralıklarla değiştirilmesi gerekir (Keleş, 2008).

2.7. İnhibitörler ve İnhibitörlerin Sınıflandırılması

Bir inhibitör, az miktarda eklendiğinde metalin çevresiyle etkileşimini azaltan veya önleyen bir kimyasaldır. Organik veya inorganik olmak üzere çeşitli inhibitörler vardır.

İnhibitörler, anodik reaksiyonu, katodik reaksiyonu veya her ikisini de yavaşlatarak korozyonu önler. Etki ettikleri reaksiyon tipine göre üç kısma ayrılırlar:

- anodik inhibitör,
- katodik inhibitör ve
- karışık inhibitör

Metal temizleme banyoları, petrol boru hatları, buhar jeneratörleri gibi çeşitli kapalı sistemlere inhibitörler eklenir (Üneri, 1998; Küyükoğlu, 2010).

İnhibitör etkinliği, inhibitörün korozyon hızındaki yüzde azalmadır. İnhibitör etkinliği, inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlardaki korozyon oranları ile belirlenir. Denklem (2.7)'deki gibidir.

$$\% \text{ İnhibitör etkinliği} = [(i_0 - i_{inh}) / i_0] \times 100 \quad (2.7)$$

i_0 ve i_{inh} sırasıyla inhibitörsüz ve inhibitör koşullar altında belirlenen korozyon hızlarıdır. İnhibitör aktivitesi, inhibitör konsantrasyonuna, sıcaklığa, çevreye ve malzeme bileşimine bağlıdır. Genel olarak inhibitör aktivite, inhibitörün konsantrasyonu ile artar (Üneri, 1998; Keleş, 2008).

2.7.1. Katodik İnhibitörler

Asidik ortamda hidrojen iyonlarının veya nötr ortamda oksijen moleküllerinin indirgenmesi gibi katodik reaksiyonları önleyerek korozyon hızını azaltan inhibitörlere katodik inhibitör denir. Katodik inhibitörler, katyonlara dönüştürülen ve katoda taşınan protonları veya hidrojen iyonlarını kabul eder. Katodik bölgeye taşınan katyonlar, yüzeyde kimyasal veya elektrokimyasal olarak birikir ve korozyonu yavaşlatır. Nötr çözeltilere eklenen magnezyum, manganez, nikel ve çinko tuzları, katodik alanda zayıf çözünür hidroksit bileşikleri oluşturur. Bu koruyucu hidroksit filmler, oksijenin katoda ulaşmasını ve indirgememesini zorlaştırır. Diğer bir örnek ise pişirme kaplarına eklenen polifosfatlardır. Katodik inhibitörler pozitif yüklü olduklarından yüzeye adsorbe edildiklerinde elektrot potansiyelini ve korozyon potansiyelini negatif yönde kaydırırlar, yani katodik polarizasyona neden olurlar (Küyükoğlu, 2010).

2.7.2. Anodik İnhibitörler

Anodik reaksiyonları önleyerek korozyon hızını azaltan inhibitörlere anodik inhibitörler denir. Anodik inhibitörler, doğada anyoniktir ve anodik bölgeye taşınır. Doğası gereği genellikle inorganik olan anodik inhibitörlere örnek olarak ortofosfat, silikat, nitrit, kromat ve benzoat verilebilir. Anodik inhibitörler negatif yüklü olduklarından yüzeye adsorbe edildiklerinde elektrot potansiyelini ve korozyon potansiyelini pozitif olarak kaydırarak anodik polarizasyona neden olurlar (Küskü, 2008; Küyükoğlu, 2010).

2.7.3. Karma İnhibitörler

Hem katot hem de anot reaksiyonlarını engelleyen inhibitörlerdir. Karışık inhibitörler, hem proton hem de elektron kabul eden grupları (-NH₂ ve -SH gibi) içeren inhibitörler olabilir veya katodik ve anodik inhibitörlerin bir karışımı olabilir. Kromat veya nitrit gibi oksitleyici bir bileşenden ve ortofosfat veya silikat gibi bir indirgeyici bileşenden oluşan karışık bir önleyicinin kullanılması yaygındır. Karışık inhibitörler, katodik ve anodik reaksiyonları etkileyebildiklerinden, korozyon potansiyellerini olumlu, olumsuz veya hiç değiştiremeyebilirler. Net potansiyel değişiminin yönü, anodik ve katodik yönlerdeki polarizasyonların büyüklüğüne bağlıdır (Keleş, 2008; Küyükoğlu, 2010).

2.7.4. Organik İnhibitörler

Organik inhibitörler ayrıca adsorpsiyon inhibitörleri olarak sınıflandırılır ve çoğunlukla asidik çözeltilerde kullanılır. Metal yüzeyinde oluşturdukları adsorpsiyon tabakası çok kararlı değildir ve moleküler yapıları nedeniyle etki mekanizmaları çok farklıdır. Engelleyici özelliklere sahip maddeler; Metal/çözelti ara yüzeyinde adsorpsiyon, inhibitör etkinin ilk adımı olarak kabul edilir. Adsorpsiyon inhibitörleri genellikle N, S veya O içeren polar fonksiyonel gruplara sahip konjuge sistemlerdir. Deneysel sonuçlar, organik molekülün yapısındaki fonksiyonel grupların inhibitör aktiviteyi arttırdığını göstermektedir. Organik molekülde; -OH-, -CHO, -COOH, -CN-, -SN, CO, -NH₃, SO₃, çift bağ veya üçlü bağ, eşleşmemiş elektronlar gibi grupların malzemenin sıfır yük potansiyelini değiştirerek verimi arttırdığı ve metal kolayca etkileşebilir (Erbil, 1984).

Organik moleküllerdeki fonksiyonel grupların etkisi, bu gruplar üzerindeki daha fazla elektron yoğunluğuna dayanır. Talati ve diğerleri (2005) bir çalışmada sülfürik asidik

ortamda çinkonun korozyonunu önlemek için çift aromatik halkalı bir Schiff bazı sentezlemiştir. Halkalardan birinin yapısındaki -OH grubunu diğer halkaya farklı gruplar (R = H, CH₃, OCH₃, Cl, OH) bağlayarak sabit tutarak, bağlanma gruplarının elektron dağılımı ve inhibisyonu üzerindeki etkisini incelediler. Birçok organik molekül, nitrojen, kükürt, oksijen, selenyum veya fosfor gibi atomlar içeren en az bir fonksiyonel gruba sahiptir. Bu atomlar, aromatik hidrokarbonlar veya siklik bileşikler gibi elektron dağılımının sürekli değiştiği moleküllerde bile polarizasyonu kolaylaştıran oldukça elektronegatifdir (Talati, vd. 2005).

Özcan ve diğerleri (2004b), sülfür içeren moleküllerin inhibitör etkisini araştıran bir çalışmada, sülfürik asit ortamında yumuşak çeliğin korozyonunu önlemek için tiiyoüre, metiltiiyoüre ve feniltiiyoüre moleküllerini kullanmış ve en etkili molekülün fenil grubu olan feniltiiyoüre olduğunu bulmuş, nitrojen atomuna en çok elektron verendir. Organik moleküller içeren metal-çözelti ara yüzeyinde dört tip adsorpsiyon meydana gelebilir (Özcan, vd. 2004):

- Yüklü metal ve yüklü moleküller arasındaki elektrostatik etkileşimler,
- Moleküldeki metal ve yalnız elektron çiftleri arasındaki etkileşimler,
- p-elektronların metal ile etkileşimi,
- Her türlü etkileşimin kombinasyonu (Bentiss, 2001).

2.7.5. İnorganik İnhibitörler

İnorganik inhibitörler çoğunlukla nötr elektrolitlerde kullanılır ve metali pasifleştirmek için anodik reaksiyon üzerinde hareket eder. Seryum (III) klorür (CeCl₃) ve çinkonun korozyonuna karşı NaCl ile birlikte sodyum silikat (Na₂Si₂O₅) kullanılan bir çalışmada, çinkonun koruyucu bir Zn (OH)₂ ve silikat tabakası ile anodik ve katodik reaksiyonları koruduğu bulunmuş ve bu inhibisyon çok düşük CeCl₃ konsantrasyonlarında bile sağlanmış, %95,9 olarak rapor edilmiştir. Çinkonun klorür iyonları varlığında çözünmesiyle oluşan Zn⁺²-Cl⁻-OH⁻ kompleksinin gözlenmediği ve metal yüzeyinde Zn veya Ce silikatın çökmesiyle çinkonun anodik reaksiyonunun önlendiği öne sürülmüştür (Aramaki, 2001).

Bir başka çalışmada, 0.1 M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 0.1 M NaCl ortamında kalay elektrotun çukur korozyonuna karşı tungstat (WO_4^{2-}), molibdat (MoO_4^{2-}), nitrit (NO_2^-) ve nitrat (NO_3^-) iyonlarının inhibitör etkisi incelenmiştir. NO_3^- anyonu hariç, incelenen inorganik anyonların, kalayın anodik çözünmesini ve çukur korozyonu oluşumunu engellediği bulunmuştur. $\text{WO}_4^{2-} > \text{MoO}_4^{2-} > \text{NO}_2^-$ sırasında anyonların inhibitör etkisinin azaldığı bildirilmiştir (El Sherbini, vd. 2006).

Anodik reaksiyonu yavaşlatan klasik pasifleştiricilerden biri de kromatlarıdır. Kromatlar (CrO_4^{2-}) ve bikromatlar ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) oksitleyici ajanlar olmalarına rağmen nötral çözeltilerde katodik reaksiyon hızını fazla değiştirmezler ve anodik reaksiyonu yavaşlatmada daha etkilidirler.

2.8. Bakırla İlgili Yapılmış İnhibitor Çalışmaları (Literatür Özeti)

Hosseinpour'un çalışmasında, ultra hafif oksidasyon, kızılötesi yansıma absorpsiyon spektroskopisi (IRAS), titreşim frekansı ve spektroskopisi (VSFS) ve alkanetioller ve alkaneselenollerle kuvars emisyonu (QCM-D) ve gürültü gücü ile kaplanmış bakırın kristalografisi Nitel ve nicel için bir mikro terazi kullanıldı. (NPS) çok analitik bir yaklaşım kullanılarak analiz edildi (Hosseinpour, 2013).

Sung ve Kim'in stüdyosunda; $n = 4, 8$ ve 16 için temiz bakır yüzeylerde (temiz bakır yüzeylerde CH_2 (Sung ve alotadesiltio termal stabilite çalışmaları) Temiz bakır yüzeyler üzerinde birleştirilmiş tek tabaka-6-metil-1, 2, 4-triazinon (AOTMT) oda sıcaklığında ve elektrokimyasal empedans çalışmaları ve kuvars kristali nanodengesi ile AOTMT nanofilmlerinin oluşumu için en uygun koşulları belirledi Bakır yüzeylerde koruyucu AOTMT nanofilmlerinin oluşumu için en uygun koşullar,

- 7 M nitrik asit içinde 30 saniye bakır yüzey aşındırma çözücü olarak
- 2.5 mM Metanol içinde AOTMT konsantrasyonu,
- 24 saat daldırma,
- (v) 30°C ortam sıcaklığı (Appa Rao ve diğerleri, People 2014a).

Quan ve diğerleri; N-2-hidroksifenil-(3-metoksi-salisilimin) (V-bso), N-2-hidroksifenil-(salisilimin) (S-bso) ve N,N'-fenilen bis(salisilimin) (örn. B.

ph-S ve Schiff bazlarının antikoroziyon kendinden montajlı filmleri) sulu elektrolitlerde elektrokimyasal olarak incelendi (Quin ve ark. 2011)1CONHOH, n=9-17) için kullanılmış, bakır yüzeylerde katmanlı moleküler moleküllerin (SAM) kendiliğinden oluşumu. Amfifiller (hidrofilik ve hidrofobik özelliklere sahip bileşikler) beyaz nokta ve zaman çifti SAM oluşumu ve molekülde karbon zincir uzunluğunun etkisi. Zamana bağlı katmanın yapısı, tam frekanslı titreşim spektroskopisi ile karakterize edildi. Nanolevhaların korozyona karşı etkinliği, farklı elektrokimyasal teknikler (elektrot empedans spektroskopisi, polarizasyon) ve mikrokaloimetri kullanılarak ölçülmüş VE geliştirilmiş stabilize sonuçları [60, 50].

Zhang et al. farklı pH değerlerinde (2 ile 13 arasında) SAM'ın bakır yüzeyi üzerine kendinden montajlı histidin (His) mono tabakaları hazırlanmıştır. Ayrıca KI katkı maddelerinin His SAM'ın korozyon önleyici aktivitesi üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Elektrokimyasal empedans ve polarizasyon spektroskopisi kullanılarak teknikleri ile bu filmleri 0,5 M HCl çözeltisinde bakır korozyonunu önleme kabiliyetinde araştırmışlardır (Zhang ve diğ., 2011)

.Chen ve diğ.'de; 5-merkaptoyu incelemek için FT-IR ve temas açısını (AC) kullanmıştır. -3-fenil bakır yüzeylerde -Potasyum 1, 3, 4-tiadiazol-2-tyondan (MPTT) oluşan kendinden montajlı tek tabakalı (SAM) Sonuçlar, MPTT'nin bir hidrofobik (su itici) oluşturmak üzere bakır yüzeyinde adsorbe edildiğini gösterdi.) film Elektrokimyasal yöntem kullanıldı 0.5 M NaCl çözeltisinde MPTT SAM ile bakır korozyonunun önlenmesi araştırıldı. SAM'in koruyucu özelliklerinin MPTT konsantrasyonuna, toplama süresine ve toplama sıcaklığına bağlı olduğu bulundu (Chen ve ark. 2012)

Pirinç korozyon koruması için silan Moleküller 3-merkaptopropiltrimetoksisilan (PropS-SH), dodekan Trimetoksisilan (DTMS), 3-aminopropil(trimetoksi)silan (APS) ve kloropropil(trimetoksi)silan (CPTMS) Kendinden birleştirilmiş tek tabakalar (SAM'ler) araştırılmıştır. Sonuçlar, PropS-SH, CPTMS ve DTMS SM'lerin pirinç korozyonunu önlemek için 0.2 M NaCl'de karışık davranış sergilediğini (PropSSH > CPTMS > DTMS

sırasıyla inhibisyon aktivitesi), APS'nin iyi bir inhibitör olmadığını gösterdi (Fan, vd. 2011).

Yu ve arkadaşlarının çalışmasında; 6-aminoheksanolün, kendiliğinden oluşan polidopamin kullanılarak 304 paslanmaz çelik (304 SS) substratlar üzerine aşılması. 6-Aminoheksanol film, ağırlıkça %3 Polidopaminin %5 NaCl çözeltisi içinde yapışma potansiyelinden yararlanan bir ön işleme desteklenen 304 paslanmaz çelik bir alt tabaka üzerinde üretildi. Filmin yüzey yapısı, optik ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) ile karakterize edildi ve organik ince filmin yapısı doğrulandı. Korozyon direnci, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve potansiyodinamik polarizasyon eğrisi ölçümleri kullanılarak araştırıldı (Yu et al. 2012).

Behpour ve Mohammadi'nin çalışmasında; bakır yüzeyler üzerinde 2-[[2-sulfanelfenil)imino]metil}fenolün kendi kendine birleştirilmiş tek katmanlarını (SAM'ler) hazırladılar ve bunları %3,5 NaCl ortamında Tafel'den geçirdiler. Polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile karakterize edildi. SAM ile modifiye edilmiş bakırın bariyer özelliklerini değerlendirmek için elektrokimyasal testler kullanıldı. Elektrokimyasal ölçümler; Kendi kendine toplanma süresi, SAM solüsyon konsantrasyonu ve sıcaklık ile inhibisyon etkinliğinin arttığını göstermektedir. Tafel'in bias ve empedans yöntemlerinin sonuçları birbiriyle uyumlu bulunmuştur (Behpour, et al. 2012).

Ehteshamzade ve arkadaşlarının çalışması; 0.88 M NaCl ve 0.5 M H₂SO₄ çözeltisi içinde Schiff bazı ile hazırlanan kendiliğinden birleştirilen filmler elektrokimyasal teknikler kullanılarak analiz edildi. İnhibisyonun etkinliğinin artan inhibitör konsantrasyonu ile arttığı bulundu. Elektrokimyasal çalışma sonuçları, her iki korozyon ortamında da So-ph-S'nin inhibisyon etkisinin SE-S'ninkinden daha iyi olduğunu göstermektedir. Her iki Schiff bazı da Langmuir izoterminin uydularıdır ve termodinamik hesaplamalar, So-ph-S'nin SE-S'den daha yüksek bir adsorpsiyon sabitine ve daha negatif adsorpsiyon serbest enerjisine sahip olduğunu gösterir (Ehteshamzade, 2006).

Zhang et al. Kendiliğinden oluşan katman, floresan reaktif sodyum 1-naftilamin diasetat (NADA) ile bakır yüzey üzerindeki sistemin adsorpsiyonunun değiştirilmesiyle oluşturulmuştur. SAM'ın floresan emisyon dalga boyu 430 nm idi. Bakırın korozyon

koruması, 0,5 M NaCl çözeltisi içinde potansiyodinamik polarizasyon eğrileri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile incelenmiştir. SAM, katodik akımın yoğunluğunu bloke etti ve korozyon potansiyelini daha pozitif bir değere indirdi. Floresan yoğunluğundaki değişiklik, SAM'ın empedans direnci ile ilgilidir (Zhang, 2011).

Kaczerewska ve ark. Dört yeni katyonik yüzey aktif madde [3-bone-1,5-pentametilen-bis(N-alkil-N,N-dimetilamonyum klorür) (12-0-12, R=C₁₂H₂₅; 18-0-18, R= C₁₈H₃₇) ve 3-Oksa-1,5-pentametilen-bis(N-alkil-N-hidroksietil-N-metilamonyum klorür) (12-MOH-0-MOH-12, R =C₁₂H₂₅; 18-MOH-O-MOH-18, R=C₁₈H₃₇)] yüzeyi oksijen atomları ile işlevselleştirildi, yapı FT-IR ve ¹H-NMR spektroskopisi ile karakterize edildi ve test edilen 3 M HCl çözeltisinde paslanmaz çelik için korozyon önleyici olarak kullanıldı (Kaczerewska, et al. 2018)

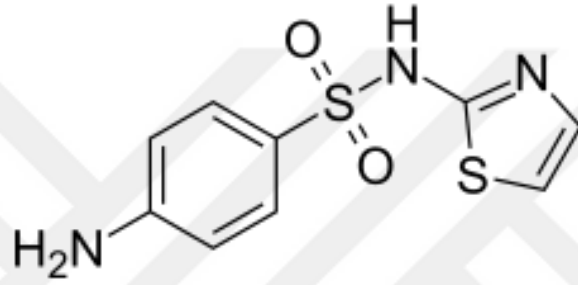
Yaptığı çalışmada N-fenilbenzamid (BNA) türevleri (N-(4-nitrofenil)benzamid, (BNA-1); N-fenilbenzamid (BNA-2;-H) ve N-(4-metoksifenil), elektron Benzamid moleküllerinin (BNA-3;-OCH₃) OCH₃) süstitüentlerinin çeken ve elektron veren grupları I inhibisyonunun etkinliğini arttırırken nitro (2) inhibisyonunun etkinliği azalttığı bildirilmiştir. Birçok elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)) çalışmaları, BNA'nın bir arayüzey korozyon önleyici olarak hareket edebileceğini göstermiş ve polarizasyon çalışmaları, inhibitörün bir Katodik korozyon inhibitörü olarak hareket edebileceğini göstermiştir (Mishra, vd. 2018).

Kumar et al. -(2-amino-4,5-dimetilfeniliminometil)benzaldehit (ADMB) sentezlediler. Çeşitli konsantrasyonlarda (1 mM - 0.001 mM) inhibitör içeren ortamlarda 0,5 M H₂SO₄ çözeltilerinde yumuşak çeliğin (MS) korozyonunu test etmek için yüzey karakterizasyon teknikleri ve elektrokimyasal yöntemler kullanıldı. Adsorpsiyon Olayını değerlendirmek için çeşitli adsorpsiyon ve aktivasyon parametreleri kullanıldı. ATR-FT-IR, SEM, AFM ve EDS gibi yüzey karakterizasyon çalışmaları, MS numunelerinde koruyucu bir ADMB tabakasının oluşumunu ortaya çıkarmıştır (Kumar ve diğerleri, 2018).

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Kimyasallar

Deneyleerde kullanılan tüm kimyasallar (4-Amino-N-(1,3) – thiazole-2-yl benzen sülfonamide, HCl, ethanol) Aldrich'ten satın alınmıştır. İnhibitör olarak 10^{-2} - 10^{-4} M konsantrasyonlarında 4-Amino-N-(1,3) – thiazole-2-yl benzen sülfonamide(ATBS) (Moleküler formülü: $C_9H_9N_3O_2S_2$) 0,5 M HCl çözeltisinde hazırlanmıştır. Deneyleer, inhibitörlü ve inhibitörsüz 0,5 M HCl çözeltilelerinde oda koşullarında yapılmıştır. İnhibitörün moleküler yapısı aşağıda verilmiştir:



Şekil 3.1. İnhibitörün moleküler yapısı

3.2. Elektrokimyasal Ölçümler

Deneyleerde kullanılan tüm kimyasallar (4-Amino-N-(1,3) – thiazole-2-yl benzen sülfonamide, HCl, ethanol) Aldrich'ten satın alınmıştır. İnhibitör olarak 10^{-2} - 10^{-4} M konsantrasyonlarında 4-Amino-N-(1,3) – thiazole-2-yl benzen sülfonamide(ATBS) 0,5 M HCl çözeltisinde hazırlanmıştır. Deneyleer, inhibitörlü ve inhibitörsüz 0,5 M HCl çözeltilelerinde oda koşullarında yapılmıştır.

Elektrokimyasal ölçümlerde klasik üç elektrot yöntemi kullanılmıştır. Çalışma elektrodu olarak, dış yüzeyi epoksi reçine ile kaplanmış silindirik, çözelti ile temas eden yüzey alanı 0.785 cm^2 olan bakır (99,9 % Cu) elektrot kullanılmıştır. Karşı elektrot olarak platin ve referans elektrot olarak kalomel elektrot kullanılmıştır. Ohmik potansiyel düşmesini önlemek için referans elektrot lugin kapilerine yerleştirilmiştir. Çalışma elektrodunun yüzeyi her ölçümden önce 400, 800 ve 1200 mesh büyüklüğündeki zımpara kâğıdı ile zımparalanıp, elmas pasta ile de ayna parlaklığına getirilmiştir. Sonra aseton ve su ile yıkanıp, kurularak, 250 ml'lik elektrokimyasal korozyon hücresine daldırılmıştır. Elektrot potansiyelinin dengeye gelmesi için ölçümlere başlamadan önce 60 dakika

karıştırılmıştır. Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri 1mV/s tarama hızında -250 mV/ + 250 mV potansiyel aralığında otomatik olarak Gamry reference 600 galvanostat / potansiyostat ile elde edilmiştir. Tüm potansiyeller kalomel elektroda karşı ölçülmüştür. Empedans ölçümleri 5 mV genliğinde $0,01-10^{-5} \text{ s}^{-1}$ frekans aralığında açık devre potansiyeline karşı ölçüm alınmıştır. Potansiyostatik akım-zaman deneyleri, 0,25 V potansiyelde 60 dakika boyunca kademelendirilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Döngüsel voltametri eğrileri, inhibitörlü ve inhibitörsüz 0,5 M hidroklorik asit (HCl) içinde elde edildi. Çalışma elektrodu, 20 mV s^{-1} tarama hızında -1,0 V ila 1,0 V potansiyel aralığında negatiften pozitif doğru tarandı.

3.3. Karakterizasyon

1x1 cm boyutlarında hazırlanan bakır plakalar 10^{-2} M ATBS içeren 0,5 M HCl çözeltilerinde 30 gün bekletilmiş ve yüzeyde oluşan korozyon birikintisi sıyrılarak kurutulduktan sonra FT-IR (Perkin Elmer spektrofotometre) spektrumu alınmıştır. SEM Analizi içinde aynı şekilde 10^{-2} M ATBS içeren ve içermeyen 0,5 M HCl çözeltilerinde 7 gün bekletilerek kurutulmuş ve metal yüzey karakterizasyonu SEM (JEOL JSM-6360 LV marka) ile incelenmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Dönüşümlü Voltametri Sonuçları

10⁻² M ATBS içeren ve içermeyen 0,5 M HCl'de elde edilen döngüsel voltamogram eğrileri Şekil 3.1.'de verilmiştir. Eğrilerde, yaklaşık -0.12 V ve 0.180 V'de iki anodik akım tepe noktası ve -0.35 V'ta bir katodik akım tepe noktası görülmektedir. Bu akım pikleri bakırın HCl'de çözünme mekanizmasını gösterir (Bentis, vd 2001; Yalçın, vd. 1999): Denklem (4.1) ve (4.2)'deki gibidir.



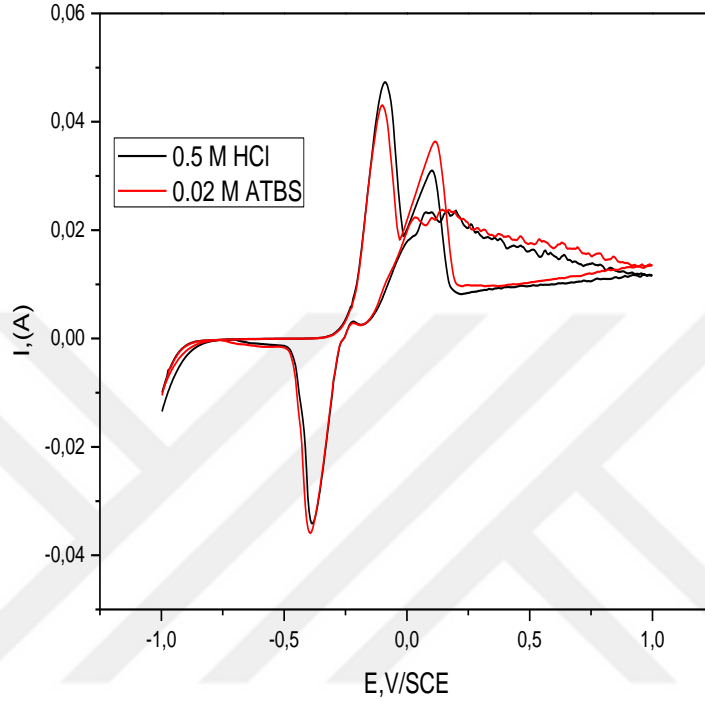
İlk oksidasyon piki, Reaksiyon (1) ile meydana gelen bakırın anodik çözünmesi ile ilgili olabilir. Bu koşul altında Cu, Cl⁻ ile hızlı reaksiyona girerek, bakır yüzeyine zayıf bir şekilde adsorbe olan ve çözünür bakır klorür kompleksi CuCl₂⁻ ye dönüşen CuCl'yi oluşturur. Anodik bakır çözünmesi hem bakırın elektro çözünmesi hem de çözünür CuCl₂⁻ difüzyonu ile kontrol edilmektedir. 44 İkinci oksidasyon piki, Cu(I)'nin Reaksiyon (4) ile çözünür Cu²⁺'ya oksidasyonunu temsil eder. Ters taramada, CuCl korozyon ürünü, bakır ve tuz tabakasının ara yüzeyindeki Cl⁻ konsantrasyonunun artmasının bir sonucu olarak Reaksiyon (3)'te açıklandığı gibi kısmen azalmış olup, reaksiyon 1'de görüldüğü gibi, bakırın hızlı çözünmesine yol açar (Zhang, vd. 2009): Denklem (4.3) ve (4.4)'deki gibidir.



Öte yandan, klorür konsantrasyonu arttıkça korozyon süreci bir dereceye kadar kısıtlanmış olacaktır. Bakır üzerinde oluşan filmin çözünmesi nedeniyle, ters taramada yaklaşık 0,15 V'ta döngüsel voltametri (CV) grafiğinde bir anodik akım tümseği görünür (Zhang, vd. 2009).

0 ile 0.05 V potansiyel aralığında bakır yüzeyinde kısmen önleyici CuCl film oluşumu (Şekil 4.1). İnhibitör içeren çözeltilerdeki bakırın akımında bir azalmaya neden olduğu

görülmektedir. Ayrıca, inhibitörlü çözeltideki anodik akım yoğunluğundaki daki azalma, inhibitör molekülünün bakır yüzeyine adsorplanmasıyla açıklanabilir. Yani inhibitör molekülü metal yüzeyini kaplayarak korozif etkili klorür iyonlarının metal yüzeyine geçişini engelleyerek, anodik reaksiyon olan metalin çözünmesini önlemektedir.



Şekil 4.1. 0,5 M HCl içinde inhibitörlü (ATBS) ve inhibitörsüz bakır için dönüşümlü voltametri eğrileri

4.2. Tafel Polarizasyon Sonuçları

İnhibitörsüz, 10^{-2} M, 10^{-3} M, 10^{-4} M ve 10^{-5} M ATBS içeren 0,5 M HCl içindeki bakırın Tafel polarizasyon eğrileri sırasıyla Şekil 4.2, 4.3, 4.4, 4.5 ve 4.6 de sunulmuştur. İnhibitörlü ve inhibitörsüz koşullardaki polarizasyon eğrilerinin çakışmasıyla elde edilen çakışma eğrisi Şekil 4.7 de görülmektedir. Şekiller de de görüldüğü gibi anodik akım yoğunluğu inhibitör konsantrasyonu arttıkça azalmıştır. Polarizasyon eğrilerinin geriye doğru ekstrapolasyonu ile elde edilen Tafel elektrokimyasal parametreleri Tablo 4.1. de verilmiştir.

Tablo 4.1. de görüldüğü gibi korozyon akım yoğunluğu ve korozyon hızı (mpy) inhibitör konsantrasyonu arttıkça azalmıştır. Korozyon potansiyeli artan inhibitör derişimiyle daha

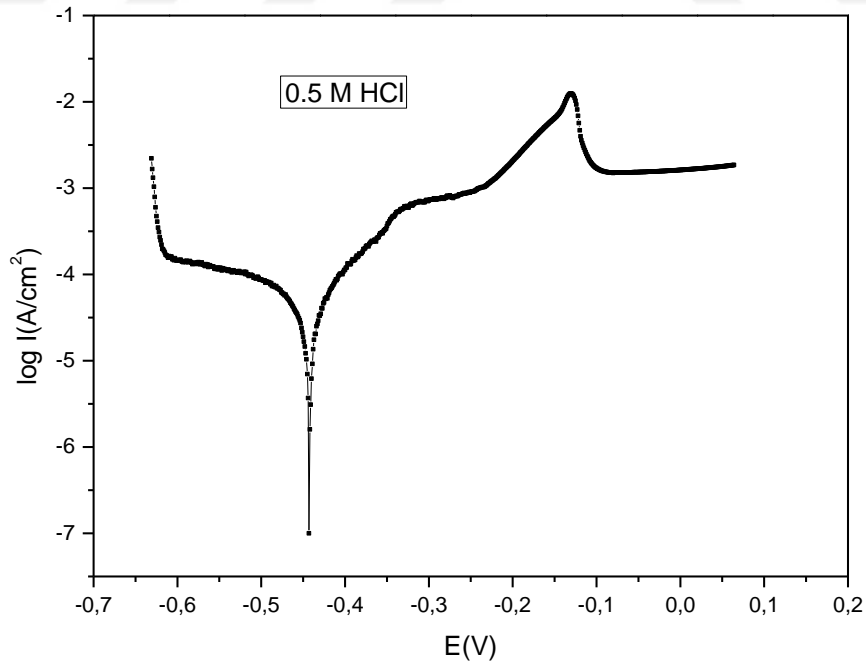
pozitif yöne kaymıştır. İnhibisyon etkinliği aşağıdaki gibi hesaplanmıştır: Denklem (4.5)'deki gibidir.

$$\% \text{inhibisyon etkinliği} : \frac{I_{\text{corr}}(\text{inhibitörsüz}) - I_{\text{corr}}(\text{inhibitörlü})}{I_{\text{corr}}(\text{inhibitörsüz})} \times 100 \quad (4.5)$$

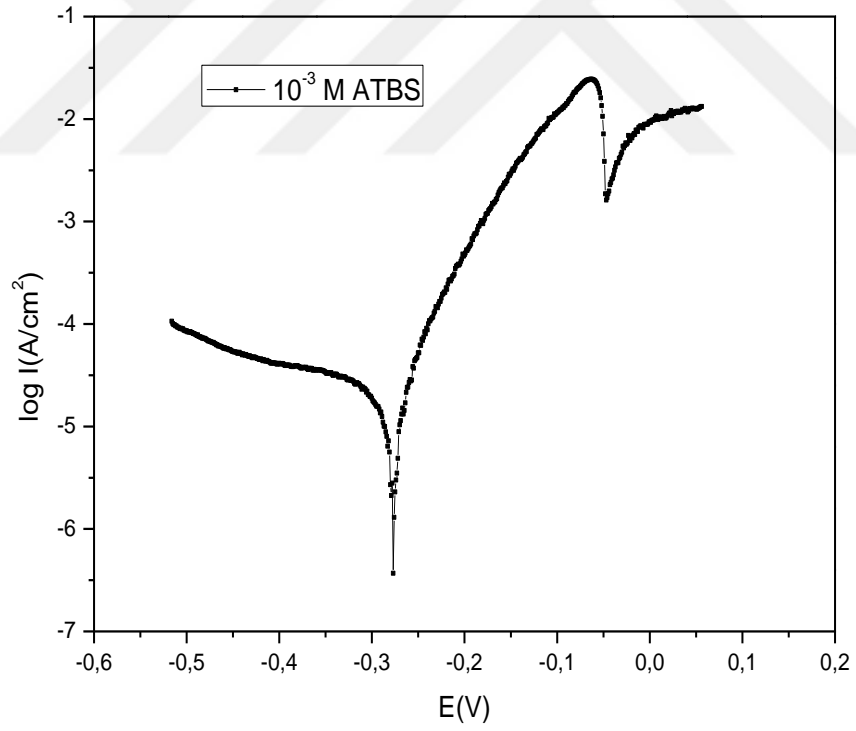
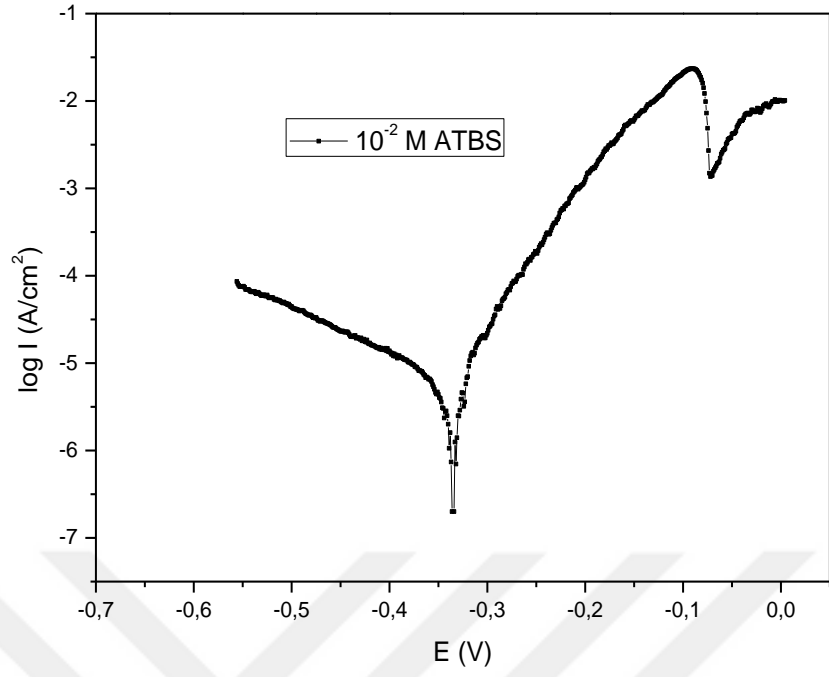
Tablo 4.1. 0,5 M HCl içindeki 10⁻⁵-10⁻² M ATBS deki bakırın tafel elektrokimyasal parametreleri

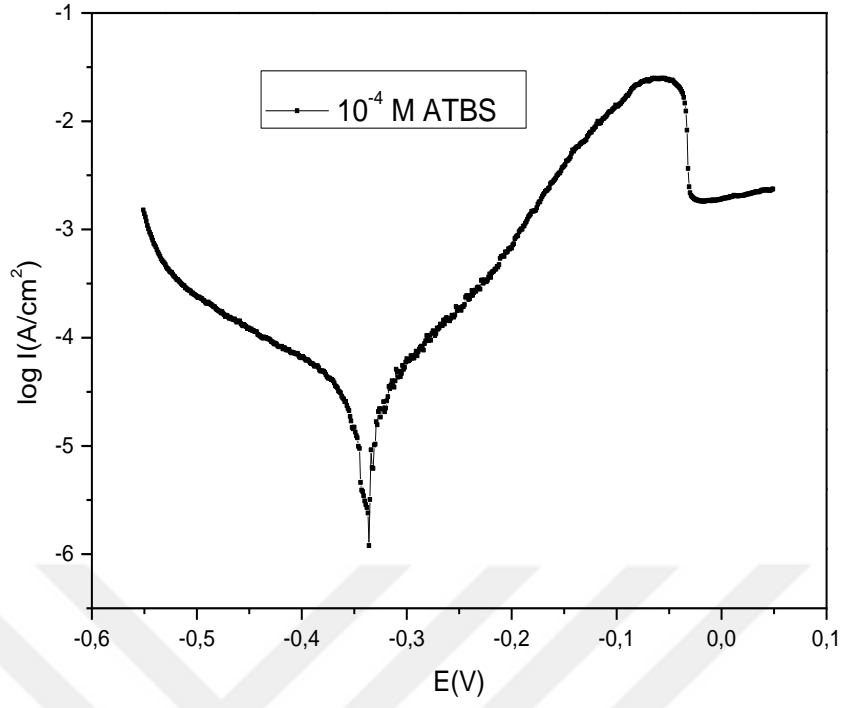
	-E _{corr} (mV)	I _{corr} (mA)	Ca.Beta(mV)	An. Beta(mV)	Korozyom hızı(mpy)	% inhibisyon etkinliği
0,5 M HCl	444,26	60,2	276,5	118,36	36,1	
10 ⁻⁵ M ATBS	416,5	54,3	221,8	99,183	32,51	9,8
10 ⁻⁴ M ATBS	340,81	22,1	107,62	88,75	12,91	63,2
10 ⁻³ M ATBS	286,53	18,13	175,4	62,54	10,56	69,9
10 ⁻² M ATBS	335,78	9,57	215,14	62,31	4,53	84,1

İnhibitör derişimi arttıkça inhibisyon etkinliği de artmıştır. Yani ortamdaki inhibitör molekülleri sayısı arttıkça yüzeyin kaplanması artmakta ve metal çözünürlüğü yani anodik reaksiyon hızı azalmaktadır.

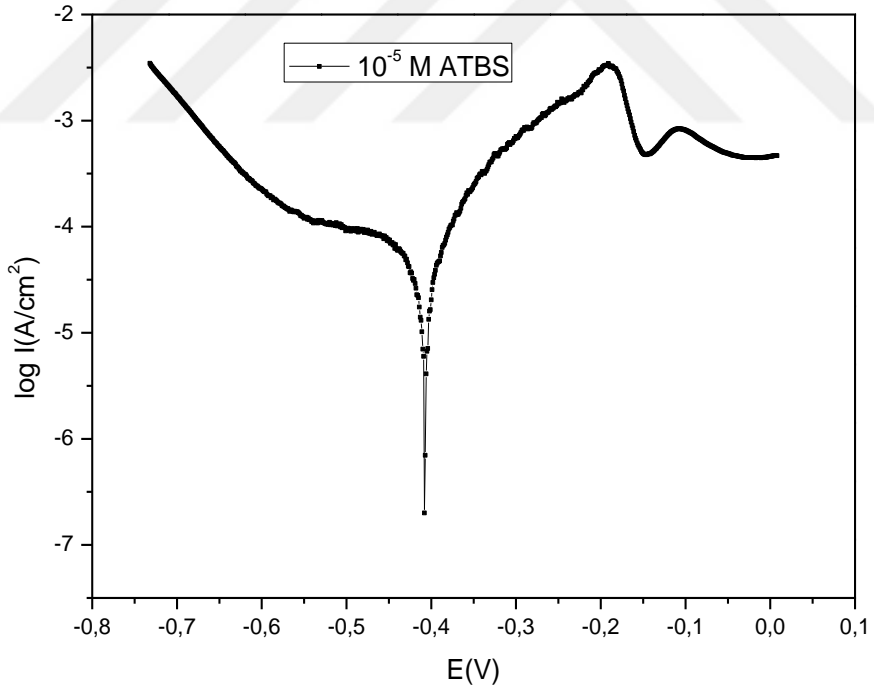


Şekil 4.2. 0,5 M HCl içindeki bakırın Tafel polarizasyon eğrisi

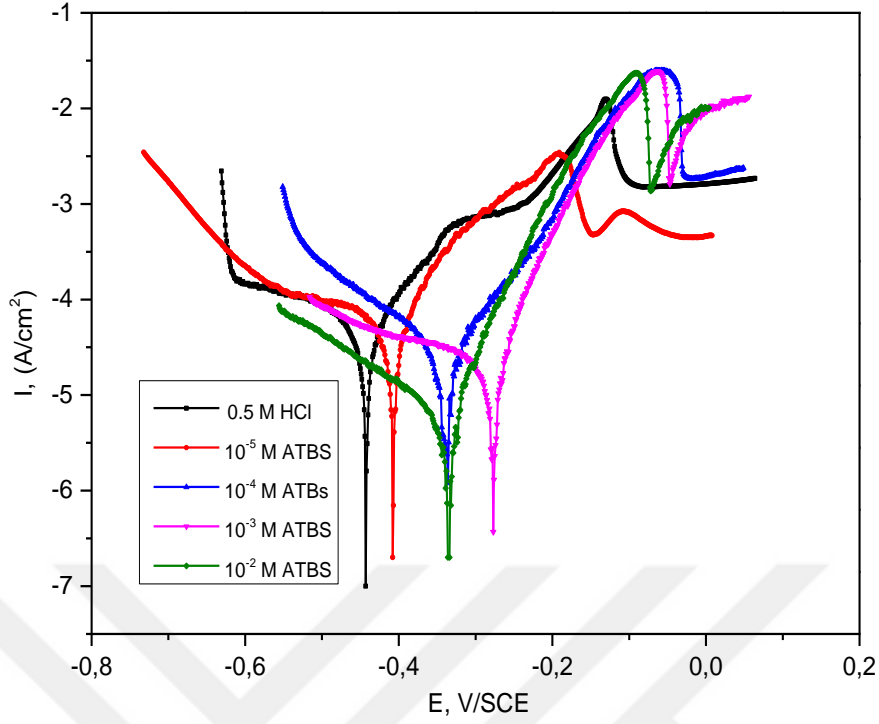




Şekil 4.5. 10^{-4} M ATBS içeren 0.5 M HCl içindeki bakırın Tafel polarizasyon eğrisi



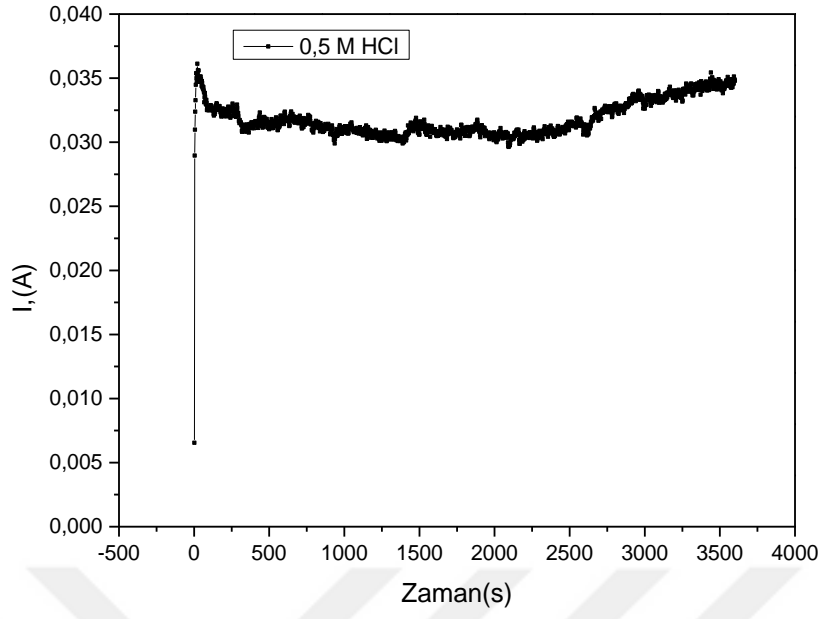
Şekil 4.6. 10^{-5} M ATBS içeren 0.5 M HCl içindeki bakırın Tafel polarizasyon eğrisi



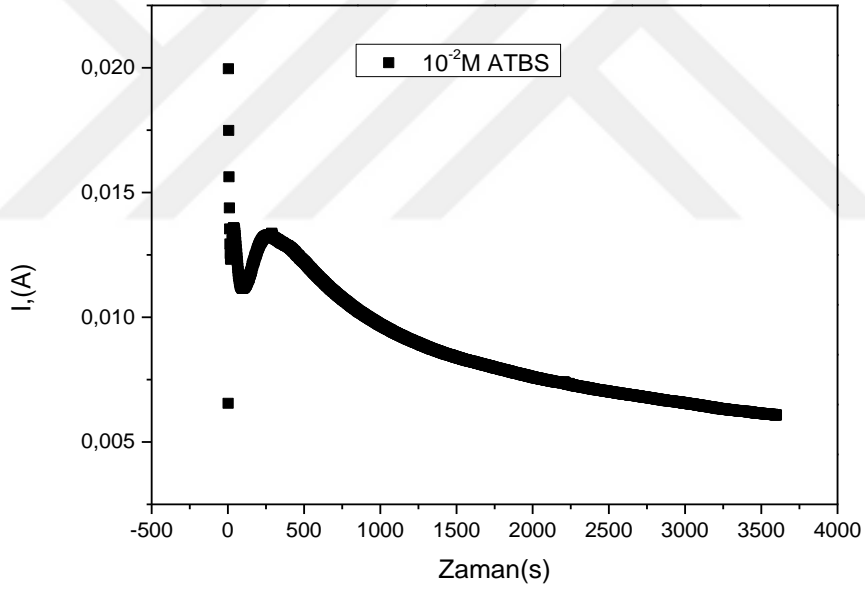
Şekil 4.7. 0,5 M HCl içinde inhibitörlü (ATBS) ve inhibitörsüz çözeltilerdeki bakır için tafel polarizasyon eğrileri

4.3. Akım Zaman Eğrileri

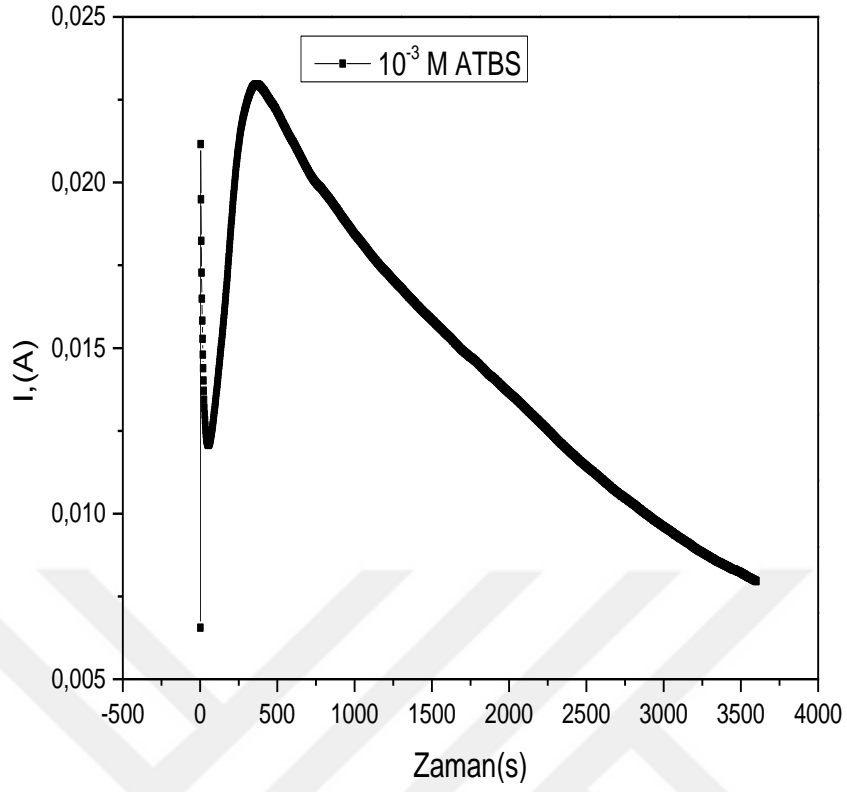
İnhibitör içermeyen 0,5 M HCl, 10^{-2} M, 10^{-3} M, 10^{-4} M ve 10^{-5} M ATBS içeren 0,5M HCl içerisindeki bakırın 0,25 V sabit potansiyelde akımın zamanla değişimini veren eğriler sırasıyla Şekil 4.8-4.12'te görülmektedir. Tüm bu eğrilerin değişiminin net olarak görüldüğü, çakışma eğrisi Şekil 4.13 de sunulmuştur.



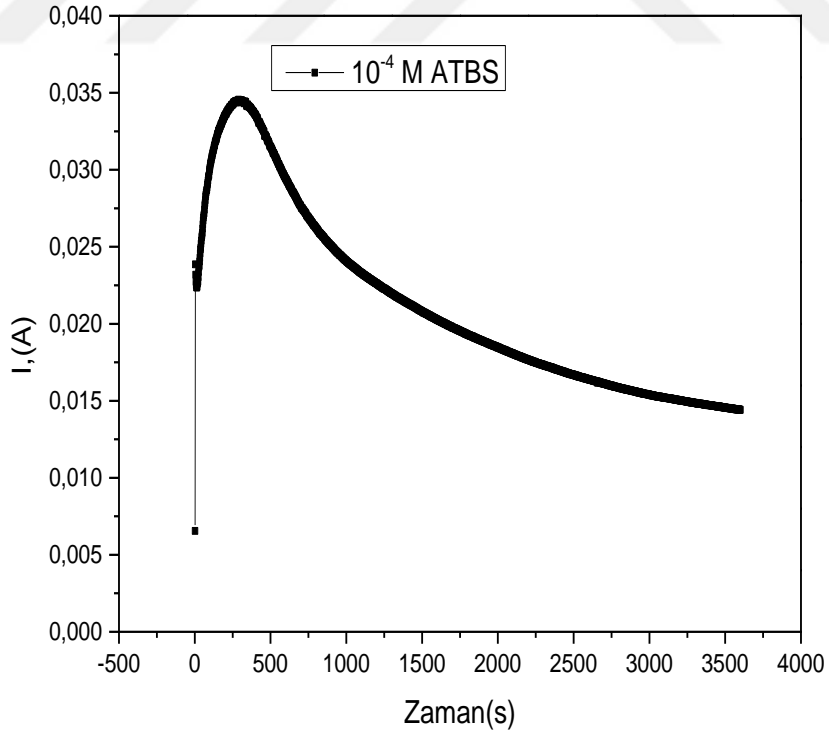
Şekil 4.8. 0.5 M HCl deki bakırın akım zaman eğrisi



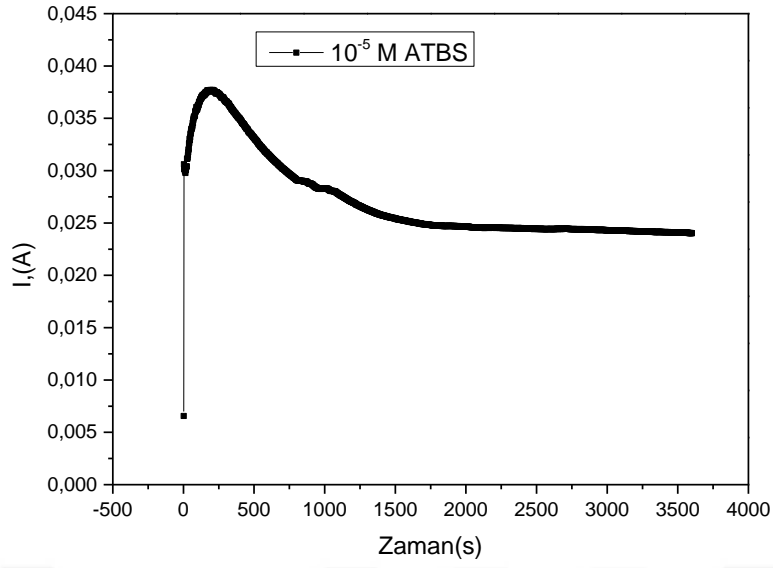
Şekil 4.9. $10^{-2} M$ ATBS içeren 0.5 M HCl çözeltisindeki bakırın akım zaman eğrisi



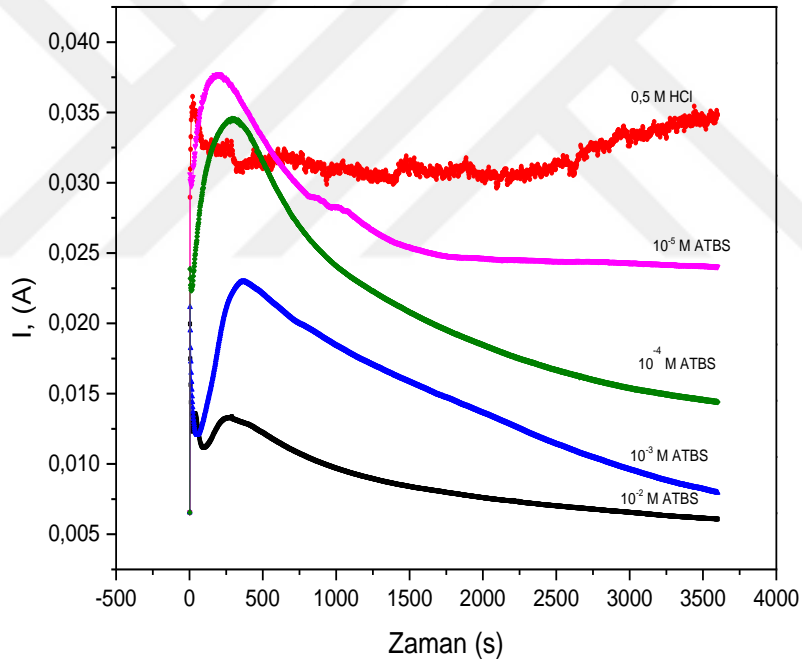
Şekil 4.10. 10^{-3} M ATBS içeren 0.5 M HCl çözeltisindeki bakırın akım zaman eğrisi



Şekil 4.11. 10^{-4} M ATBS içeren 0.5 M HCl çözeltisindeki bakırın akım zaman eğrisi



Şekil 4.12. 10^{-5} M ATBS içeren 0,5 M HCl çözeltisindeki bakırın akım zaman eğrisi



Şekil 4.13. 0,5 M HCl içinde inhibitörlü (ATBS) ve inhibitörsüz çözeltilerdeki bakır için akım zaman eğrileri

Şekilde de görüldüğü gibi, anodik yönde 0.25 V sabit potansiyelde ilk 250 saniyede akım değerleri artmıştır. Bu artış 10^{-2} M ATBS de 0,012 A, 10^{-3} M ATBS de 0,022 A, 10^{-4} M ATBS de 0,034 A, 10^{-5} M ATBS de 0,038 A'ye çıkmıştır. 500 saniyeden sonra tüm çözeltilerde akım değerleri azalmaya başlamış olup, bu azalma 3600 saniye sonunda daha da artmıştır. 3600 saniye sonunda akım değerleri 10^{-2} M ATBS de 0,005 A, 10^{-3} M ATBS

de 0,008 A, 10^{-4} M ATBS de 0,0155 A, 10^{-5} M ATBS de 0,027 A olup, inhibitörsüz 0,5 M HCl içerisinde ise bu değer 0,035 A dir. Yani, 60 dakika sonunda inhibitör konsantrasyonu arttıkça akım değerleri azalmaktadır. Öyleki 0,5 M HCl de akım yoğunluğu 35 mA de iken 10^{-2} M ATBS içeren çözeltide ise akım yoğunluğunun 5mA' e düştüğü yani yaklaşık %85 lik bir azalma olduğu görülmektedir.

4.4. Adsorpsiyon Mekanizması

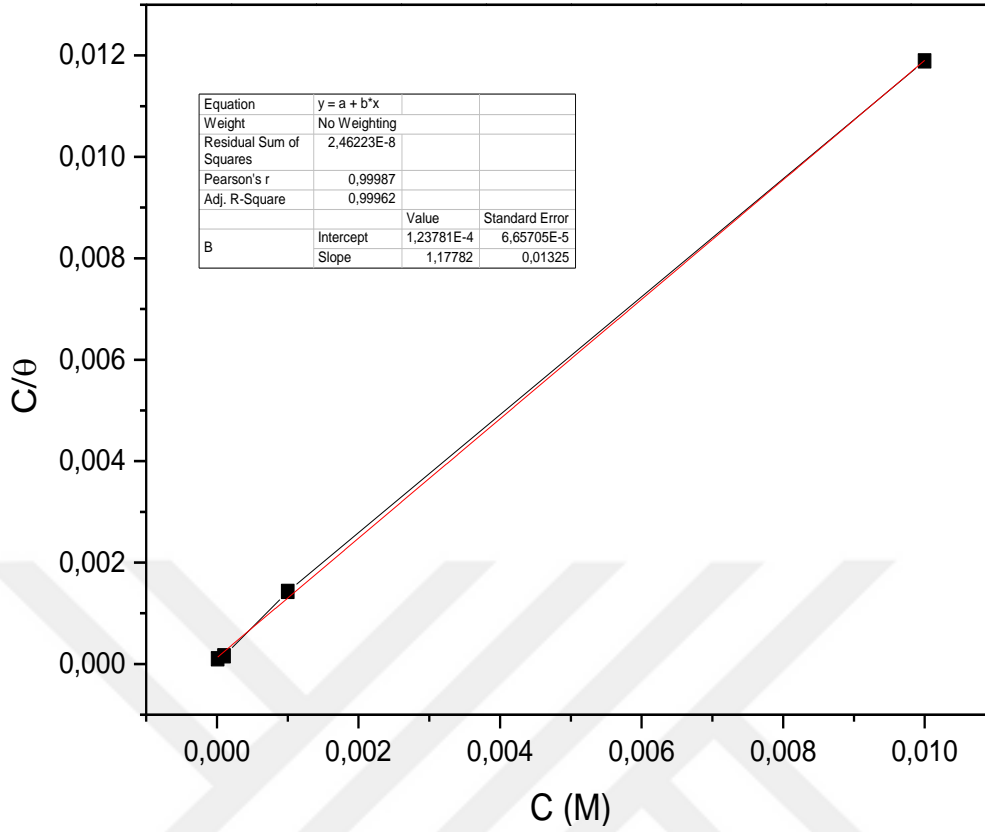
Korozyon önleme mekanizmasını anlamak için organik adsorbatların metal yüzey üzerindeki adsorpsiyon davranışının bilinmesi gerekir. İnhibitörlerin adsorpsiyon mekanizması organik bileşiklerin kimyasal yapılarına, metalin doğasına ve yüzey yüküne ve agresif çözelti türüne, inhibitör molekülündeki yük dağılımına bağlı olarak değişir (Makrides, vd. 1955).

İnhibitör ve Cu yüzeyi arasındaki etkileşim hakkında temel bilgiler, adsorpsiyon izotermi ile belirlenir. En basit izoterm, Langmuir izotermi olup şu şekilde ifade edilebilir (Özcan, vd. 2008; Zor, vd. 2010): Denklem (4.6)'daki gibidir.

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

burada C inhibitör konsantrasyonudur, K_{ads} (M^{-1}) adsorpsiyon denge sabitidir ve θ yüzey kaplamasıdır. Bu durumda, θ 100'e bölünen yüzde inhibisyon verimliliği değeriyle sayısal olarak aynıdır: $\theta = IE\%/100$. Denklem (4.6) da verilen Langmuir adsorpsiyon izoterm eğrisi $C/\theta - C$ grafiği şekil verilmiştir. Adsorpsiyon doğrusunun kaymasından K_{ads} belirlenmiş olup, adsorpsiyon serbest enerjiside (ΔG^0_{ads}), aşağıda verilen Denklem (4.7) deki gibi hesaplanmıştır (Khaled, 2008).

$$K_{ads} = \frac{1}{55,5} \exp\left(-\frac{\Delta G^0_{ads}}{RT}\right) \quad (4.7)$$

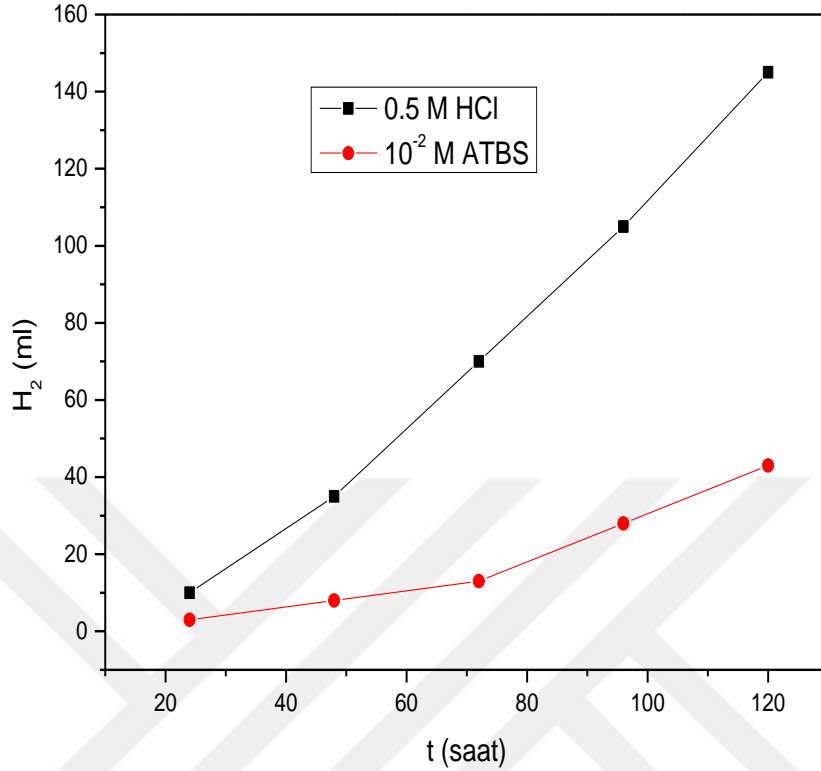


Şekil 4.14. Langmuir adsorpsiyon izoterm eğrisi

Burada R gaz sabiti, T termodinamik sıcaklıktır. Kads değeri inhibitörün bakır yüzeyine bağlanma gücünü gösterir, adsorpsiyon serbest enerjisinin hesaplanmasına olanak sağlar. ATBS için adsorpsiyon serbest enerjisi -32,25 kJ/mol olarak belirlenmiştir. ΔG°_{ads} 'nin negatif değeri inhibitörün bakır yüzey üzerine kendiliğinden adsorbe edildiğini gösterir (Aramaki, 2001).

ΔG°_{ads} değerleri -20 kJ/mol den küçük ise fiziksel adsorpsiyonu gösterir. Fiziksel adsorpsiyonda moleküller arasında vander waals kuvvetleri ve elektrostatik etkileşimler söz konusudur. -40 kJ/mol veya daha üzerinde ise kimyasal adsorpsiyonun varlığını yani kimyasal etkileşimlerin (hidrojen bağı ya da kovalent bağının) adsorpsiyonda etkili olduğunu gösterir. Deneysel olarak elde ettiğimiz ΔG°_{ads} değeri -32,25 kJ/mol olup, -20 kJ/mol ile -40 kJ/mol arasında yer aldığı için ağırlıklı olarak fiziksel adsorpsiyonun etkili olmakla birlikte kısmende olsa kimyasal adsorpsiyonun etkili olduğu düşünülmektedir.

4.5. Hidrojen Gazı Eldesi



Şekil 4.15. 10^{-2} M ATBS içeren ve içermeyen 0,5 M HCl içerisindeki bakırın zamana bağlı hidrojen gazı eldesi

İnhibitörlü ve inhibitörsüz 0,5 M HCl çözeltisindeki bakır elektrotun korozyonu sırasında katodik reaksiyonda oluşan hidrojen gazının miktarı belli zaman aralıklarında ölçülmüştür. Buna göre en etkili inhibitör derişimi olan 10^{-2} M ATBS içeren ve içermeyen 0,5 M HCl çözeltisindeki zamana bağlı hidrojen gazı oluşum miktarındaki değişim Şekil 4.15'te verilmiştir. Bakırın asidik korozyonunda katodik reaksiyon $2H^+ + 2e \rightarrow H_2 (g)$ olup, inhibitörsüz çözeltide korozyon hızının daha yüksek olması nedeniyle, katodik reaksiyon sonucu 120 saat sonunda 142 ml hidrojen gazı açığa çıkarken, 10^{-2} M inhibitör içeren çözeltide, inhibitör moleküllerinin metal yüzeyine adsorplanması nedeniyle 38 ml hidrojen gazının açığa çıktığı Şekil 4.15 'te görülmektedir. Yani inhibitör molekülleri bakır yüzeyine adsorplanarak, katodik reaksiyon oluşumunu önlemiş olup, bakırın korozyon hızını yavaşlatmıştır.

4.6. Empedans Sonuçları

Elektrokimyasal kinetik ve mekanizmalar hakkında bilgi sağlamak için elektrokimyasal impedans spektroskopisinden (EIS) faydalanırız (El Sherbini, vd. 2006).

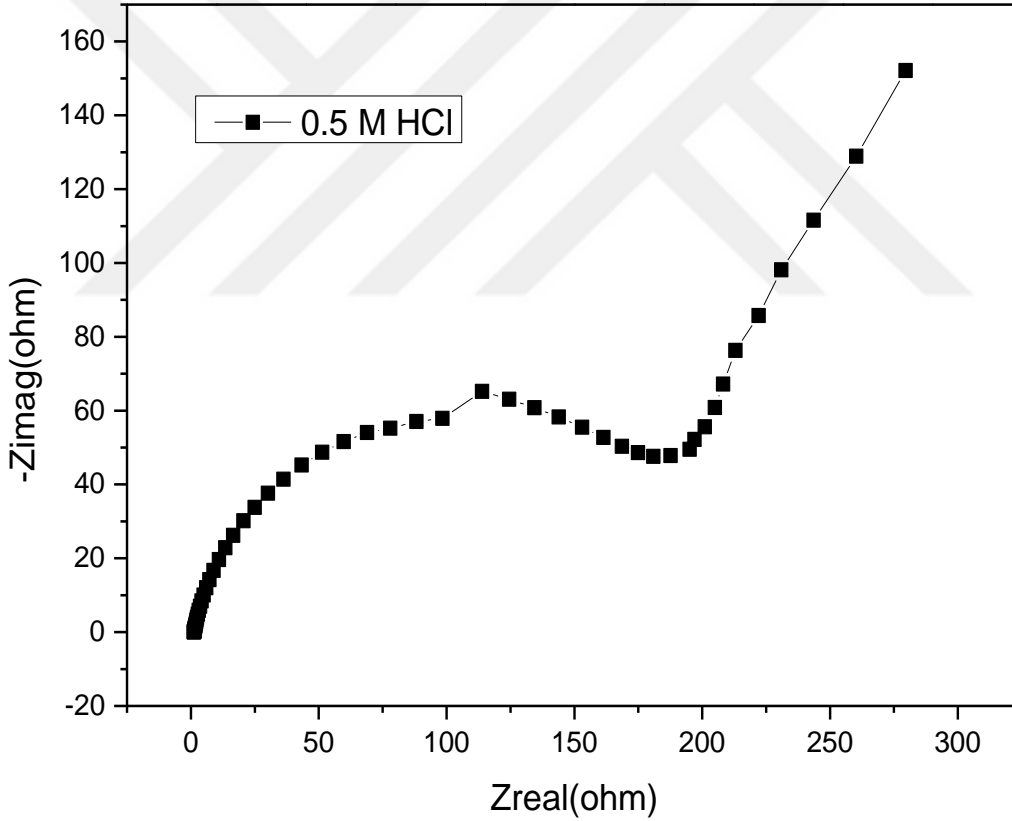
Yöntem, metallerin ve alaşımların korozyon ve passivasyon olaylarını açıklamak için başarıyla kullanıldı. Çeşitli deneysel koşullar altında bakır/elektrolit ara yüzeyindeki empedans özelliklerini belirlemek için EIS ölçümleri yaptık. Cu elektrot için elde edilen tipik Nyquist empedans grafikleri 60 dakika boyunca havalandırılmış 0,5 M HCl çözeltisinde inhibitörlü ve inhibitörsüz koşullarda açık devre potansiyelinde elde edildi. Elde edilen İnhibitörsüz, 10^{-2} M, 10^{-3} M, 10^{-4} M ve 10^{-5} M ATBS içeren 0,5 M HCl içindeki bakırın Nyquist grafikleri sırasıyla 4.16-4.20 de tüm eğrilerin çakışmasıyla elde edilen çakışma eğrisi Şekil 4.21 de verilmiştir. Şekil 4.22 de ise, Nyquist eğrilerinin değerlendirilmesinde kullanılan eşdeğer devre şeması görülmektedir. Eşdeğer devrenin kullanılmasıyla elde edilen elektrokimyasal parametreler Tablo 4.2. de sunulmuştur.

Tablo 4.2. 0,5 M HCl de inhibitörlü ve inhibitörsüz çözeltilerdeki bakırın EIS parametreleri

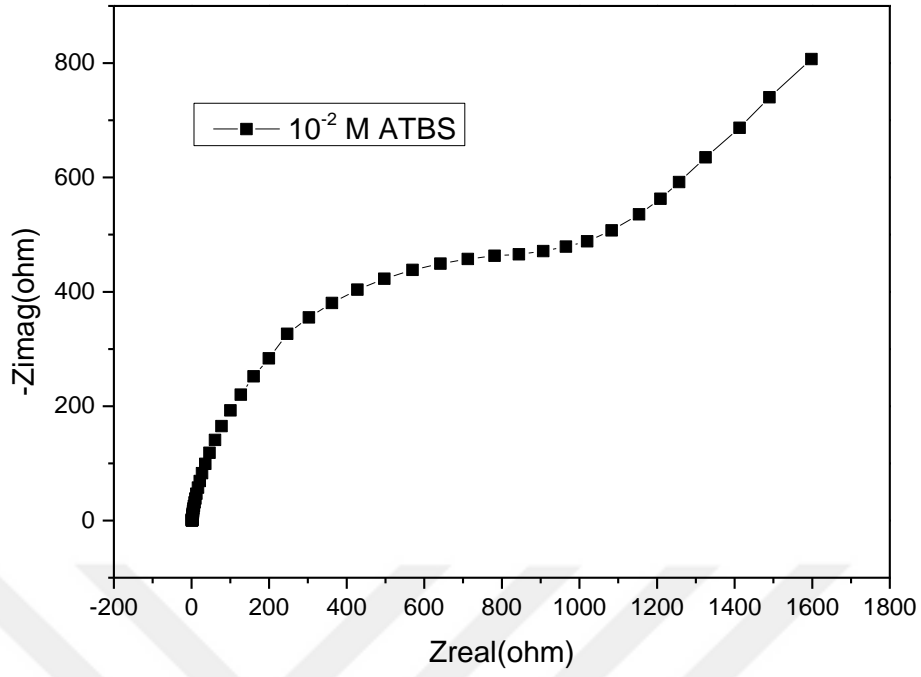
	R_s (ohm)	CPE (Q), Y_o (S.sec ⁿ)	n	R_{pol} (ohm)	Warburg, Y_o (S.sec ⁵)
0,5 M HCl	1,196	0,0007815	0,8	157	0,0219
10^{-5} M ATBS	1,427	0,0005661	0,8	258	0,0172
10^{-4} M ATBS	1,304	0,0004178	0,9	490	0,01644
10^{-3} M ATBS	1,384	0,0003369	0,8	601	0,003404
10^{-2} M ATBS	1,499	0,0003097	0,8	825	0,003268

Eşdeğer devre şemasında R_s çözelti direnci, Q (CPE), sabit faz elementi, R_{pol} yük transfer direnci, W warburg impedansı olarak tanımlanır. Sabit faz elemanları (CPE, Q), n değerlerine bağlı olarak farklılık gösterir. n = 0,5 olduğunda bir Warburg empedansı, n→1.0 olduğunda bazı gözenekli çift katmanlı kapasitörler ve n = 0 olduğunda bir direnç gibi davranır. n 1.0'dan saptığında, difüzyon hızları kapasitansları belirleyen iyonik türlerin difüzyon mesafeleriyle karşılaştırılabilir gözenek boyutlarına sahip çok gözenekli çift katmanlı kapasitörleri temsil eder (Küyüköğlü, 2010).

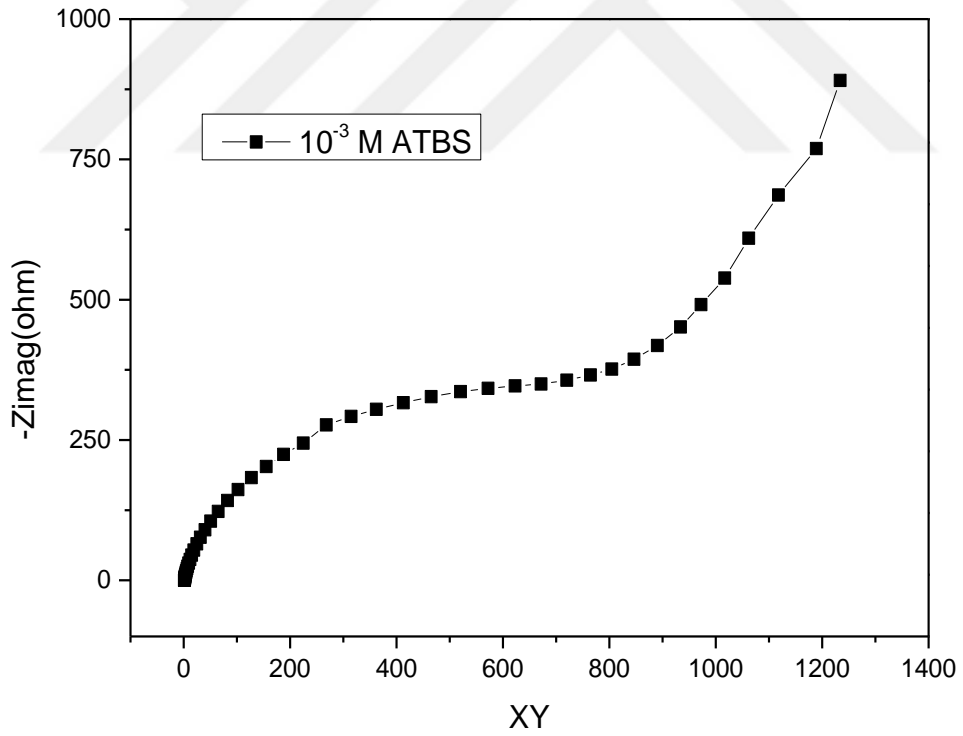
Bu nedenle, çözeltiye ATBS eklenmesi üzerine n-değerlerindeki düşüş, gözeneklerin ATBS molekülleri ile kaplandığını göstermektedir. Sonuç olarak, kapasitansları Q veya CPE değerleri, ATBS'nin eklenmesi ve konsantrasyonunun artmasıyla azalır. Bu davranış, Şekil 4.22'da gösterildiği gibi Rp değerlerindeki artışla tutarlıdır. Warburg (W) empedansı, kütle aktarımının, bakır yüzeyindeki adsorbe edilmiş tabaka boyunca reaktanların erişimini sınırladığını gösterir. Yüklü türlerin yüzeye erişiminin azalması nedeniyle AETD konsantrasyonlarındaki artış üzerine çift katmanlı kapasitansta (Cdl) düşüş, elektron transfer reaksiyonunun, kütle taşınımını sınırlayan yüzey katmanı boyunca gerçekleştiğini gösterir. Tablo 4.2. de de görüldüğü gibi Rpol değerleri ATBS'nin artan konsantrasyonu ile artmıştır. Bu sonuç Tafel polarizasyon sonuçlarıyla uyum içindedir.



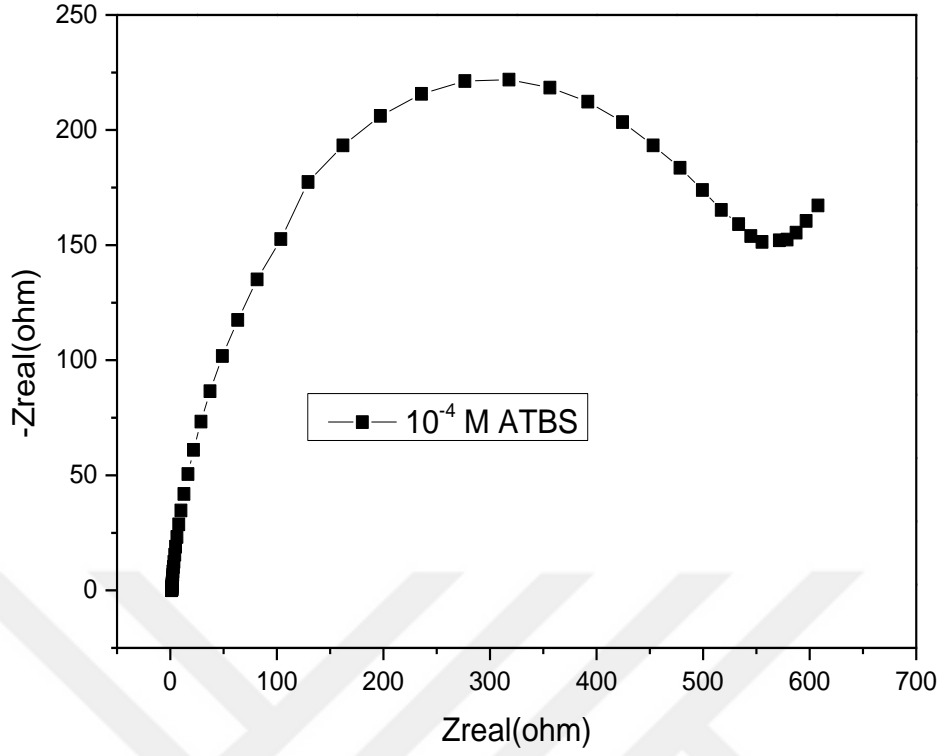
Şekil 4.16. 0,5 M HCl çözeltisindeki bakırın Nyquist eğrisi



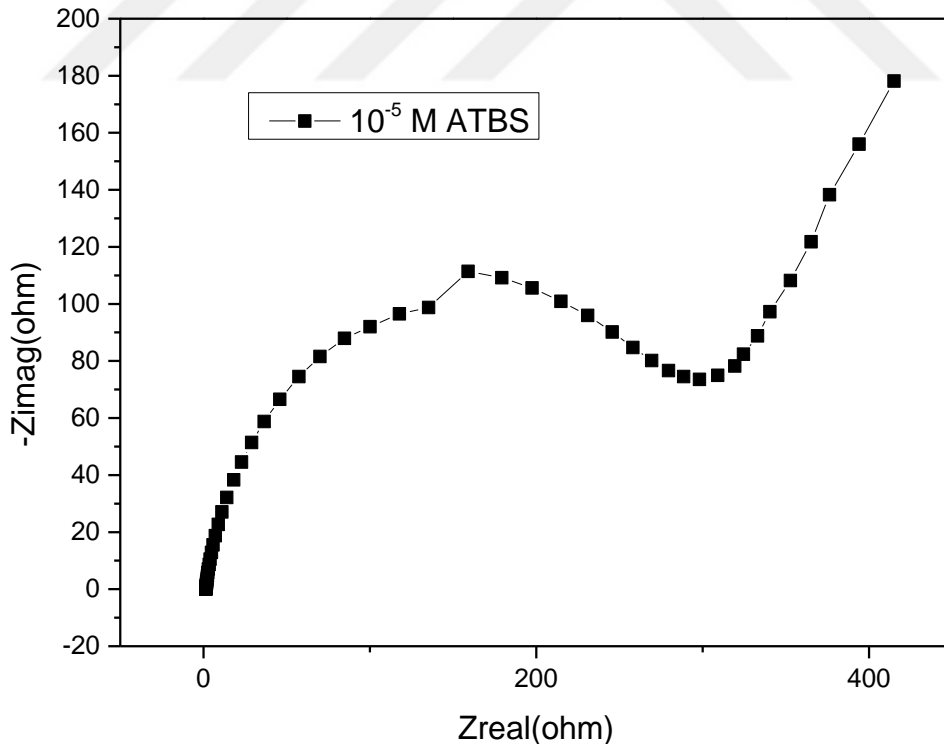
Şekil 4.17. 10⁻² M ATBS içeren 0,5 M HCl çözeltisindeki bakırın Nyquist eğrisi



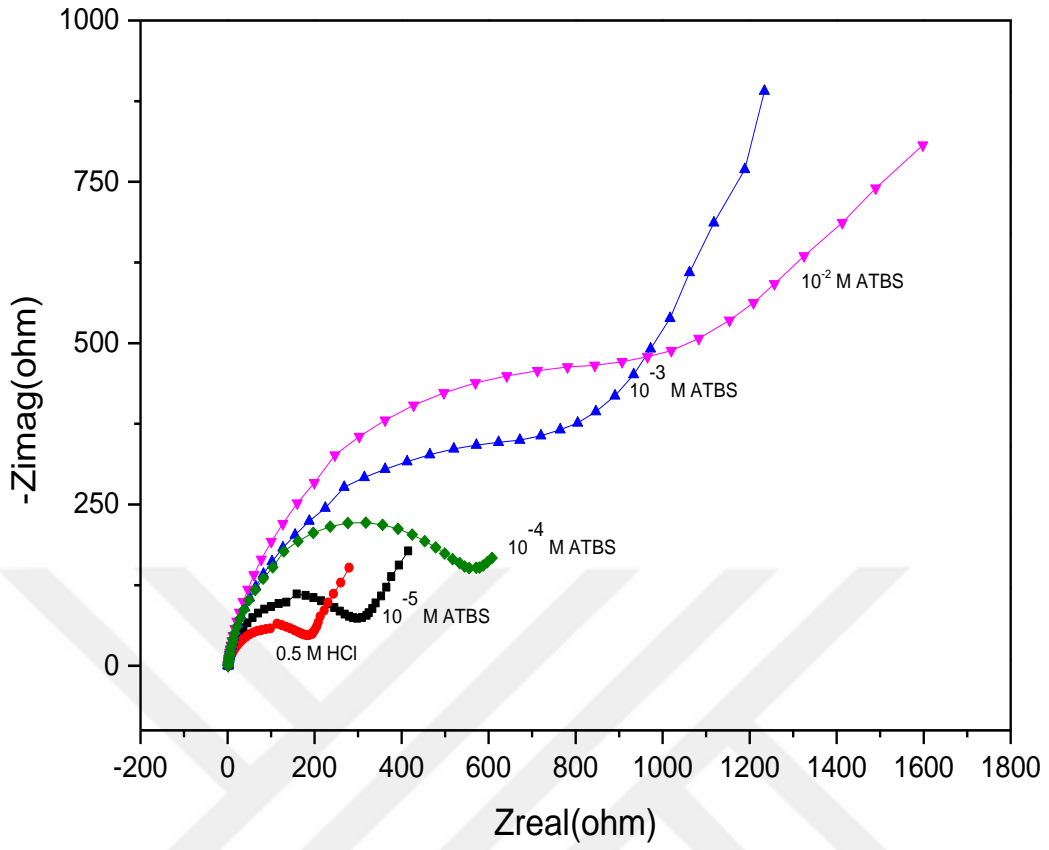
Şekil 4.18. 10⁻³ M ATBS içeren 0,5 M HCl çözeltisindeki bakırın Nyquist eğrisi



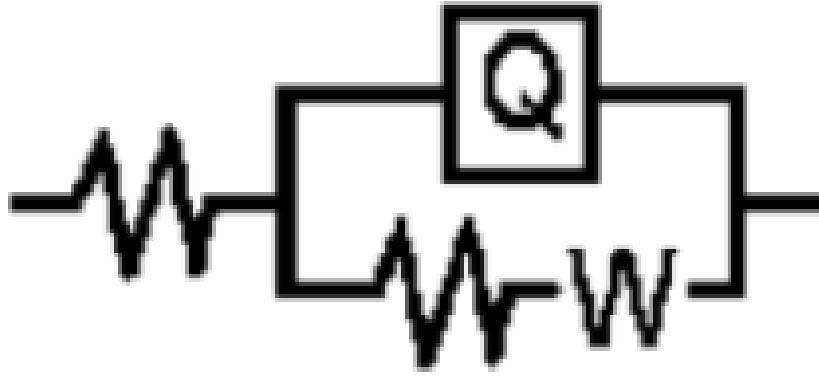
Şekil 4.19. 10⁻⁴ M ATBS içeren 0,5 M HCl çözeltisindeki bakırın Nyquist eğrisi



Şekil 4.20. 10⁻⁵ M ATBS içeren 0,5 M HCl çözeltisindeki bakırın Nyquist eğrisi

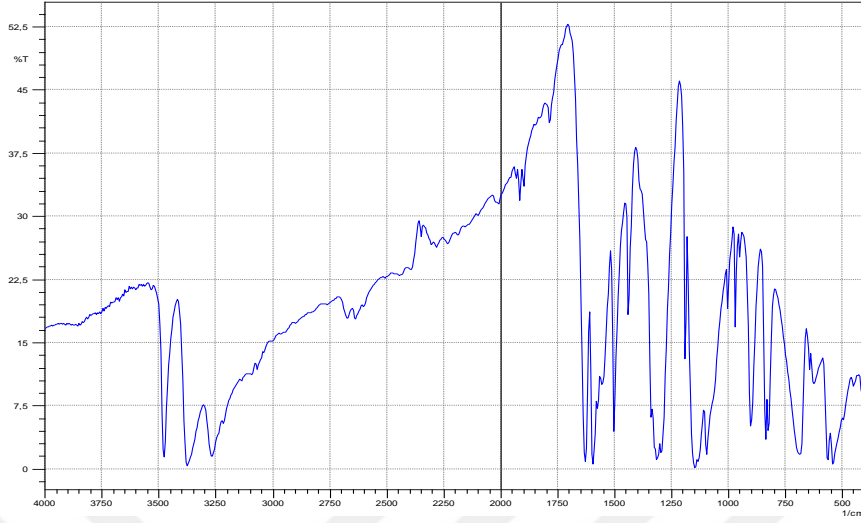


Şekil 4.21. 0,5 M HCl de inhibitörlü ve inhibitörsüz çözeltilerdeki bakırın Nyquist eğrileri



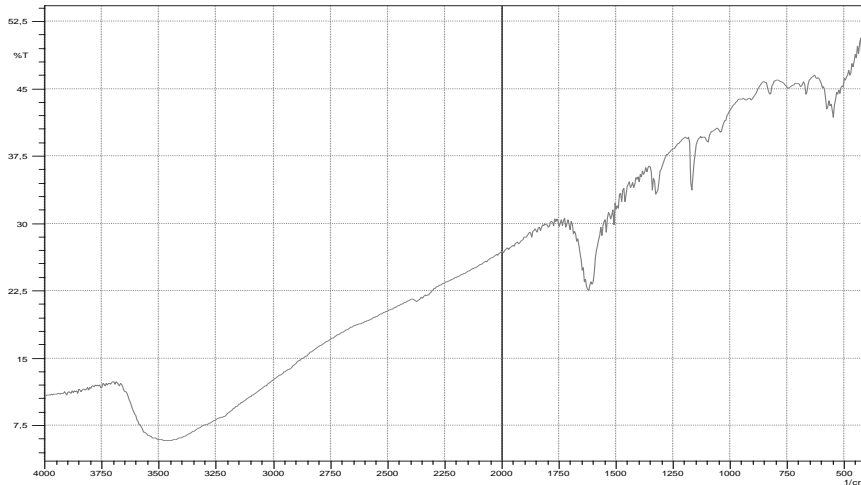
Şekil 4.22. Eşdeğer devre şeması

4.7. FTIR Analiz Sonuçları



Şekil 4.23. Saf ATBS nin FTIR Spektrum eğrisi

Şekil 4.23.'de saf ATBS'nin FTIR spektrumu verilmiştir. Spektrumda ATBS molekülünün yapısında bulunan ve geniş band olarak görülen N-H ikincil amin grubu 3500 cm^{-1} bandında gözlemlenmiştir. Ayrıca, aromatik halka iskeletinde bulunan C-H ve C=C, benzen halkası bandları sırasıyla, 3250 cm^{-1} , 1570 cm^{-1} verilmiştir. Serbest sulfatiazolün değerleri ise 3353 cm^{-1} de gözlenmektedir. 750 cm^{-1} - 500 cm^{-1} arasındaki bölgede yapıdaki C-H bağ titreşimleri görülmektedir (Öztürk, 2021).



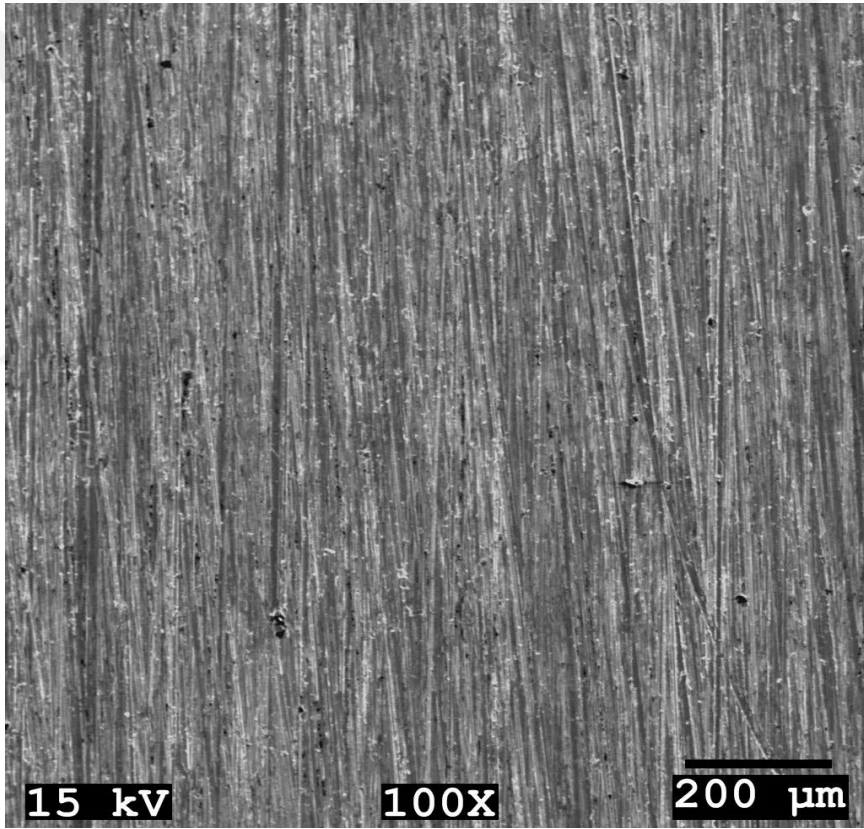
Şekil 4.24. 10^{-2} M ATBS içeren 0,5 M HCl çözeltisinde 30 gün bırakılan bakır yüzeyinin korozyon ürününün FT-IR Spektrumu

10^{-2} M ATBS içeren 0,5 M HCl çözeltisine 30 gün daldırılan bakır plaka yüzeyinde oluşan korozyon birikintisinin sıyırılması ile elde edilen tozun FT-IR spektrumu Şekil 4.24.'de

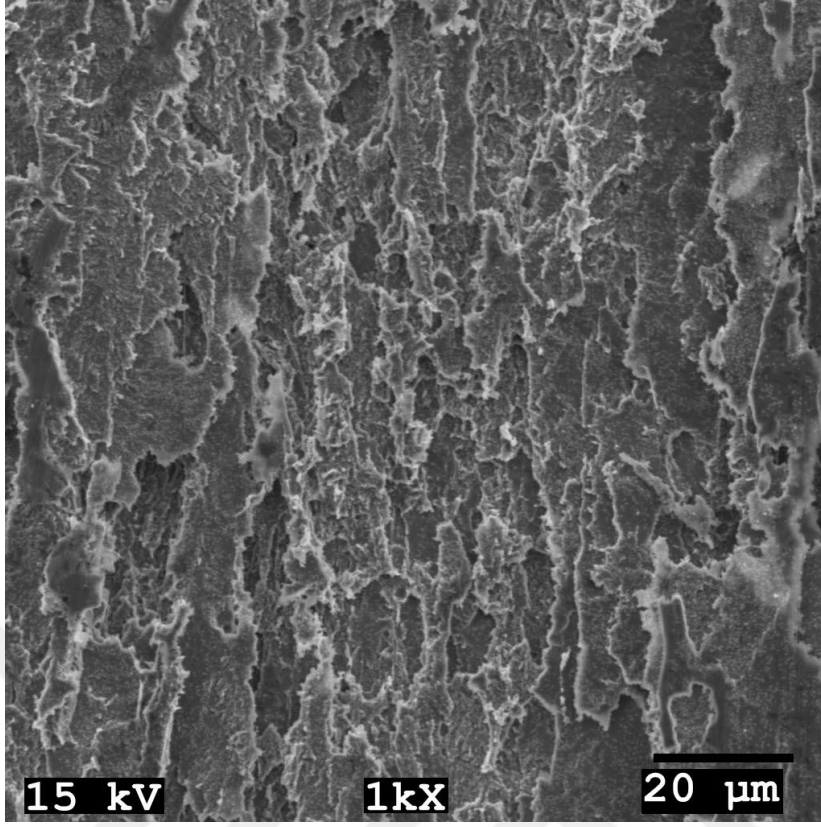
verilmektedir. FT-IR spektrumunda da görüldüğü gibi 3750-3500 cm^{-1} yer alan geniş bant -OH titreşimini, göstermektedir. Burada saf ATBS de görülen keskin bantların zayıfladığı görülmektedir. Spektrumda 1600 cm^{-1} , 1250 cm^{-1} ve 1100 cm^{-1} de S=O, C-N, C-H gerilim piki yer almaktadır. Bu da bakır yüzeyinde organik molekül adsorpsiyonunun gerçekleştiğini ortaya koymaktadır.

4.8. SEM Sonuçları

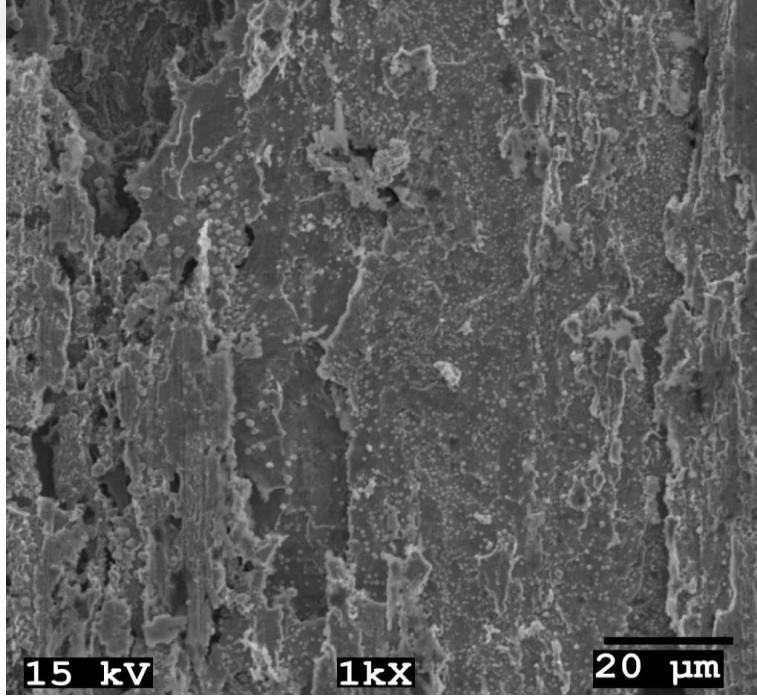
İşlem görmemiş saf bakır plakanın, 10^{-2} M ATBS içeren ve içermeyen 0,5 M HCl çözeltilerinde 7 gün bekletilen bakır plakanın SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.25, 4.26 ve 4.27 de verilmiştir.



Şekil 4.25. Saf bakır plakanın SEM filmi



Şekil 4.26. 0,5 M HCl içerisinde 7 gün bekletilen bakır plakanın SEM filmi



Şekil 4.27. 10⁻² M ATBS içeren 0,5 M HCl çözeltisinde 7 gün bekletilen bakır plakanın SEM filmi

İşlem görmemiş sadece zımpara ile parlatılan bakır plakanın SEM filmi Şekil 4.25 te verilmiştir. Bu görüntüde bakır plaka yüzeyinin parlatılması ve temizlenmesi amacıyla yapılan zımpara çiziklerinin olduğu görülmektedir. Şekil 4.27 da ise 7 gün 0,5 M HCl çözeltisine bırakılan bakır plakanın SEM fotoğrafı görülmektedir. Bu görüntüde, metal katman arayüzeyinde, klorürden kaynaklanan bir aşınma gerçekleşmiştir. Yani, saf Metal yüzeyinde yer alan çiziklerin korozyon sonucu tamamen ortadan kalkarak yok olduğu ve klorür iyonlarının korozif etkisi nedeniyle, metalin üst katmanından başlayarak alt katmanına doğru ilerleyen belirgin çukurlar oluşmuştur (Şekil 4.26). 10^{-2} M ATBS içeren 0,5 M HCl çözeltisindeki bakır plakanın SEM filmi Şekil 4.27 de verilmiştir. Buna göre, 10^{-2} M ATBS içeren çözeltide, bakır plaka yüzeyinde HCl çözeltisinden kaynaklanan korozif yüzey alanı, inhibitörsüz ortama göre azalmıştır. Yani, metal yüzeyine inhibitörün adsorplanması sonucu, metalin korozyona uğrayan yüzey alanında, inhibitörsüz ortama göre belirgin bir azalma söz konusudur.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

0,5 M HCl içerisinde bakır korozyonunu önlemek için 10^{-5} - 10^{-2} M ATBS molekülünün inhibisyon etkisi araştırıldı. Bu amaçla elektrokimyasal Tafel polarizasyon ölçümlerinde inhibitör derişimi arttıkça korozyon akım yoğunluğu ve korozyon hızının azaldığı belirlenmiştir. Empedans ölçümlerinde de yük transfer direncinin artan inhibitör konsantrasyonu ile arttığı belirlenmiştir.

Kronoamperometrik ölçümlerden de akımın zamana bağlı olarak azaldığı ve bu azalmanın inhibitör derişiminin artan konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak değişmiştir. İnhibitör moleküllerinin adsorpsiyon mekanizması ise Langmuir adsorpsiyon izotermi ile incelenmiş olup, adsorpsiyon serbest enerjisinin $-32,25$ kJ/mol olduğu ve reaksiyonun kendiliğinden gerçekleştiği, adsorpsiyonda da ağırlıklı olarak fiziksel kuvvetlerin etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

İnhibitörlü ve inhibitörsüz 0,5 M HCl çözeltisindeki FT-IR spektrumunda, SEM filminde, ayrıca zamana bağlı Hidrojen gazı miktarının inhibitörsüz ortamlarda daha çok artması da, İnhibitör moleküllerinin metal yüzeyine adsorplandığını ve bunun sonucunda korozyonun anodik ve katodik reaksiyon hızını yavaşlatarak korozyon hızını azalttığı belirlenmiştir. Bu sonuçlar Elektrokimyasal sonuçlardaki desteklenmektedir.

Elde edilen sonuçlardan, çevre ile dost olan ATBS'nin, korozif etkili asidik koşullarda bakır korozyonunun önlenmesinde, alternatif korozyon inhibitörü olarak kullanımı önerilebilir.

KAYNAKLAR

- Antonijevic, M.M., Petrovic, M.B. (2008). Copper Corrosion Inhibitors. A review, *Int. J. Electrochem.* 3 (2008), p. 1-28.
- Appa Rao, B.V. Yakup Iqbal, MD. Chaitanya Kumar, K. Narsihma Reddy, M. (2014a). Corrosion protection of copper by self assembled nano film of 4-amino-3-(okta decylthio)-6-methyl-1, 2, 4-triazinone, *Indian J. Chem. Techn.* 21, 188-198, 2014b.
- Aramaki, K. (2001). Inhibition effects of chromate-free, anion inhibitors on corrosion of zinc in aerated 0.5 M NaCl, March 2001, *Corrosion Science* 43 (3):591-604, DOI:10.1016/S0010-938X(00)00085-8
- Arslan, E. (2014). Bakırın Korozyonuna Kendi Kendine Biriken 4-(2-aminofeniltiyo)-5-(5-merkaptopentiltiyo) Ftalonitril Filminin İnhibisyon Etkisinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Osmaniye, 364124.
- Baeza, H., Guzman, M., Ortega, P., Vera, L. (2003). Corrosion Inhibition Of Copper In 0.5 M Hydrochloric Acid By 1,3,4-Thiadiazole-2,5-Dithiol. *J. Chil. Chem. Soc.* 2003, 48, 3, Pp.23-26. *Journal of the Chilean Chemical Society*, ISSN 0717-9707. [Http://Dx.Doi.Org/10.4067/S0717-97072003000300004](http://Dx.Doi.Org/10.4067/S0717-97072003000300004).
- Behpour, M., Mohammadi, N. (2012). Investigation Of İnhibition Properties Of Aromatic Thiol Self-Assembled Monolayer For Corrosion Protection, *Corros. Sci.* 65, 331-339, 2012.
- Bentiss, F. Traisnel, M., Lagrenee, M. (2001). Influence of 2,5-bis(4-dimetilaminofenil)-1, 3, 4-tiyadiazol on Corrosion Inhibition of Mild Steel in Acidic Media. *Journal of Applied Electrochemistry* 31: 41-48.
- Chen, W. Hong, S. Li, H.B. Luo, H.Q. Li, M., Li, N.B. (2012). Protection Of Copper Corrosion İn 0,5 M NaCl Solution By Modification of 5-mercapto-3-phenyl-1.3.4-Thiadiazole-2-Thione Potassium Self-Assembled Monolayer, *Corros. Sci.* 61, 53-62, 2012.
- Ehteshamzade, M., Shahrabi, T., Hosseini, M.G. (2006). İnhibition Of Copper Corrosion By Self-Assembled Films Of New Schiff Bases And Their Modification With Alkanethiols İn Aqueous Medium, Department of Materials Engineering, *Tarbiat Modarres University, Tehran, Iran*, *Appl. Surf. Sci.* 252 (8), 2949-2959, 2006.
- El Sherbini, A.M. Heagzy, H. El Sherbini, T.M. (2006). Measurement Of Electron Density Utilizing The H α -Line From Laser Produced Plasma İn Air. *Spectrochimica Acta Part B* 61 (2006) 532–539.
- Erbil, M. (1984). Korozyon İnhibitörleri ve İnhibitör Etkinliklerinin Saptanması, *Segem*, Ankara, 3-146, 1984.

- Fan, H. Li, S. Zhao, Z. Wang, H. Shi, Z., Zhang, L. (2011). Inhibition Of Brass Corrosion In Sodium Chloride Solutions By Self-Assembled Silane Films, December 2011, *Corrosion Science* 53 (12):4273-4281, DOI:10.1016/j.corsci.2011.08.039.
- Fenelon, A.M., Breslin, C.B. (2001). An Electrochemical Study Of The Formation Of Benzotriazole Surface Films Copper, Zinc and a Copper±Zinc alloy, *Journal of Applied Electrochemistry* 31: 509±516, 2001. 509Ö2001 Kluwer Academic Publishers. Printed in the Netherlands.
- Gerengi, H. (2008). Tafel Polarizasyon (TP), Lineer Polarizasyon (LP), Harmonik Analiz (HA) ve Dinamik Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (DEIS) Yöntemleriyle Düşük Karbon Çeliği (AISI 1026), Pirinç-MM55 ve Nikalium-118 Alaşımlarının Yapay Deniz Suyunda Korozyon Davranışları ve Pirinç Alaşımlarına Benzotriazol'un İnhibitor Etkisinin Araştırılması, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Fizikokimya Bilim Dalı (Yayınlanmış Doktora Tezi), 177255, 2008
- Hosseini, M.G., H. Tavakoli, H., Sharabi, T. (2008). Synergistic Effec On Corrosion İnhibition Of Copper By Sodium Dodecylbenzenesulphonate (SDBS) And-2 Mercaptobenzoxazole, Mater, Chem Phys., J. Appl. *Electrochem.* 38 (2008): p. 1629.
- Hosseinpour, S. (2013). Molecular Studies Of İnitial Atmospheric Corrosion Of Copper, Doctoral Thesis in *Corrosion Science*, Royal Institute of Technology, *Stockholm*, s. 5-6, 2013.
- Kaczerewska, O. Leiva-Garcia, R. Akid, R. Brycki, B. Kowalczyk, I. Pospieszny, T. (2018). Effectiveness Of O-Bridged Cationic Gemini Surfactants As Corrosion İnhibitors For Stainless Steel İn 3M Hcl: Experimental And Theoretical Studies. *Journal of Molecular Liquids*, 249, 1113-1124.
- Keleş, H. (2008). Yumuşak Çeliğin Asidik Ortamdaki Korozyonuna Bazı Organik Maddelerin İnhibitor Etkilerinin İncelenmesi, 178650, *Çukurova Üniversitesi*, Adana.
- Khaled, K.F. (2008). Adsorption And İnhibitive Properties Of A New Synthesized Guanidine Derivative On Corrosion Of Copper İn 0.5 MH₂ SO₄ January 2008 *Applied Surface Science* 255:1811-1818 *Ain Shams University*
- Khaled, K.F. (2008). Guanidine Derivative As A New Corrosion İnhibitor For Copper İn 3% NaCl Solutions, Materials Chemistry and Physics Volume 112, Issue 1, 15 November 2008, Pages 104-111, Materials Chemistry and Physics, Mater. *Chem. Phys.* 112 (2008): p. 104.

- Khaled, K.F., Hackerman, N. (2004). Ortho-substituted anilines to inhibit copper corrosion in aerated 0.5 M hydrochloric acid, *Electrochimica Acta* Volume 49, Issue 3, 30 January 2004, Pages 485-495 *Electrochimica Acta*, *Electrochim. Acta* 49 (2004): p. 485.
- Kumar, R. Kim, H. Singh, G. (2018). Experimental and theoretical investigations of a newly synthesized azomethine compound as inhibitor for mild steel corrosion in aggressive media: A comprehensive study. *Journal of Molecular Liquids*, 259, 199-208.
- Küstü, C. (2008). Asitli Ortamdaki Korozyona Karşı Schiff Bazı Temelli Bazı Yeni İnhibitörlerin Geliştirilmesi, 232986, *Ankara Üniversitesi*, Ankara
- Küyükoğlu, M. (2010). Ogzalıt, Tungustat, Molibdat ve Fosfatın Saf Çinkonun Sulu Ortamdaki Korozyonuna Etkisi, Ankara Üniversitesi, 284939, *Ankara Engineers*, p.312.
- Lalitha, S. Ramesh, S. Rajeswari (2005). Surface protection of copper in acid medium by azoles and surfactants, *Electrochimica Acta* Volume 51, Issue 1, 5 October 2005, Pages 47-55 *Electrochimica Acta*, *Electrochim. Acta* 51 (2005): p. 47.
- Larabi, L., Benali, O., Mekelleche, S.M., Harek, Y. (2006). 2-Mercapto-1-methylimidazole as corrosion inhibitor for copper in hydrochloric acid, *Applied Surface Science* Volume 253, Issue 3, 30 November 2006, Pages 1371-1378 *Applied Surface Science*, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006): p. 1371.
- Larson, T.E. Skold, R.V. Current Research on Corrosion and Tuberculation of Cast Iron. *Journal AWWA*, 50:11:1429 (1958)
- Lee, H.P., Nobe, K. (1986). Kinetics and Mechanisms of Cu Electrodeposition in Chloride Media, *Journal of The Electrochemical Society The Electrochemical Society*, find out more H. P. Lee1 and Ken Nobe1, 1986 ECS - The Electrochemical Society, *Journal of The Electrochemical Society*, Volume 133, Number 10, J. *Electrochem. Soc.* 133 (1986): p. 2035.
- Makrides, A.C., Hackermann, N. (1955). Inhibition of Acid Dissolution of Metals. I. Some General Observations, Cite this: *J. Phys. Chem.* 1955, 59, 8, 707-710, Publication Date: August 1, 1955, <https://doi.org/10.1021/j150530a007>, American Chemical Society, *J. Phys. Chem.* 59 (1955): p. 707.
- Mishra, A. Verma, C. Lgaz, H. Srivastava, V. Quraishi, M. A. Ebenso, E.E. (2018). Synthesis, Characterization and Corrosion Inhibition Studies of Nphenyl-Benzamides on the Acidic Corrosion of mild steel: Experimental and computational studies. *Journal of Molecular Liquids*, 251, 317-332.
- Notoya, T., Poling, G.W. (1976). Localized Corrosion in Copper Tubes and Its Inhibition by Surface Pretreatment with 2-Undecylimidazole, Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers: HUSCAP, *Corrosion* 32 (1976): p. 216.

- Özcan, M., Karadağ, F., Dehri, I., (2008). Interfacial Behavior of Cysteine between Mild Steel and Sulfuric Acid as Corrosion Inhibitor, *Acta Physico-Chimica Sinica* Volume 24, Issue 8, August 2008, Pages 1387-1392,
- Özcan, M. Dehri, İ. ve Erbil, M. (2004). Organic Sulphur-Containing Compounds as Corrosion Inhibitors For Mild Steel in Acidic Media: Correlation Between Inhibition Efficiency and Chemical Structure. *Applied Surface Science* 236: 155-164.
- Özkan, M. (2018). 2-Metoksi Feniltiyosemikarbazitin Kendi Kendine Biriken Filminin Oluşturulması Ve Bakırın Korozyonuna İnhibisyon Etkilerinin Araştırılması, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, 2018, 527394
- Öztürk, F. (2021). Research Article Çinko (II)–Sulfatiazol-Dietilentriamin Kompleksinin Hesaplamalı Kimya Yöntemi ile Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi: Moleküler Modelleme Çalışması, Araştırma Makalesi, Sinop Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Sinop, *AKÜ FEMÜBİD 21 (2021) 011104 (65-83)*
- Potter, E.C. (1961). The electrochemical Transfer-Coefficient, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* Volume 16, Issue 3, March 1968, Pages 419-432, *Electrochemistry, Cleaver-Hulme*, p. 80, London.
- Pourbaix, M. (1970). Significance of protection potential in pitting and intergranular corrosion”, *Corrosion*, Vol. 26, No. 10, pp. 431 – 438., *Corrosion*, (26); p. 431.
- Qin T.T., Li J, Luo HQ, Li M, Li N.B. (2011) Corrosion inhibition of copper by 2,5 dimercapto-1, 3, 4-thiadiazole monolayer in acidic solution. *Corros Sci* 53: 1072-1078
- Quartarone, G., Battilona, M., Bonaldo, L., Tortato, T. (2008). Inhibitive action of indole-5-carboxylic acid towards corrosion of mild steel in deaerated 0.5 M sulfuric acid solutions, *Applied Surface Science*, 252 (2006) 825-8257. *Corros. Sci.* 50 (2008): p. 3467.
- Riggs, O.L., Nathan, C.C., (1973). Electrochemical and Quantum Chemical Studies of 5-Substituted Tetrazoles as Corrosion Inhibitors for Copper in Aerated 0.5 M H₂SO₄ Solution, *Corrosion Inhibitors*, 2nd ed. (Houston, TX: NACE International, 1973), p. 7-28.
- Scully, J.C. (1990). The fundamentals of corrosion, 3. Auflage. J. C. Scully. Pergamon Press Oxford, New York etc. 1990. 226 S., zahlr. Abb. ISBN 008, *Fundamentals of Corrosion. Pergamon Press*. p. 125, Oxford.
- Sherif E.M. (2006). Effects of 2-amino-5-(ethylthio)-1,3,4-thiadiazole on copper corrosion as a corrosion, inhibitor in 3% NaCl solutions. *Appl Surf Sci.* 2006 2006/10/15/;252(24):8615-23. *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006): p. 8615.

- Sherif, E.M., El Shamy, A.M., Ramla, M.M., El Nazhawy, A.O.H. (2007). 5-(Phenyl)-4H-1, 2, 4-triazole-3-thiol as a corrosion inhibitor for copper in 3.5% NaCl solutions, April 2007, *Materials Chemistry and Physics* 102(2-3):231-239 DOI:10.1016/j.matchemphys.2006.12.009, *Mater. Chem. Phys.* 102 (2007): p. 231.
- Sherif, E.M., Erasmus, R.M. Comins, J.D. (2009). Inhibition of corrosion processes on copper in aerated sodium chloride solutions by 5-(3-aminophenyl)-tetrazole, *J. Appl. Electrochem.* 39 (2009) 83.
- Sherif, E.M., Park, S.M. (2006). Inhibition of copper corrosion in acidic pickling solutions by N-phenyl-1,4-phenylenediamine, *Electrochimica Acta*, Volume 51, Issue 22, 5 June 2006, Pages 4665-4673, *Electrochim. Acta* 51 (2006): p. 4665.
- Simmons, E. J. (1955). *Corrosion and Corrosion Control*, John Wiley and Sons, New York. (1985). 47. E. J. Simmons, *Corrosion*, (11); p. 255. (1955).
- Skold, R. V., Larson, T. E. (1958). Laboratory Studies Relating Mineral Quality of Water to Corrosion of Steel and Cast Iron; ISWS C-71; Illinois State Water Survey: Champaign, IL, USA. 1958; *Corrosion*, (13); p. 139.
- Stern, M. (1958). A Method for determining Corrosion Rates from Linear Polarization Data, *Corrosion*, (14); p. 440.
- Stern, M., Geary, A.L. (1957). Electrochemical Polarization: I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves, *Journal of The Electrochemical Society*, *J. Electrochem. Soc.* (104); p. 56.
- Sung, M.M., Kim, Y. (2001). *Self-Assembled Monolayers Of Alkanethiols On Clean Copper Surfaces*, *B. Korean Chem. Soc.* 22(7), 748-752, 2001.
- Talati, J.D., Desai, M.N., ve Shah, N.K., (2005). *Meta-Substituted Aniline-Nsaliacylidenes as Corrosion Inhibitors of Zinc in Sulphuric Acid*. *Materials Chemistry and Physics* 93: 54-64.
- Telegdi, J. Otmacic-Curkovic, H. Marusic, K. Al-Taher, F. Stupnisek-Lisac, E. and Kalman, E. (2007). *Inhibition Of Copper Corrosion By Self Assembled Amphiphiles*, *Chem. Biochem. Eng. Q.* 21(1), 77-82, 2007.
- Tommesani, L., Brunoro, G., Frignani, A., Monticelli, C., Dalcolle, M. (1997). *Corros. Sci.* 39 (1997): p. 1221. 20. D. Jope, J. Sell, H.W. Pickering, K.G. Weil, J. *Electrochem. Soc.* 142 (1995): p. 2170.
- Üneri, S. (1998). Korozyon ve Önlenmesi, *Korozyon Derneği*, s:122, 246, Ankara.
- Yalçın, H. ve Koç, T. (1999). Mühendisler için Korozyon. *TMMOB Kimya Mühendisleri Odası*, s. 114, Ankara.

- Youda, R., Nishihara, H., Aramaki, K. (1988). Sens And Impedance Study Of The Equilibrium Between Complex Formation And Adsorption Of Benzotriazole And 4-Hydroxybenzotriazole On A Copper Electrode In Sulphate Solutions *Corros. Sci.* 28 (1988): p. 87.
- Yu Y, vd. (2012). *Histone H3 lysine 56 methylation regulates DNA replication through its interaction with PCNA*. *Mol Cell* 46(1):7-17
- Zhang D.Q, Gao LX, Zhou G.D. (2004) Inhibition of copper cor-rosion by bis-(1-benzotriazolymethylene)-(2,5-thiadiazoly)-disulfide in chloride media. *Appl Surf Sci* 225:287–293
- Zhang D.Q, Gao LX, Zhou G.D. (2005) Inhibition of copper cor-rosion in aerated hydrochloric acid solution by amino-acidcompounds. *J Appl Electrochem* 35: 1081–1085
- Zhang, D. Q., Cai, Q., He, X. M., Gao, L. X., Kim, G. S. (2009). Corrosion inhibition and adsorption behavior of methionine on copper in HCl and synergistic effect of zinc ions, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 114, no. 2-3, pp. 612–617, 2009.
- Zhang, D.Q., Gao, L., Zhou, G., Lee, K.Y. (2008). Electrochemical Sensors for Clinic Analysis, *J. Appl. Electrochem.* 38 (2008): p. 71.
- Zhang, D.Q., Qi-Rui, C., Xian-Ming, H., Li-Xin, G., Soon, K. G. (2009). Highly Efficient System for Reduction of Carboxylic Acids and Their Derivatives to Alcohols by HfCl₄/KBH₄, *Corros. Sci.* 51 (2009): p. 2349.
- Zhang, D.Q., Gao, L, Zhou, G. (2006). Inhibition Of Copper Corrosion by bis-(1,1'-benzotriazolyl)- α,ω -Diamide Compounds In Aerated Sulfuric Acid Solutions, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006): p. 4975-4981, CODEN: ASUSEE; ISSN: 0169-4332.
- Zhang, D-Q. Liu, P-H. Gao, L-X. Joo H-G. and Lee, K-Y. (2011). *Photosensitive Selfassembled Membrane Of Cysteine Against Copper Corrosion*, *Mater. Lett.* 65 (11), 1636-1638, 2011.
- Zor, S., Kandemirli, F., Bingül, M. (2009). “Inhibition effects of methionine and tyrosine on corrosion of iron in HCl solution: electrochemical, FTIR, and quantum-chemical study,” *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, vol. 45, no. 1, pp. 46–53, 2009.
- Zor, S., Kandemirli, F., Yakar, E., Arslan, T. (2010). Electrochemical synthesis of polypyrrole on aluminium in different anions and corrosion protection of aluminium. *Prot Met Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 46 (2010): p.110. 3

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Demirel, S., **Karadağ, A.**, Bakırın Asidik Çözeltideki Korozyonuna 4- Amino-N-(1,3) – Thiazole-2-yl Benzen Sülfonamide'in İnhibisyon Etkisinin İncelenmesi, *5th International Aegean Conferences on Natural and Medical Science*, February 25-26, 2022, Page 279, İzmir / Turkey



ÖZGEÇMİŞ

Ahsen Karadağ Lise öğrenimini Sakarya Cumhuriyet Anadolu Lisesi'nde tamamladı. Lisans eğitimini 2010 yılında başladığı Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde 2018 yılında tamamladı. 2018 yılında Kocaeli Üniversitesi Kimya bölümünde Yüksek Lisans eğitimine başladı.

