

**P R NC N DEN Z SUYUNDAK KOROZYONUNA RODAN N N
NH B SYON ETK S N N NCELENMES**

Vehbi YILMAZ

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ramazan Solmaz

**Aralık 2016
Her hakkı saklıdır**

T.C.
B NGÖL ÜN VERS TES
FEN B L MLER ENST TÜSÜ

P R NC N DEN Z SUYUNDAK KOROZYONUNA RODAN N N
NH B SYON ETK S N N NCELENMES

YÜKSEK L SANS TEZ

Vehbi YILMAZ

Enstitü Anabilim Dalı : K MYA

Tez Danı manı : Doç. Dr. RAMAZAN SOLMAZ

ARALIK 2016

T.C.
B NGÖL ÜN VERS TES
FEN B L MLER ENST TÜSÜ

P R NC N DEN Z SUYUNDAK KOROZYONUNA RODAN N N
NH B SYON ETK S N N NCELENMES

YÜKSEK L SANS TEZ

Vehbi YILMAZ

Enstitü Anabilim Dalı : K MYA

Bu tez 22.12.2016 tarihinde a a idaki jüri tarafından oy birli i ile kabul edilmi tir.

Prof. Dr. brahim Yasin
ERDO AN
Jüri Ba kanı

Doç. Dr.
Ramazan SOLMAZ
Üye

Yrd. Doç. Dr.
Feride AKMAN
Üye

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. brahim Yasin ERDO AN
Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Bu çal, man,n yap,lmaz, için gerekli ortam, sa layan Bingöl Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne, Bingöl Üniversitesi Merkezi Laboratuvarına ve çal, malar,n yürütülebilmesi için gerekli maddi deste i sa layan Bingöl Üniversitesi Ara tırma Projeleri Koordinasyon Birimine (Proje No: BAP-52-290-2015) te ekkür ederim.

Lisans ve yüksek lisans e itimim boyunca bana yol gösteren her türlü deste ini gördü üm, insani de erlerini örnek edindim, tez e itimimi onunla yapmaktan gurur duydu um özellikle çal, malar,mda tecrübelerini sab,rla payla t, ndan dolayı, sayg,de er dan, man,m, Say,n Hocam Doç. Dr. Ramazan SOLMAZ'a sonsuz te ekkür ve minnetlerimi sunar,m.

Her konuda desteklerini gördü üm aileme, laboratuvar arkada ,m Say,n Abdullah SALCI, Bingöl Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Ö retim Elemanlar, ve SEM, EDX, XRD analizlerinde yapm, olduklar, katkı,lar dolay,s, ile Merkezi Laboratuvar personeline te ekkür ederim.

Vehbi YILMAZ

Bingöl 2016

Ç NDEK LER

ÖNSÖZİ	ii
Ç NDEK LERİ	iii
S MGELER VE KISALTMALAR L STES	vi
EK LLER L STES	vii
TABLULAR L STES	ix
ÖZETİ	x
ABSTRACTİ	xi
1. G R	1
1.1. Korozyon	1
1.2. Korozyon Reaksiyonlar,	1
1.3. Korozyon Türleri	2
1.3.1. Homojen Korozyon	2
1.3.2. Galvanik Korozyon	3
1.3.3. Taneler Aras, Korozyon	4
1.3.4. Seçimli Korozyon	5
1.3.5. Erozyon Korozyonu	5
1.3.6. Çukurcuk Korozyonu	6
1.4. Korozyon Önleme Yöntemleri	7
1.4.1. nhibitör Uygulamalar,	7
1.5. Korozyon H,z,n, Belirleme Yöntemi	8
1.7. Çal, man,n Amac,	8
2. ÖNCEK ÇALI MALAR	10
3. METARYAL VE METOD	19
3.1. Materyal	19

3.2. Metod ..	20
3.2.1. Çözeltilerin Hazırlanması, ..	20
3.2.2. Çalışma Elektrotlarının Hazırlanması, ..	21
3.2.3. Elektrokimyasal Ölçümleri ..	21
3.2.4. Elektrot Yüzeylerinin Karakterizasyonu ..	23
4. BULGULAR VE TARTIŞMA ..	24
4.1. Açık Devre Potansiyelinin Zamanla Değişimi ..	24
4.2. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi ..	28
4.3. Lineer Polarizasyon Direnci ..	39
4.4. Akım-Potansiyel Eğrileri ..	41
4.5. Yüzey Karakterizasyonu ..	45
4.6. İnhibitör Filminin Kararlılığı ..	53
4.7. İnhibisyon Mekanizması ..	54
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER ..	56
KAYNAKLAR ..	59
ÖZGEÇMİŞ ..	65

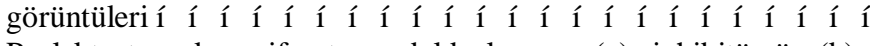
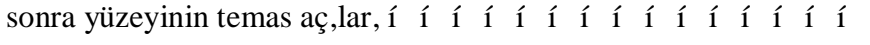
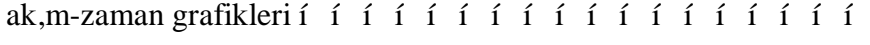
SEMBOLLER VE KISALTMALAR LİSTESİ

P	: Pirinç
Rh	: Rodanin
EIS	: Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi
EDX	: Enerji Dağılımlı X-ışın Spektroskopisi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu
E_{kor}	: Korozyon Potansiyeli
i_{kor}	: Korozyon Akım Yoğunluğu
$I\%$: İnhibisyon Etkinliği
E	: Elektrot potansiyeli
t	: Zaman
R_p	: Polarizasyon Direnci
R_t	: Yük Transfer Direnci
R_d	: Difüzyon Tabaka Direnci
R_a	: Birikintilerin Direnci
R_s	: Çözelti Direnci
C	: Derinlik
R_{ct}	: Yük Transfer Direnci
d	: Çift Tabakadaki Filmin Kalınlığı
ϵ_0	: Vakum Dielektrik Sabiti
	: Ortamın Dielektrik Sabiti

EK LER L STES

ekil 1.1.	Homojen korozyona u ram, çapa (URL-1 2016) í í í ..í í í í í .	3
ekil 1.2.	Galvanik korozyona u ram, gemi pervanesi (URL-2 2015) í í	3
ekil 1.3.	Taneler aras, korozyona u ram, yüzey alan, (URL-3 2016) í .í í í .	4
ekil 1.4.	Seçimli korozyona u ram, bak,r-Aluminyum ala ,m,nda aluminyumun ayr,lmas, (URL-4 2015) í í í í í í í í í í í í	5
ekil 1.5.	Erozyon korozyona u ram, piston kolu (URL-5 2016) í í í í í í ..	6
ekil 1.6.	Çukurcuk korozyona u ram, sürahi (URL-6 2016) í í í í í í í	6
ekil 3.1.	Rhønin kimyasal yap,s,í í í í í í í í í í í í í í í í ..í í í í ...	21
ekil 4.1.	P elektrotun inhibitör içermeyen () ve 10,0 mM Rh içeren () %3,5 NaCl çözeltilerinde elde edilen $E_{ocp}-t$ e rileri í í í í í í í í í í	24
ekil 4.2.	P elektrotun inhibitör içermeyen () ve 10,0 mM Rh içeren () %3,5 NaCl çözeltilerinde uzun süreli dald,rmalarda aç,k devre potansiyelinin zamanla de i imi í í í í í í í í í í í í í í í ..	28
ekil 4.3.	Erbil taraf,ndan önerilen impedans e rilerinin ematik yakla ,m, (Erbil 2002)í ...	29
ekil 4.4.	P elektrotun inhibitör içermeyen () ve 0,1 mM Rh içeren () %3,5 NaCl çözeltilerinde 1 saat dald,rmadan sonra elde edilen Nyquist (a) ve Bode ($\log f-\log Z$) (b) e rilerií í í í í í í í í í .í í í í í í í	30
ekil 4.5.	P elektrotun inhibitör içermeyen () ve 0,1 mM Rh içeren () %3,5 NaCl çözeltilerinde de i ik dald,rma sürelerinden sonra elde edilen Nyquist e rileri í	33
ekil 4.6.	P elektrotun inhibitör içermeyen () ve 0,1 mM Rh içeren () %3,5 NaCl çözeltilerinde de i ik dald,rma sürelerinden sonra elde edilen Bode ($\log f-\log Z$) e rilerií í í í í í í í í í ..í í í í í í í	34
ekil 4.7.	P elektrotun inhibitör içermeyen () ve 1,0 mM Rh içeren () %3,5 NaCl çözeltilerinde de i ik dald,rma sürelerinden sonra elde edilen Nyquist ve Bode ($\log f-\log Z$) e rilerií í í í í í í .í í í í í í í í	35

ekil 4.8.	P elektrotun inhibitör içermeyen () ve 10,0 mM Rh içeren () %3,5 NaCl çözeltilerinde de i ik dald,rma sürelerinden sonra elde edilen Nyquist ve Bode ($\log f$ - $\log Z$) e rilerií í í í í í í í í í í í ...	36
ekil 4.9.	Pønin %3,5 NaCl çözeltilisinde 1 saat dald,rma sonunda elde edilen ak,m-potansiyel e risi görüntüsü)í í í í í í í ...í í í í í í ..	40
ekil 4.10.	P elektrotun inhibitörsüz ve 10,0 mM Rh içeren %3,5 NaCl çözeltilerinde 24 saat sonunda elde edilen yar, logaritmik ak,m-potansiyel e rileri í í í í í í í í í í ..í í í í í í í í .	42
ekil 4.11.	P elektrotun inhibitörsüz ve 10,0 mM Rh içeren %3,5 NaCl çözeltilerinde 240 saat sonunda elde edilen yar, logaritmik ak,m-potansiyel e rilerií í	44
ekil 4.12.	Parlat,lm, ve çözelti ile muamele edilmemi P elektrotun SEM görüntüsüí ..	45
ekil 4.13.	P elektrotun inhibitörsüz (a) ve 0,1 mM (b), 1,0 mM (c) ve 10,0 mM (d) Rh içeren %3,5 NaCl çözeltilerinde 240 saat sonunda elde edilmi SEM görüntülerií í	46
ekil 4.14.	P elektrotun inhibitörsüz (a-c) ve 10,0 mM Rh içeren (aø-cø) %3,5 NaCl çözeltilerinde 24 saat (a,aø), 120 (b, bø) ve 240 (c, cø) saat sonunda de i ik büyütmelede elde edilmi SEM görüntülerií í í .	47
ekil 4.15.	Korozif ortam ile muamele edilmemi P elektrotun EDX spektrumu .	48
ekil 4.16.	P elektrotun 10,0 mM Rh içeren %3,5 NaCl çözeltilerinde 24 saat sonunda baz, metallerin yüzeydeki da ,l,mlar, (EDX haritalama) í .	49
ekil 4.17.	P elektrotun inhibitörsüz (a) ve 10,0 mM (d) Rh içeren %3,5 NaCl çözeltilerinde 24 saat sonunda yüzeyinin EDX spektrumlar, í í ...í	50
ekil 4.18.	P elektrotun inhibitör içermeyen (a) ve 10,0 mM Rh içeren (b) %3,5 NaCl çözeltilerinde 240 saat sonunda baz, metallerin yüzeydeki da ,l,mlar, (EDX haritalama), nhibitörsüz ortamda S (c) ve Cl (d) elementlerin yüzeyde bir çizgi boyunca de i imi í í í í í í í í	51
ekil 4.19.	P elektrotun 10,0 mM Rh içeren %3,5 NaCl çözeltilerinde 240 saat sonunda 10.000x büyütmede elde edilen SEM görüntüsü, S elementinin bir çizgi boyunca yüzeydeki de i imi ve baz, metallerin yüzeydeki da ,l,mlar, (EDX haritalama) í í í í í í í í í í í	52
ekil 4.20.	P elektrotun korozif ortama dald,r,lmam, (a), inhibitörsüz (b) ve	

ekil 4.21.	10,0 mM Rh içeren (c) %3,5 NaCl çözeltilerine 24 saat inhibitörlü ortamda 240 saat (d) daldırıldıktan sonra yüzeyinin 3D boyutlu AFM görüntüleri  P elektrotun korozif ortama daldırılmamış (a), inhibitörsüz (b) ve 10,0 mM Rh içeren (c) %3,5 NaCl çözeltilerine 24 saat daldırıldıktan sonra yüzeyinin temas açılarının  ..	53
ekil 4.22.	100 mV anodik ve katodik tarama gerilimlerinde inhibitör içermeyen () ve 10 mM inhibitör içeren () 1 M HCl çözeltilerinde elde edilen akım-zaman grafikleri  ..	54
		55

TABLolar L STES

Tablo 4.1. P elektrotun inhibitörsüz ve de i ik deri imlerde Rh içeren %3,5 NaCl çözeltilisinde de i ik daldırma süreleri sonunda LPR ölçümlerinden belirlenen elektrokimyasal parametrelerií í í í í í í í í í í í . 41

PİRİNÇTEN ZARFIYINDAKİ KORUZYONUNA RODANİNİN İNHİBİTÖR ETKİSİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Bu çalışmada pirinçin %3,5 NaCl çözeltisindeki korozyonuna rodaninin inhibitör etkisi incelenmiştir. Deneysel çalışmalar farklı derinliklerde inhibitör içeren ve inhibitörsüz %3,5 NaCl çözeltisinde yapılmıştır. Bu amaçla, açık devre potansiyelinin zamanla değişimi, elektrokimyasal impedans spektroskopisi, potansiyodinamik polarizasyon eğrileri ve lineer polarizasyon direnci teknikleri kullanılmıştır. Metal yüzeyinde oluşan inhibitör filminin kararlılığı, kronoamperometri tekniği ile incelenmiştir. Korozif ortamda belirli bir süre bekletilmiş elektrotların yüzey yapıları, taramalı elektron mikroskopu ve atomik kuvvet mikroskopu ile incelenmiştir. Metal yüzeyinin elementel bileşimi ve inhibitör moleküllerinin metal yüzeyindeki dağılımları, enerji dağılımları, XRD, spektroskopisi ile belirlenmiştir. İnhibitörsüz ve inhibitör içeren çözeltilerde bekletilmiş metal yüzeyinin hidrofobik/hidrofilik özellikleri temas açısı, ölçümleri yapılarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, rodaninin %3,5 NaCl çözeltisinde pirinçin korozyonunun hızını, önemli ölçüde yavaşlatarak iyi bir inhibisyon sağladığını göstermiştir. İnhibitör molekülleri metal yüzeyinde homojen dağılımları, sık ve zamanla kararlı bir inhibitör filmi oluşturmaktadır. Metal/çözelti arayüzeyinde oluşan bu film metalin çözünme hızını yavaşlatarak korozyon dayanımını arttırmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Pirinç, korozyon, inhibitör, rodanin.

INVESTIGATION OF INHIBITION EFFECT OF RHODANINE ON THE CORROSION BRASS IN SEA WATER

ABSTRACT

In this study, inhibitory effect of rhodanine on the corrosion of brass was studied in 3.5% NaCl solution in the absence and presence of different inhibitor concentrations. For this aim, potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy, linear polarization resistance and change of open circuit potential with time were used. The stability of the inhibitor film, which was formed on the metal surface, was investigated with the help of chronoamperometry technique. The surface of the metal which was exposed to the corrosive medium for a certain time was examined with scanning electron microscopy and atomic force microscopy. Elemental composition and the distribution of some elements over the steel surface were determined with energy dispersive X-ray spectroscopy. Surface hydrophilic/hydrophobic properties of the brass samples exposed to NaCl solution without and with the addition of the inhibitor. It was shown that rhodanine provide a good inhibition and reduces sufficiently corrosion rate of brass in 3.5% NaCl solution. Inhibitor molecules form a homogenous-distributed, compact, stable and time-protective film on the metal surface. The film formed at the metal/solution interface reduces dissolution rate of the metal and enhances its corrosion resistance.

Keywords: Brass, corrosion, inhibitor, rhodamine.

1. G R

Yüksek termal ve elektriksel özellikleri nedeni ile pirinç ala m, çok geni bir alanda özellikle elektronik, güne pilleri, ev araç gereçleri, yap, mühendisli i, dekorasyon, biyomedikal uygulamalar gibi sanayide yaygın kullan,lan malzemelerden bir tanesidir (Keleş ve Akça, 2016). Nispeten ucuz ve mekanik olarak iyi i lenebilir pirinç ve bak,r, ala mlar, korozyona kar , dirençli olmaları,na kar ,n, oksijen ve yüksek deri imlerde klorür, sülfat, sülfid ve nitrat içeren ortamlarda korozyona uğrama e ilimlerindedirler (Gerengi vd, 2009; Keleş ve Akça, 2016). Bununla birlikte, pirinç içerisindeki çinko oran, arttıkça korozyon hız, da çinkonun seçimli çözülmesi ile hız, bir ekilde artmaktadır (Rochdi, 2014). Seçimli çinko çözülmesini önlemek için inhibitör uygulamalar, veya çözünmeye dayanıkl, ala mlar,n geli tirilmesi çal, malar, yapılmaktadır. Bu malzemelerin korozyondan korumak için etkin yöntemlerden biri korozyon inhibitörlerinin kullan,ılmasıdır.

1.1. Korozyon

Metallerin ço u doğada bileşikleri halinde bulunmaktadır. Enerji, emek ve bilgi kullan,larak bu bileşiklerden metaller üretilmektedir. Üretilen metaller buldukları ortamlar ile etkileşerek metalik özelliklerini kaybetmekte ve tekrar daha kararsız bileşikleri haline dönme e ilimindedirler. Metallerin kimyasal veya elektrokimyasal olarak tepkimeye girerek metalik özelliklerini kaybetmesi olay,na korozyon denir. Korozyonun doğrudan ve dolaylı olarak ekonomiye büyük zararlar, vardır. Korozyon sonucu hammaddeler geri dönüşümsüz bir ekilde yok olmakta önemli çevre ve su kirlilikleri olmaktadır. Bunlar gibi daha birçok olumsuz etkilerden dolayı, korozyonla mücadele zorunlu hale gelmiştir (Çelik, 2015).

1.2. Korozyon Reaksiyonlar,

Demir esaslı, malzemelerde korozyon sulu çözeltilerde a a ,da verilen mekanizma ile yürür. Burada birinci basamakta metal ile etkile erek iyon haline geçer. Bu a amada katodik tepkime ortam ko ullar,na göre hidrojen ya da oksijen indirgenmesidir. Korozyon ürünleri ise ba l,ca demir oksit veya hidroksitleri olmakla birlikte ortamdaki kirletici art,klar da korozyon ürünleri içinde yer al,r (Erbil 2012)



1.3. Korozyon Türleri

Korozyon metalik bir malzemenin metal özelli ini kaybetme olay,d,r. Korozyonu denetim alt,na alabilmenin yolu olay,n nas,l ve neden oldu u konusunda bilgi sahibi olmay, gerektirir. Bunu, bir doktorun hastas,n, tedavi edebilmesi için, hastal, , nedenleriyle birlikte tan,mlaya çal, mas,na benzetebiliriz. Korozyonu s,n,fland,rma, korozyonu denetim alt,na alabilmek aç,s,ndan son derece önemlidir (Erbil 2012). En yayg,n korozyon türleri a a ,da verilmi tir.

1.3.1. Homojen Korozyon

Metaller üzerinde gerçekte en en yayg,n türlerden bir tanesidir. Bu korozyonda zamanla gerçekte en korozyon olay,n metal üzerinde her yerde ayn, h,zda oldu u kabul edilmektedir. Burada homojen korozyon meydana gelmesinin en temel sebebi anodik ve katodik bölgelerin metal yüzeyinde devaml, olarak yer de i tirmesinden kaynaklanmaktadır. Bu olay s,ras,nda ortamla temas halinde bulunan metal yüzeyleri sürekli de i ti inden dolayı, korozyonun belli bir alanda devam etmesini engellemektedir. Böylelikle metalin tamamen kullan,lmaz hale gelmesi önlenmi olur. Bu tür korozyon olaylar,nda korozyon h,z, genellikle çok rahat tespit edildi inden dolayı, korozyon h,z, kavram, homojen da ,l,ml, korozyonlar için daha anlaml,d,r. Böylelikle malzemenin ömrü hakk,nda kolay tahminde bulunulabilir. Bu olay,n önlemesi de di er korozyon türleri ile k,yasland, ,nda daha kolay önlenebilir. Bu amaçla metal yüzey kaplamalar,,

katodik koruma ve korozif ortama korozyon hızını, sınırlayan kimyasalların ilavesi gibi yöntemler tercih edilmektedir. Bunun neticesinde korozyon olayı, daha yavaş hale getirilmektedir (Doruk 2014; Çelik 2015).



Resim 1.1. Homojen korozyona uğramış çapa (URL-1 2016)

1.3.2. Galvanik Korozyon

Her metal ve metal alaşımlar arasında potansiyel fark, yüksekse galvanik korozyon olayı meydana gelmektedir. Sanayide genellikle montaj çalmaları arasında farklı metallerin bir araya getirilmesiyle meydana gelmektedir. Bu olay genellikle metallerin iç yapısında meydana gelen hasarlar malzemeyi kısa zamanda kullanılmaz hale getirmektedir.

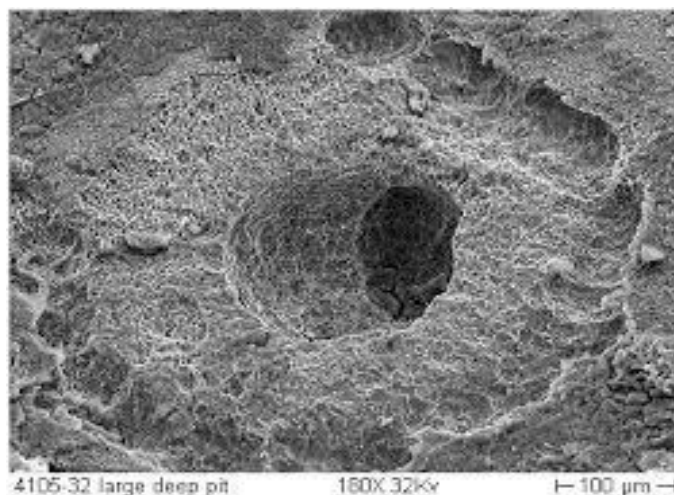


Resim 1.2. Galvanik korozyona uğramış gemi pervanesi (URL-2 2016)

Ala ,mda zamanla potansiyel fark, daha pozitif olan metalin korozyonu zamanla yava larken potansiyeli daha negatif olan metal korozyonu devam eder ve daha fazla hasara u ramaktad,r. Bu korozyon olay,n önüne geçmek için genellikle birbirine benzer metallerin kullan,lm,as, daha uygundur. E er galvanik korozyon tespit edilirse ala ,mlar aras,nda yal,tkan maddeler yerle tirilerek galvanik e le tirme azalt,lm, olur. Ya da ortama korozyon inhibitörleri eklenerek galvanik korozyon yava lat,labilir (Doruk 2014; Çelik 2015).

1.3.3. Taneler Aras, Korozyon

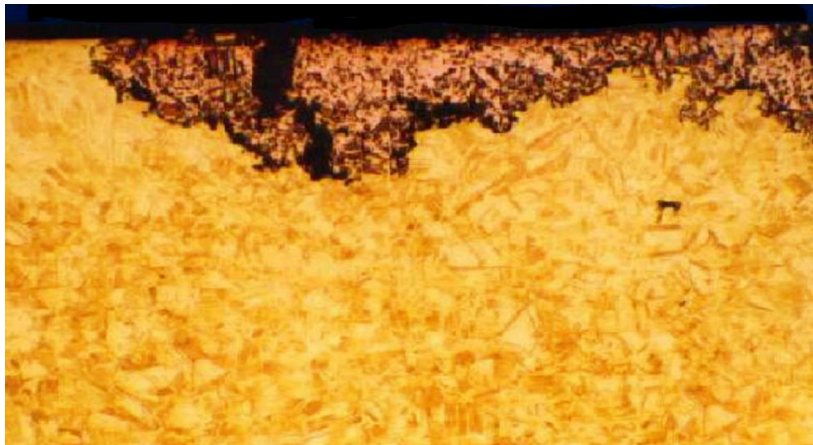
Metallerde örgü s,n,rlar,n korozyona iste i genellikle di er k,s,mlara göre daha fazla olmaktadır. Bundan dolayı, metal ve ala ,mlar,nda a ,nma metal yüzeyinde genellikle her noktada ayn, olmaktadır. Yaln,z farklı ortamlarda metallerin ara yüzeylerin tepkimeye olan yatkınl, , daha kolay olmaktadır. Bu olay neticesinde taneler aras,nda korozyon meydana gelir. Bu tür durumlarda meydana gelen korozyona taneler aras, korozyon denir. Bu tür korozyonlarda tahribat çok yüksek oldu undan dayanma gücünü kaybeden ala ,m çok rahat parçalan,r. Taneler aras, korozyonda kütle kayb, çok az olmas,na ra men korozyon h,z, örgü s,n,rlar,nda çok h,zl,d,r ve ala ,m,n her noktas,nda meydana gelmektedir. Malzemenin d, görünü ünde herhangi bir a ,nma meydana gelmemektedir (Üneri 1998).



ekil 1.3. Taneler aras, korozyona u ram, yüzey alan, (URL-3 2016)

1.3.4. Seçimli Korozyon

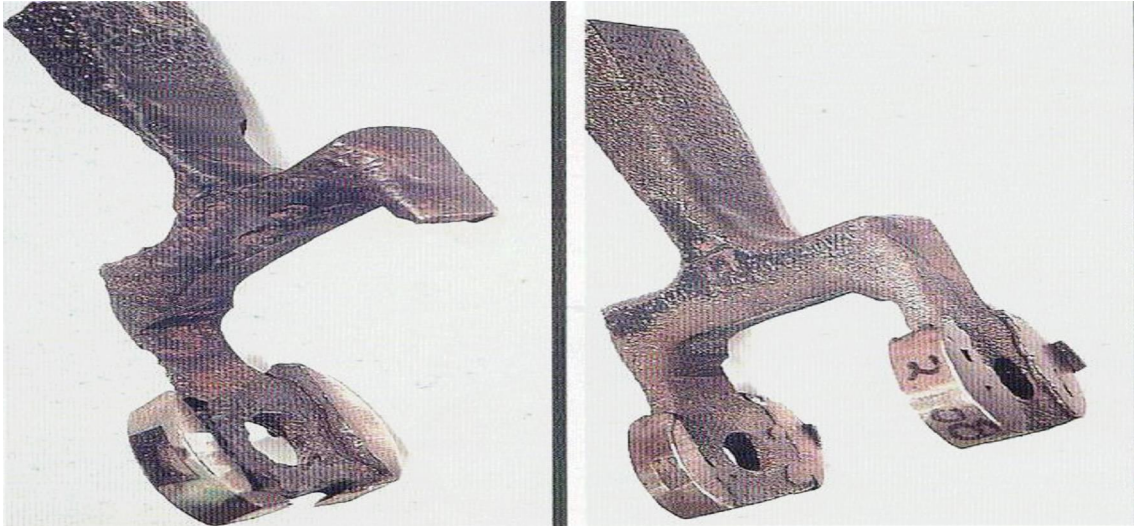
Metal alaşımında bulunan bileşimlerden bir tanesinin ayrılması, seçimli korozyon denir. Genel olarak pirinç alaşımında çinko metalin seçimli olarak korozyona uğraması, en çok bilinen örneklerden bir tanesidir. Malzeme bilimciler genel olarak bu olaya katodik koruma veya korozif ortama inhibitör eklenmesiyle sağlanabilir (Üneri 1998).



Resim 1.4. Seçimli korozyona uğramış bakır-alüminyum alaşımında alüminyumun ayrılması, (URL-4 2016)

1.3.5. Erozyon Korozyonu

Metal yüzeyinde meydana gelen korozyon ürünlerinin korozif ortam tarafından taşınması, neticesinde meydana gelen korozyon türüdür. Yüzeyden korozif ortam tarafından ne kadar çok madde taşınır, korozyon hızı da o kadar yüksek olur. Hareketli korozif ortam ile temas halinde olan her metal erozyon korozyonuna uğrayabilir. Bu korozyon türüne verilebilecek en yaygın örnek tesisat sistemlerinde kullanılan T-borular, dirsekler gibi ara malzemelerdir. Kullanılan ekipmanların erozyon korozyonuna uğramasını önlemek amacıyla daha dayanıklı malzemeler kullanılması, ara ekipman sayısı, azaltılarak erozyon korozyonu önlenebilir (Üneri 1998).



ekil 1.5. Erozyon korozyona u ram, piston kolu (URL-5 2016)

1.3.6. Çukurcuk Korozyonu

Metaller korozyona maruz kald, nda yzeylerinde a ,nmalar sonucunda çukurlar olu uyorsa bu gibi korozyona çukurcuk korozyonu ad, verilir. Genellikle gözle görülmeyen bu çukurcuklar,n çaplar, birbirinden farklıdır. Baz, türlerinde korozyon sonucu olu an çukurcuklar birbirinden uzak baz,lar,n da ise birbirine çok yak,n olabiliyor.



ekil 1.6. Çukurcuk korozyona u ram, sürahi (URL-6 2016)

Bu durumda birbirine yakın çukurcuklar, nolu tu u yüzeyde yüzey genelde pürüzlü bir görünüme sahiptir. Korozyon türleri arasında fark edilmesi en zor türlerden olan bu durum malzeme üzerinde en tahrip edici korozyon olarak bilinir. Çukurcuk korozyonunda kütle kaybı, çok mühim olmamasına rağmen malzeme üzerinde meydana gelen delikler malzemeyi kullanılamaz hale getirir. Bu olay, n zamanla bir anda meydana gelmesi yanı sıra metal alaşımlar üzerinde yerel ve şiddetli olması, en tahrip edici korozyon türleri arasında gösterilmektedir. Laboratuvar çalınmaları, sonucunda tahmin edilmesi en zor türlerden olan bu korozyon tipi uygun malzeme kullanımı, ve inhibitör kullanımı ile çukurcuk korozyonu önlenabilir (Üneri 1998).

1.4. Korozyonu Önleme Yöntemleri

Korozyonun önlenmesi ya da yavaşlatılması, bilinçli bir denetim ile olur. Denetlenecek parametreler iki tanedir.

- 1- Malzeme ile ilgili olan parametreler
- 2- Ortam ile ilgili olan parametreler

Korozyon metal/ortam ara yüzeyinde gerçekleşir. Belirtilen parametrelerin denetimi ile bu olay belirli ölçülerde sınırlanır.

Korozyonu önleme yöntemlerinden bazıları şunlardır (Ongun 2011).

- 1- Malzeme seçimi
- 2- Dizayn
- 3- Organik kaplama ve boyama
- 4- İnhibitör uygulanması,
- 5- Anodik koruma
- 6- Katodik koruma

1.4.1. İnhibitör Uygulanması,

Korozyon önlenmesinde metal yüzeyinde moleküller bir film oluşturulması, ortamdaki korozif bileşenlerin yok edilmesini kimyasal madde katkılarıyla gerçekleştirildiğinden bu tür etki gösteren maddelere inhibitör denir (Erbil 2012).

Korozyonu önleme yöntemlerinden biri de korozif ortama inhibitör eklenmesidir. İnhibitörlerin etkisi metal ile ortamın arasındaki temasın kesilmesi ya da ortamda bulunan

korozyon etkenlerinin uzaklaştırılması, eklenebilir. Ortama eklenecek kimyasal maddeler metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan elektriksel etkiyle metal yüzeyine adsorplanır. Adsorpsiyon enerjisi düşük olana fiziksel adsorpsiyon, adsorpsiyon enerjisi yüksek olana kimyasal adsorpsiyon diye adlandırılır.

Korozyon ortamında korozyona neden olan türlerin etkinliğini azaltmak için inhibitörler de, bu türlerle tepkimeye girerek ortamdan uzaklaştırılır. Örneğin oksijenin neden olduğu korozyonda çözünmüş oksijen tüketen maddeler, metal yüzeyinde adsorplanmadan da korozyonu önler (Erbil 2012).

1.5. Korozyon Hızın Belirleme Yöntemi

Korozyon hızının doğrudan ölçülmesi imkansızdır ve korozyon hızının belirlenmesi için, çalınan sistemler üzerinde doğrudan deneysel çalışmalar yapılabilir. Korozyon hızı, derinlik ve dolayısıyla yollardan belirlenir. Bunun için korozyonun mekanizması ve oluşum koşullarını bilmek gerekir (Erbil 2012). Korozyon hızının belirlenmesi için kullanılan yöntemleri şu şekilde sıralayabiliriz. Kütle kaybı yöntemi, gaz ölçüm metodu, Tafel ekstrapolasyonu yöntemi, Lineer polarizasyon yöntemi, alternatif akım empedans yöntemi eklenebilir (Erbil 2012).

1.6. Çalınmanın Amacı,

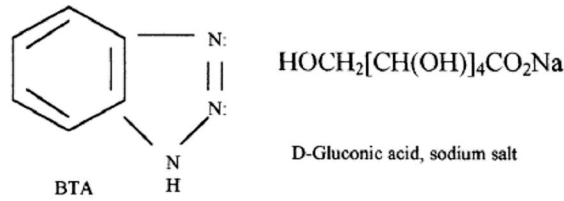
Metalleri korozyona karşı koruma yöntemlerinden en pratik ve uygun olan, korozyon inhibitörlerinin kullanılmasıdır. İnorganik korozyon inhibitörlerinin büyük çoğunluğu zararlı etkilerinden dolayı, son yıllarda yasaklanmaya başlanmıştır. Ayrıca bu tür inhibitörler belirli bir derimden sonra korozyonu daha da arttırdıklarından tehlikeli olabilmektedirler. Dolayısıyla inorganik inhibitörlere alternatif korozyon inhibitörleri geliştirme çalışmaları, son yıllarda bu alanda çalınan bilim insanlarının yaygın çalışmalarıdır. Lantan, seryum gibi bazı inhibitörler metallerin korozyon dayanıklılığını önemli ölçüde arttırmalarına karşın fiyatlarının yüksek olması, pratik kullanılmamasına, sınırlanmaktadır. Son yıllarda çalınan N, S, O gibi aktif merkezlere sahip organik moleküllerinin asidik ortamda korozyon inhibitörleri olarak kullanılmaları üzerine yoğun çalışmalar yapılmıştır. Geliştirilecek inhibitörlerin yüksek etkinliğe sahip olmaları, ucuz olmaları, ve özellikle de insan ve çevreye olumsuz etkilerinin olmaması gerekmektedir.

Bu çal, mada, sanayide en yayg,n kullan,lan metallere bir tanesi olan pirincin deniz suyundaki korozyonuna rodanın bile i inin inhibitör etkisinin ara t,r,lmas, hedeflenmi tir. Rodanın daha önce demir ve bak,r,n asidik ortamlardaki korozyonuna inhibisyon etkisi incelenmi ve oldukça etkin oldu u belirlenmi tir. Ancak, pirinç metalinin korozyonuna inhibisyon etkisi literatürde henüz rapor edilmemi tir. Bu bile ik adsorpsiyon aktif merkezleri olduklar, kabul edilen azot, kükürt ve oksijen atomlar,n, içermekte olup yüksek inhibisyon etkinli i ne sahip olmas, beklenmektedir. Bu bile i in insan ve çevreye olumsuz etkisinin olmamas,, birçok sanayi dal,nda pratik uygulamalar için kullan,labilmesini sa layacaktır.

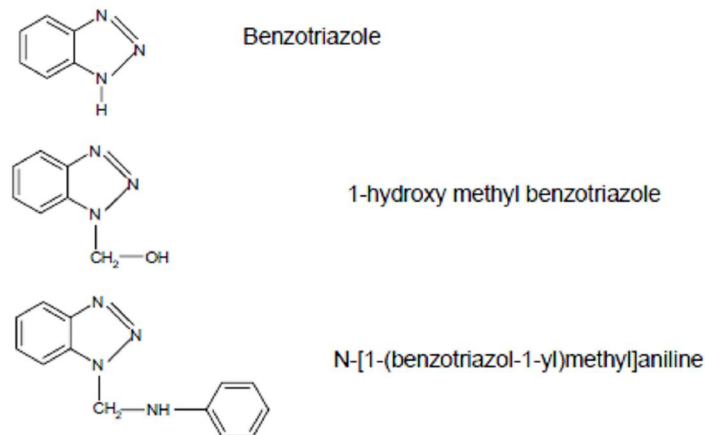
Inhibitörün etkinli i çe itli elektrokimyasal tekniklerle deneysel olarak incelenecektir. Elde edilecek deneysel parametrelerin de erlendirilmesi ile inhibisyon mekanizmas, ayd,nlat,lacak ve bu organik molekülün pratikte korozyon inhibitörü olarak kullan,lp kullan,lamayaca , belirlenecektir. Çal, madaki amaç, pirincin deniz suyundaki korozyonu için yüksek etkinli e sahip, sa l,kl, uygun inhibitör ve inhibitör deri imin belirlenmesidir.

2. ÖNCEK ÇALI MALAR

Nagiub vd (2001), 26000 Pirincin %3 NaCl çözeltisindeki korozyon davran, , EIS ve gürültü analizi ile çal, ,lm, t,r. Benzotriazol (BTA), glukonik asit (GASS) ve fosforik asit (PP) korozyon inhibitörü olarak kullan,lm, t,r. ki teknik aras,nda son derece uyumlu sonuçlar elde edilmi tir.



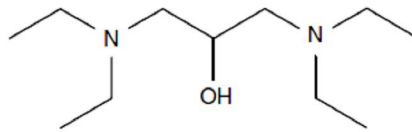
Ravichandran vd (2004), iki benzotriazol türevinin, N-[1-(benzotriazol-1-yl)metil]anilin (BTMA) ve 1-hidroksi metil benzotriazol (HBTA) princin nötral NaCl çözeltisindeki korozyon dayan,m, çal, ,lm, t,r. Bu amaçla kütle kayb,, elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve potansiyodinamik polarizasyon teknikleri kullan,lm, t,r. Polarizasyon ölçümleri iki bile i inde pirincin NaCl çözeltisindeki korozyon inhibisyonu için karma inhibitör olarak etki ettiklerini göstermi tir. Bile ikler hem anodik hem de katodik reaksiyonlar,n h,z,n, dü ürmekte ve aç,k devre potansiyelini pasif potansiyellere kayd,rılmaktad,r. Çözelti AAS ile analiz edilerek çözölen Zn miktar, belirlenmi tir. Pirinç yüzeyinde olu an filmin analizi FT-IR ile belirlenmi tir.



Solmaz vd (2005), rodanin \acute{o} n yumu ak çeli in 0,5 M HCl çözeltilisindeki korozyonuna inhibitör etkisini çal, m, lard,r. Bu amaçla de i ik elektrokimyasal testler uygulanm, t,r. Elde edilen sonuçlar, asidik ortamda rodanin öçelik yüzeyine tutunarak koruyucu bir film olu turmakta ve metalin bu ko ullardaki korozyon h,z,n, yava latmaktad,r..

Mamas vd (2005), 70/30 Pirincin 0,1 M NaCl çözeltilisindeki korozyonuna benzotriazolün (BTAH) inhibisyon etkisi polarizasyon ve çözeltili analizi yap,larak incelenmi tir. Polarizasyon ölçümleri potansiyele ba l, olarak BTAH \acute{o} n de i ik deri imlerde pirincin korozyonunu yava latt, ,n, göstermi tir. Polarizasyon e rilerinde iki potansiyel bölgesi olu turmu tur. Birinci bölgede ZnO film olu umuna ba lanm, t,r. Cu(I) BTA olu umu elektron transferi ile bu bölgede olu mu tur. kinci bölgede CuCl olu umu ile bak,r Cu(I) oksie ve Cu(II) hidroksite yükseltgendi i rapor edilmi tir. Bu oksit/hidroksit filmi üzerinde Cu(I) BTA film kompleksinin de olu tu u belirtilmi tir. Çözeltilinin analizi, pirincin inhibitör varl, ,ndaki çözünmemesinin yava lad, , tespit edilmi tir.

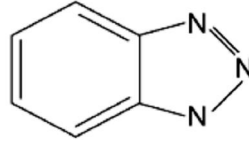
Gao vd (2007), uçucu bir korozyon inhibitörü olan 1,3-bis-dietilamino-propan-2-ol (DEAP) atmosferik suda pirincin korozyonuna inhibitör etkisi polarizasyon, elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve gravimetrik yöntemlerle açl, ,lm, t,r. DEAP varl, ,nda pirincin korozyon h,z, önemli ölçüde azalm, t,r. Polarizasyon ölçümleri DEAP \acute{o} n metal yüzeyindeki aktif merkezleri bloke ederek anodik inhibör etkisi yapt, ,n, göstermi tir. nhibitör deri imi ve dald,rma süresi artt,kça yük transfer direnci artm, t,r. Pirinç üzerine adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uydu u tespit edilmi tir.



Kosec vd (2007), benzotriazol (BTAH) içeren klorürlü ortamda bak,r, çinko ve bak,r-çinko (Cu-10Zn ve Cu-40Zn)yüzeylerinde koruyucu filmlerin olu umu incelenmi tir. Bu amaçla elektrokimyasal teknikler, AFM VE XPS teknikleri kullan,lm, t,r. Aç,k devre ko ullar,nda ve potansiyele ba l, olarak yüzeyde olu an ürünler ve elektrokimyasal reaksiyonlar incelenmi tir. Atmosfere aç,k ve nötrale yak,n 0,5 M NaCl çözeltilisine BTAH eklenmesi bu metallerin çözünmemesine etki etmektedir. nhibisyon etkisi ve Gibbs enerjisi aras,ndaki ili ki de incelenmi tir. Bak,r için iyi bir korozyon inhibitörü oldu u

bilinen BTAHın çinko ve bakır-çinko alaşımları için de iyi bir inhibitör olduğu gösterilmiştir. BTAH içeren ortamda alaşımların yüzeyinde oluşan filmin oksit ve Cu₂O ve ZnO oksitleri ve Cu(I)-BTA ile Zn(II)-BTA polimerik yapılarından oluştuğu tespit edilmiştir. Yüzeyde bakır-çinko oksit polimer filminin oluşumu metallerin klorürlü ortamdaki korozyonu için iyi bir bariyer oluşturduğunu belirlenmiştir.

Gerengi vd (2009), 118 Pirincinin deniz suyundaki korozyon davranışını ve benzotriazolün inhibitör etkisi yeni bir metot olan dinamik elektrokimyasal impedans spektroskopisi (DEIS) ile incelenmiştir. Bu yöntemde uygulanan elektriksel devre elemanlarına karşılık gelen elektrokimyasal ve korozyon parametrelerinin anlamlı olarak değerlendirilmesine olanak sağlamaktadır. Korozyon çözeltisine kısa süreli daldırılmalarda inhibisyon etkisini yeterli ölçüde belirlemek zor olduğundan 10 saatlik daldırma süresine kadar ölçümler alınmıştır. Elde edilen sonuçlar DEIS tekniğinin korozyon inhibisyon etkisini belirlemede yeni ve uygulanabilir faydalı bir teknik olduğunu göstermiştir.



Fan vd (2011), silan yapıları pirincin korozyonuna inhibisyon etkisini belirlemek için 3-merkaptopyltrimetoksilan (PropS-SH), dodesiltrimetoksilan (DTMS), 3-aminopropil(trimetoksi)silan (APS) ve kloropropil(trimetoksi)silan (CPTMS) kendi kendine biriken tek tabakalı SAM filmler çalışılmıştır. APS iyi bir korozyon inhibisyonu sağlayamazken, diğer SAM filmler hem anodik hem de katodik reaksiyonlara etki ederek pirincin 0,2 M NaCl çözeltisindeki korozyonunu yavaşlatmıştır. PropS-SH ve DTMS kimyasal olarak metal yüzeyinde tutunmaktadır. Adsorpsiyonlar, Langmuir adsorpsiyon izotermine uymaktadır.

Xavier vd (2012), Pirincin de i ik tiadiazol türevlerini içeren nötral deniz suyundaki elektrokimyasal davranışları, polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniği ile incelenmiştir. De i ik deri mlerde ölçümler yapılmış ve en uygun inhibitör deri mleri belirlenmiştir. Sıcaklığın inhibisyona etkisi 303 ile 343 K sıcaklık aralığında çalışılmıştır. Deneysel ölçümler inhibisyon etkisinin deri mle arttığını, sıcaklıkla

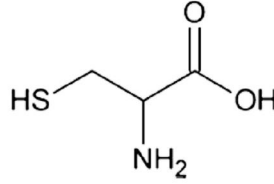
azald, ,n, göstermi tir. Kuantum kimyasal hesaplamalar yap,larak teorik inhibisyon etkileri ile molekül yap,lar, aras,ndaki ili ki irdelenmi tir. ICP-AES ölçümleri inhibitör varl, ,nda çinkonun seçimli olarak çözülmesinin yava lad, ,n, göstermi tir. nhibisyon etkinlikleri moleküllerin metal yüzeyine adsorplanmalar, ile aç,klanm, t,r. Moleküllerin çal, ,lan ko ullarda piriç yüzeyine adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uydu u belirlenmi tir. SEM, EDX ve FTIR ölçümleri ile yüzeyde olu an inhibitör filmleri incelenmi tir. Termodinamik parametreler adsorpsiyonun daha çok kimyasal oldu unu ve ve adsorpsiyonun ekzotermik oldu unu göstermi tir.

Xavier ve Nallaiyan (2012), Baz, piperidin türevlerinin nötral deniz suyundaki korozyonuna inhibitör etkileri çal, ,lm, t,r. Bu amaçla elektrokimyasal teknikler kullan,lm, t,r. Koroziif ortama piperidin türevlerinin ilavesi ile hem anodik hem de katodik reaksiyonlar,n h,zlar, yava lam, t,r. Korozyon h,z, deri imin artt,r,lmas, ile dü mü tür. Pirincin inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlardaki yüzey yap,s, SEM ile incelenmi tir. ICP-AES ölçümleri inhibitörlü ortamda çinkonun seçimli çözülmesinin yava lad, , belirlenmi tir.

Raj ve Rajendran (2013), baz, pridin türevleri sentezlenerek pirincin deniz suyundaki korozyonuna inhibitör etkileri polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi teknikleri ile incelenmi tir. Piridin türevlerinin koroziif ortamda bulunmas, hem anodik hem de katodik reaksiyonlar,n h,z,n, dü ürerek korozyon h,z,n, yava latmaktad,r. nhibisyon etkileri deri imleri ile artm, , s,cakl,k ile azalm, t,r. nhibitör etkileri ile molekül yap,lar, aras,ndaki ili ki teorik oralar hesaplanm, ve tart, ,lm, t,r. nhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlarda bekletilen metalin yüzey bile imi SEM ve EDX ile incelenmi tir. Yüksek inhibisyon etkileri inhibitör moleküllerinin piriç yüzeyine adsorpsiyonu ve aktif merkezleri bloke etmesi ile aç,klanm, t,r. SEM ve EDX ölçümleri metal yüzeyinde olu an filmin bak,r ve çinko oksit/klorürlerinin olu umunu yava latt, ,n, göstermi tir. ICP-AES analizleri inhibitörlerin çinkonun seçimli olarak çözünmesini önledi ini göstermi tir.

Radovanovi vd (2013), Cu37-Zn pirincin nötral ve zay,f baz,k sülfat çözeltilerindeki korozyonuna çevreci ve sa l,kl, bir bile ik olan sisteinin inhibisyon etkisi çal, ,lm, t,r. Bu amaçla polarizasyon, aç,k devre potansiyelinin zamanla de i imi ve

kronoamperometri gibi teknikler kullanılm, t.r. Polarizasyon ölçümleri sisteminin karma inhibitör oldu unu göstermi tir. Çal, şlan ko ullarda de i ik sistein deri mlerinde Cu⁺ iyonlar, ile sistein molekülleri etkile erek elektrot yüzeyinde koruyucu bir film olu turmu tur. Optik mikroskopla film olu umu do rulanm, t.r. Kronoamperometrik ölçümler metal yüzeyinde olu an filmin kararlı oldu unu göstermi tir. Sisteinin çal, şlan çözeltilerde pirinç yüzeyine adsorpsiyonu Langmuir izotermine uyumu tur.

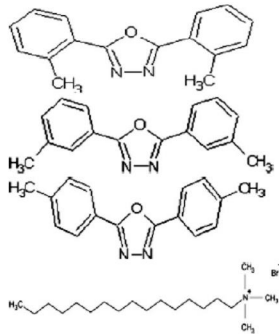


Ramde vd (2014), do al bir bile ik olan *Camellia sinensis* nin Cu65Zn35 pirincin korozyonuna inhibisyon etkisi 0,1 M Na₂SO₄ çözeltilinde pH 7 ve 4'te çal, şlm, t.r. Bu amaçla inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlarda polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi ölçümleri yap,lm, t.r. Metal yüzeyi SEM ile incelenmi tir. Elde edilen bulgular bile i in hem asidik hem de nötral ortamlarda metal yüzeyine adsorplanarak pirincin korozyonunu önemli ölçüde inhibe etti ini göstermi tir. nhibisyon etkisi 120 saat daldırma süresince takip edilmi ve daldırma süresinin artması ile arttı, , belirlenmi tir. nhibiötrsüz ortamda pH 7'de koyu renkli br oksit, ph 4'te lokalize korozyon meydana gelmi tir. nhibitör ilavesi ile her iki ürünün olu umu yava lat,lm, t.r.

Singh vd (2014), 1,3,5-tri-p-tolil-1,3,5-triazin 0,5 M HCl çözeltilinde pirincin korozyonuna inhibitör etkisi kütle kayb,, potansiyodinamik polarizasyon, lineer polarizasyon direnci ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi teknikleri ile incelenmi tir. Elde edilen bulgular optimum deri imde %76 inhibisyon sa land, şn, göstermi tir. Organik bile ik hem anodik hem de katodik reaksiyonlar, n h,z,n, yava latarak etki etmi tir. nhibisyon etkisi inhibör moleküllerinin pirinç yüzeyine s,k, bir ekilde tutunması ile aç,klanm, t.r. Bile i in metal yüzeyine adsorpsiyonu Frumkin izotermine uyumu tur.

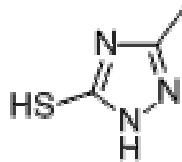
Rochdi vd (2014), 2,5-Bis(n-metilfenil)-1,3,4-oksidadzol (n=2, 3, 4) (n-MPOX) bile iklerinin pirincin sıtma ve so utma sitemlerindeki korozyonuna inhibitör etkileri potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi teknikleri ile

belirlenmi tir. Polarizasyon ölçümleri bile iklerin hem anodik hem katodik reaksiyonlar, n h,z,n, dü üreerek (karma inhibitör etkisi) korozyon h,z,n, yava latmakt,r. Çal, lan bile iklerin inhibisyon etkileri 3-MPOX>4-MPOX>2-MPOX s,ras,na göre etki etti i belirlenmi tir. Çal, ma kapsam,nda setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) ile 3-MPOX>4-MPOXın (bir korozyon ve biyokorozyona kar , etkileri ayr,ca çal, lm, t,r. CTAB ile di er bile iklerin bir arada kullan,lmas,n,n sinerjistik etki olu turarak oldukça yüksek inhibisyon sa lad, , belirlenmi tir. SEM ve EDX ölçümleri metal yüzeyinde çözünmeyen kararlı bir filmin olu tu u ve bu filmin korozyonu yava latt, , rapor edilmi tir.



2,5-Bis(2-methylphenyl)-1,3,4-oxadiazole	2-MPOX
2,5-Bis(3-methylphenyl)-1,3,4-oxadiazole	3-MPOX
2,5-Bis(4-methylphenyl)-1,3,4-oxadiazole	4-MPOX
Cetyltrimethylammonium bromide	CTAB

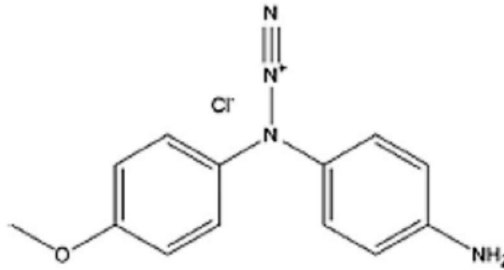
Damej vd (2015), metil-1,2,4-triazol-5-tion (MTS) 60C-Zn pirincin %3 NaCl çözeltisindeki korozyonu nu önlemek amac, ile inhibitör olarak test edilmi tir. Bu amaçla elektrokimyasal tekniklerden yararlan,lm, t,r. SEM ve EDX ile metal yüzeyinde olu an film analiz edilmi tir. Elde edilen bulgular MTS deri iminin artmas, ile inhibitör etkinli i artm, t,r. Polarizasyon ölçümleri MTSın karma inhibitör oldu u belirlenmi tir. EIS ölçümleri inhibitör deri iminin artmas, ile yük transfer direncinin de artt, , belirlenmi tir. SEM ölçümleri MTSın iyi bir inhibitör oldu u belirlenmi tir. Yüksek inhibisyon etkisi MTS moleküllerinin pirinç yüzeyinde koruyucu bir film olu turmas, ile aç,klanm, t,r.



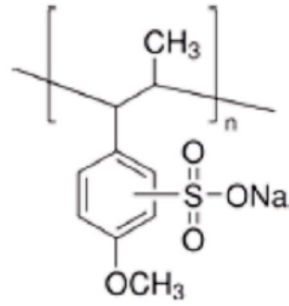
Yohai vd (2015), korozyon inhibitörü olarak fosfat iyonlar, ve biyosit olarak hipoklorit kar, ,m,n,n yapay içme suyunda pirincin elektrokimyasal davran, ,na etkisi çal, lm, t,r. ki bile i in etkile imi ve metal yüzeyinde film olu umu 2 ile 192 saat aras,ndaki dald,rma sürelerinde çal, lm, t,r. Ayr,ca 90 günlük dald,rma sürelerinin etkisi kütle

kayb, ile çal, ,lm, t,r. Olu an film Raman spektroskopisi ve XPS ile çal, ,lm, t,r. Biyositin bulundu u ortamda uzun süreli dald,rmalarda çinkonun lokal olarak seçimli çözüldü ü belirlenmi tir. nhibitörün bulundu u ortamda ise daha pozitif pitting potansiyeli gözlenmi tir. nhibiötrlü ortamda NaOCl bulunsa dahi lokalize korozyon olu mam, t,r. Kütle kayb, ölçümleri iki bile i in de bulundu u ko ullarda %90dan yüksek bir inhibisyon etkisinin elde edildi i belirlenmi tir. Ortamda NaOCl bulunmas, çinkonun yükseltgenmesini h,zland,rmakta ve $Zn_3(PO_4)_2$ tabakas, olu umunu artt,rarak daha s,k, bir yüzey filmi olu mas,n, sa lamaktad,r.

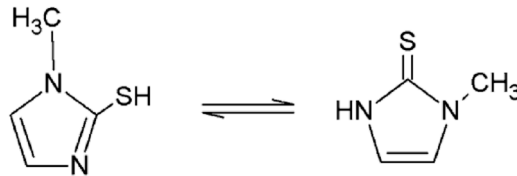
Keleş ve Akça (2015), Variamin Mavisi Bønin (VBB) Cu-35Zn ala ,m,n,n %3,5 NaCl çözeltisindeki korozyonuna inhibitör etkisi de i ik deri im ve s,cakl,klarda çal, ,lm, t,r. Bu amaçla elektrokimyasal teknikler kullan,lm, t,r. Pirinç yüzeyi ATR-FTIR ve SEM ile incelenmi tir. Deneysel sonuçlar VBB deri imi ve s,cakl, ,n artmas, inhibisyon etkisi artm, t,r. VBB karma inhibitör olarak etki etmi tir. Aktivasyon enerjisi ve standart serbest enerji kimyasal etkile imlerin daha az, fiziksel etkile imlerin daha çok etkili oldu unu göstermi tir. 120 saat dald,rmadan sonra dahi VBB metal üzerinde etkili olmu tur. Bile i in yüzeydeki varl, , ATR-FTIR ile tespit edilmi tir.



Fuchs-Godec (2016), anyonik elepolietanol sülfat,n (NaPAS) Cu40Zn ala ,m,n,n ya mur suyundaki (pH 5) korozyonuna inhibitör etkisi elektrokimyasal tekniklerle incelenmi tir. Bu amaçla potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi teknikleri kullan,lm, t,r. Metal yüzeyinde olu mu filmdeki inhibisyonu sa layan aktif baz, fonksiyonel gruplar ATR-FTIR ile belirlenmi tir. nhibitörsüz ortam ile k,yasland, ,nda çal, ,lan bütün inhibitör deri imlerinde korozyon ak,m, önemli ölçüde azalm, t,r. 0,01% ve daha yüksek deri imlerde NaPAS hem anodik hem de katodik ak,m,lar, dü ürecek karma inhibitör etkisi göstermi tir. NaPAS %40 ile %90 aras,nda de i en inhibisyon etkileri göstermi tir.

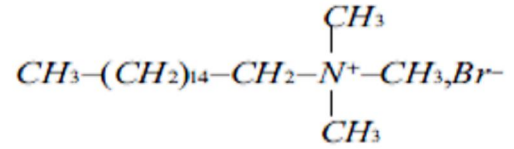
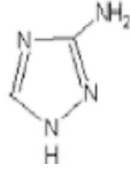
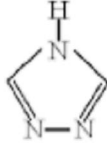


Radovanovic vd (2016), pirincin klorür içeren ve içermeyen zayıf alkali ortamdaki korozyonuna 2-merkaptto-1-metilimidazolün (2-MMI) inhibitör etkisi elektrokimyasal teknikler ve SEM-EDS analizleri ile çalışılmıştır. Elde edilen bulgular inhibisyon etkisinin inhibitörün derinliğine ve korozyon ortamdaki daldırma süresine bağlı olduğunu göstermiştir. SEM-EDS ölçümleri 2-MMI'nin inhibisyon mekanizmasının inhibitör moleküllerinin metal yüzeyindeki aktif merkezlere adsorbe olması ile gerçekleşmektedir. 2-MMI'nin sodyumtetraborat içerisinde pirincin metal yüzeyine adsorpsiyonunun Flory-Huggins izotermine, klorür içeren ortamda ise Langmuir izotermine uydu olarak belirlenmiştir. Açık devre potansiyeli çözelti bileşimine bağlı olarak değişmektedir. Klorürlü ortamda açık devre potansiyeli daha negatif kayma ve bu kayma 2-MMI moleküllerinin katodik bölgelere tutunmasına bağlıdır. Yüksek inhibisyon etkisi inhibitör moleküllerinin metal yüzeyine adsorpsiyonu ve koruyucu bir film oluşturması ile açıklanmaktadır. Inhibitörün metal yüzeyine adsorpsiyonunun molekül yapısındaki azot ve sülfür atomlarındaki ortaklaşma, elektron çiftleri ile metalin etkilemesi ile gerçekleştiği belirtilmiştir.



El Bakri vd (2016), pirincin sodyum sistemlerindeki korozyonuna triazol (TR), 3-amino-1,2,4-triazol (ATA) ve setiltrimetilamonyum bromürün (CTAB) inhibitör etkileri elektrokimyasal, SEM ve EDX teknikleri ile incelenmiştir. Polarizasyon ölçümleri bu bileşiklerin hem anodik hem de katodik reaksiyonları hızlandırarak karma inhibitör etkisi gösterdikleri belirlenmiştir. Inhibisyon etkileri molekül yapılarındaki azot

sayılarına bağlıdır. Çalışılan bileşikler içerisinde ATA en yüksek inhibisyon etkisi göstermiştir. CTAB ve TR türevleri arasındaki sinerjistik etkinin inhibisyona etkisi ayrıca çalışılmıştır. Bu bileşiklerin karışımının kullanıldığı, korozif ortamlarda daha geniş bir aralıkta pasiflik elde edilmiştir. Inhibisyon etkisi pH, daldırma süresi ve sıcaklıkla artmasıyla artmıştır.



3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

Kimyasallar: NaCl, HNO₃, rodanin

Rodanin (Rh): Bakır yüzeyine inhibitör filmi oluşturulmada deiyonik çözücülerde ve deri imlerde çözeltileri hazırlanarak kullanılm, t,r.

Etanol (teknik): Cam malzemelerin ve elektrotların temizlenmesinde kullanılm, t,r.

Aseton (Teknik): Cam malzemelerin temizlenmesinde kullanılm, t,r.

NaCl: Korozyon test çözeltisinin (% 3,5'lik NaCl) hazırlanmasında kullanılm, t,r. Hazırlanan deniz suyunu temsilen pirincin korozyon dayanımın, test etmek için korozif ortam olarak kullanılm, t,r.

HNO₃: Pt elektrotun kimyasal olarak temizlenmesinde 1:1(v/v) HNO₃:H₂O seyreltilmiş çözelti kullanılm, t,r.

H₂SO₄: Pt elektrotun elektrokimyasal olarak temizlendiğinin kontrol edilmesinde kullanılm, t,r.

Poliester: P elektrotların ölçüm yapılmayan kısımlarının kapatılmasında kullanılm, t,r.

Distile Su: Korozyon test çözeltisinin hazırlanmasında, elektrot ve diğer malzemelerin temizlenmesinde kullanılm, t,r.

Ultra Saf Su: Referans elektrotun iç çözeltisinin (3 M KCl) hazırlanmasında ve inhibitör çözeltisi hazırlanmasında çözücü olarak kullanılm, t,r.

Pirinç Elektrot (P): çalınma elektrotu olarak kullanılm, t,r.

Gümü /Gümü Klorür Elektrot (Ag/AgCl, 3 M KCl): Elektrokimyasal ölçümlerde referans elektrot olarak kullanılm, t,r.

Platin Elektrot: 10mmx10mmx0,1mm boyutlarında platin levha karışık elektrot olarak kullanılm, t,r. Toplam yüzey alan, 2 cm²dir. Platin levhanın sadece dış tarafında kalacak şekilde bant, kablosu poliester ile kaplanm, t,r.

Azot Tüpü ve Gaz,: P elektrotların yüzeylerinin kurutulmasında kullanılm, t,r.

Su banyosu (Nüve): Çözeltilerin sıcaklıklarının ayarlanmasında kullanılm, t,r.

Distile/Ultra su Cihaz, (GFL 2004/Human Power I): Destile/Ultra saf su üretmek
amac, ile kullan,lm, lard,r.

Etüv (Nüve): Çal, ma elektrotlar,n,n kurutulmas,nda kullan,lm, t,r.

Desikatör: Elektrotlar,n muhafaza edilmesi için kullan,lm, t,r.

Mekanik Parlat,c, (Imro Propol-VTD): Elektrotlar,n yüzeylerinin parlat,lmas,nda
kullan,lm, t,r.

Elektrokimyasal Cam Hücre: Elektrokimyasal ölçümlerde kullan,lm, t,r.

Ultrasonik Banyo (Elma S60H Elmasonic): P elektrotlar parlat,ld,ktan sonra
yüzeyindeki z,mpara ve metal parçac,klar,n uzakla t,r,lmas, ve temizlenmesi için
kullan,lm, t,r.

Potansiyostat-Galvanostat (CHI 660D ve CHI 6096E): Elektrokimyasal ölçümlerde
kullan,lm, t,r.

Taramal, Elektron Mikroskobu (SEM) (JEOL 6510): Elektrotlar,n yüzeylerinin
incelenmesinde kullan,lm, t,r.

Enerji Da ,l,ml, X-I n, Spektroskopisi (EDX) (JEOL 6510): Korozif ortam ile
muamele edilmi P elektrotlar,n yüzeylerinin elementel analizlerinde kullan,lm, t,r.

Atomik Kuvvet Mikroskopu (Nanoteknoloji Park System XE-100): Elektrotlar,n
yüzey yap,lar,n,n ve porozitelerinin incelenmesinde kullan,lm, t,r.

Temas Aç,s, Ölçüm Cihaz, (Biolin Scientific, Theta Lite): Bak,r yüzeyinin
hidrofobik/hidrofilik özelliklerinin belirlenmesinde kullan,lm, t,r.

D.C. Do ru Ak,m Kayna , (GW INSTEK): Platin elektrotlar,n yüzeylerinin
elektrokimyasal olarak temizlenmesinde kullan,lm, t,r.

Metal Testere: P elektrotlar,n kesilmesi için kullan,lm, t,r.

Analitik Terazı (Denver Instrument S1-234): Kimyasallar,n tart,lmas,nda
kullan,lm, t,r.

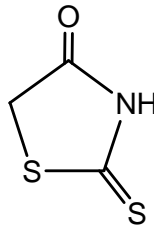
Z,mpara Ka ,tlar, (De i ik gritlerde): P elektrotlar,n yüzeylerinin parlat,lmas,nda
kullan,lm, t,r.

3.2. Metod

3.2.1. Çözeltilerin Haz,rlanmas,

Korozyon deneyleri %3,5 NaCl ve de i ik deri imlerde (10,0; 5,0; 1,0, 0,5; 0,1 mM)
rodanın içeren %3,5 NaCl çözeltilerinde gerçekleştirilmi tir. Test çözeltileri, yüksek

saf,ktaki Rhønin uygun miktar,n,n tart,larak (Merck) destile suda çözümlmesi ile haz,rlanm, t,r. Bu amaçla öncelikle 10,0 Mm Rh stok çözeltilisi haz,rlanm, , di er deri imler stok çözeltilerin destile su ile seyreltilmesi ile haz,rlanm, t,r. Ölçümler esnas,nda çözeltilerin s,cakl, , termostat ile sabit tutulmu tur. Kullan,lan inhibitörün kimyasal yap,s, ekil 1øde verilmi tir.



ekil 3.1. Rhønin kimyasal yap,s,

3.2.2. Çal, ma Elektrotlar,n,n Haz,rlanmas,

Çal, ma elektrotlar,, çap, 8 mm olan P çubuklar yakla ,k 5 cm uzunlu unda metal testere ile kesilmi , bir ucu delinerek elektrik iletimini sa lamak için bak,r bir tel geçirilmi ve sadece test çözeltilisi ile temas eden delinmemi di er ucu aç,kta kalacak ekilde di er bütün yüzeyleri polyester ile kaplanm, t,r. Çözelti ile temas eden aç,k ucunun toplam yüzey alan, 0,5 cm²ødir. Elektrokimyasal ölçümlerden önce elektrot yüzeyi z,mpara ka ,tlar, kullan,larak (320-1200) mekanik parlatma cihaz, ile parlat,lm, t,r. Parlatmadan sonra elektrotlar,n parlak yüzeyi saf su ve arkas,ndan mutlak etanol ile y,kanm, ve ultrasonik banyoda mutlak etanol içerisinde bekletilmi tir. Bu ekilde parlatma esnas,nda yüzeyde kalm, metal tozlar,n uzakla mas, sa lanm, t,r. Banyodan ç,kar,lan elektrotlar bir kez daha etanol ve saf su ile y,kanm, , kurutulmu ve zaman kaybetmeden çal, ma çözeltilerine dald,r,lm, t,r.

3.2.3. Elektrokimyasal Ölçümler

Bütün korozyon deneyleri elektrokimyasal olarak 3 elektrot tekni i ile yap,lm, t,r. Bu amaçla P elektrotlar çal, ma elektrotu, Pt kar , elektrot ve Ag/AgCl, 3M KCl referans elektrot olarak kullan,lm, t,r. Ölçümler bilgisayar kontrollü CHI 660D Galvanostat/Potansiyostat cihaz, ile yap,lm, t,r. Ölçümler atmosfere aç,k ko ullarda yap,lm, ve çözelti s,cakl, , yakla ,k 298 Køde sabit tutulmu tur. P elektrotun

inhibitörsüz ve inhibitörlü ortamlardaki korozyon davranışını zamanla değişimi atmosfere açık koşullarda ve oda sıcaklığında yapılmıştır.

Çalışma elektrotlar, çalışma test çözeltilerine daldırılmış ve açık devre potansiyelinin zamanla değişimi ($E_{ocp}-t$) grafiksel olarak kaydedilmiştir. Elde edilen değerlerden korozyonun başlaması ve ilerlemesi mekanizmaları, ayrıca filmin anodik veya katodik reaksiyonlardan hangilerini nasıl etkilediği hakkında bilgi edinilmeye çalışılmıştır.

Açık devre potansiyeli dengeye geldikten sonra elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri 100 kHz ile 0.04 Hz frekans aralığında 5 mV genlik uygulanarak yapılmıştır.

Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri (PPE) açık devre potansiyeline göre daha katodik potansiyellerden başlanarak 1 mV s^{-1} tarama hızıyla potansiyodinamik elde edilmiştir. Elde edilen verilerden bazı kinetik parametreler hesaplanmıştır.

Lineer polarizasyon direnci (LPR) belirleme ölçümleri açık devre potansiyelinden 10 mV katodik potansiyelden başlayarak açık devre potansiyeline göre +10 mV anodik potansiyele kadar potansiyodinamik olarak yapılmıştır. Bu ölçümlerde tarama hızı 1 mV s^{-1} dir. Grafiksel olarak elde edilen akım-potansiyel eğrilerinin eminden polarizasyon dirençleri hesaplanmıştır.

P yüzeyinde oluşmuş inhibitör filminin kararlılığı, kronoamperometri ile belirlenmiştir. Bu amaçla, P elektrotun açık devre potansiyeli dengeye geldikten sonra (1 saat) %3,5 NaCl çözeltisinde PPE eğrilerinden belirlenen potansiyeller belirli bir süre elektrota uygulanmış ve akımın zamanla değişimi takip edilmiştir. Aynı eğriler inhibitör içermeyen ortamda da elde edilmiş ve P elektrotların eğrileri kaydedilerek Rh filmin özellikleri hakkında bilgi edinilmeye çalışılmıştır.

Inhibisyon mekanizmasının belirlenmesi amacıyla elektrotun yüzey yükü EIS tekniği ile belirlenmiştir. Bunun için EIS tekniği kullanılarak belirli potansiyellerde belirli genlikte R_p değerleri elde edilmiş ve uygulanan potansiyele karşı grafiği geçirilerek sınırlı yük

potansiyelleri belirlenmi tir. Belirlenen s,f,r yük potansiyeli aç,k devre potansiyeli ile k,yaslanarak yüzey a ,r, yükü belirlenmi tir.

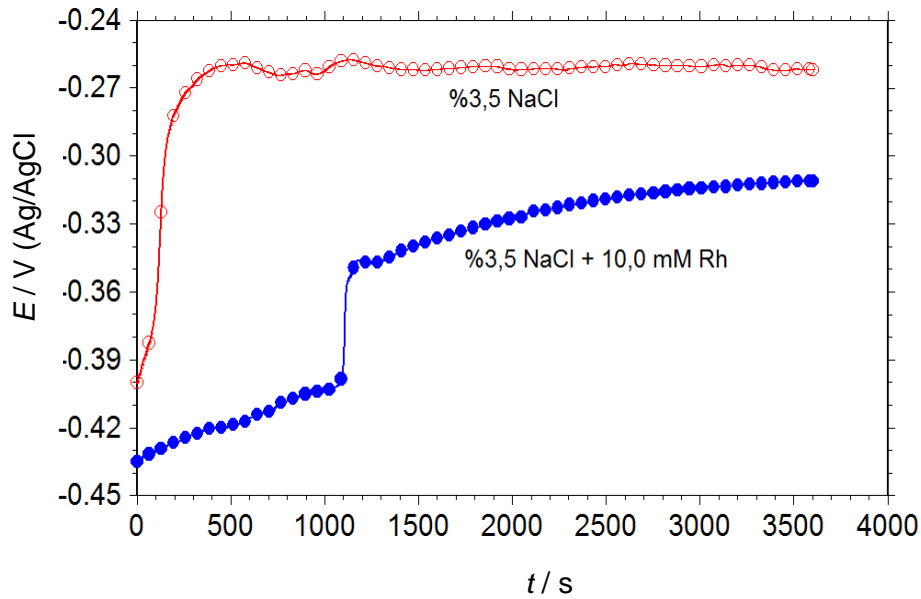
3.2.4. Elektrot Yüzeylerinin Karakterizasyonu

P elektrotlar belirli bir süre inhibitörlü ve inhibitörsüz asit çözeltilerinde bekletildikten sonra yüzeylerinin yap,s, SEM ve AFM ile incelenmi tir. Metalin yüzey bile imi SEM cihaz, ile kombine EDX cihaz, ile belirlenmi tir. Ayr,ca inhibitör moleküllerinin yap,s,nda bulunan ve adsorpsiyon aktif merkezleri olduklar, bilinen baz, atomlar,n metal yüzeyindeki da ,l,mlar, EDX-haritalama yöntemi ile incelenmi tir. Elde edilen verilerden inhibitör filminin yüzeydeki da ,l,m, hakk,nda bilgi edinilmi tir.

4. BULGULAR VE TARTI MA

4.1. Aç,k Devre Potansiyelinin Zamanla De i imi

Aç,k devre potansiyelinin zamanla de i imi (E_{ocp-t}) organik inhibitör moleküllerinin metal yüzeyine adsorpsiyonu, film olu umu, filmin metal yüzeyindeki kararlı, ,, korozyonun ba lamas,, ilerlemesi veya mekanizmas, hakk,nda önemli bilgiler verebilmektedir. Bununla birlikte elektrokimyasal ölçümlerin özellikle EIS ölçümlerinin sa lıkl, ve güvenilir olabilmesi için öncelikle aç,k devre potansiyelinin dengeye gelmi olmas, gerekmektedir. Aksi taktirde yüzeyde adsorpsiyon/desorpsiyon dengesinin kurulmamas, veya korozyona u rayan yüzeydeki aktif çözünmekten dolayı, potansiyel de i imleri önemli olabilir ve elde edilecek sonuçlar güvenilir olamayabilir. Bu amaçla P elektrotun deniz suyunu temsilen %3,5 NaCl ve Rh içeren ortamlarda aç,k devre potansiyeli zamanla takip edilmi ve elde edilen veriler ekil 4.1øde grafi e geçirilmi tir.



ekil 4.1. P elektrotun inhibitör içermeyen () ve 10,0 mM Rh içeren () %3,5 NaCl çözeltilerinde elde edilen E_{ocp-t} e rileri

Açık devre koşullarında yüzeyde oluşacak filmin yapısı, metalin yüzey bileşimine ve ortamda inhibitörün bulunup bulunmadığına bağlıdır. Atmosfere açık koşullarda klorürlü çözeltilerde oksijenin bulunması, oksijen indirgenmesinden dolayı, katodik reaksiyonu hızlandırır. Açık devre koşullarında (potansiyel uygulanmamış durumda) oksijen içeren nötrallik koşullarda katodik oksijen indirgenmesi aşağıdaki reaksiyona göre gerçekleşir (Fan vd, 2011):



Oksijen indirgenmesi anodik bölgelerde metalin çözünmesine neden olur. Cu^+ iyonları, $\text{Cu}(\text{OH})_{\text{ads}}$ veya Cu_2O şeklinde bulunabilir (Gao vd, 2007) Açık devre koşullarında ve daha sonra anodik polarizasyon sırasında gerçekleşmesi muhtemel anodik reaksiyonları aşağıda toplu bir şekilde verilmiştir.



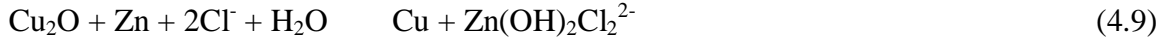
Oluşan CuCl_2^- , bu şekilde çözeltilere geçebilir veya Cu^{2+} iyonları şeklinde çözülerek çözeltilere geçer.



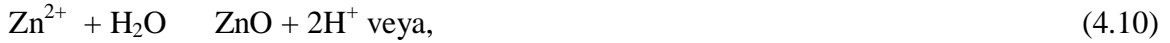
Klorür iyonları, $\text{Cu}(\text{OH})_{\text{ads}}$ filmi üzerine adsorplanarak aşağıdaki adsorplanmış kompleks oluşturabilir (Gao vd, 2007):



Bazı çalınmalarda anodik polarizasyon sırasında Cu_2O nun bir kısmının Zn ile indirgenebileceği de rapor edilmiştir (Kosec vd, 2007);



Katodik polarizasyon sırasında da daldırma sırasında yüzeyde kendi kendine oluşan oksidin bir kısmı indirgenir.



Katodik polarizasyon sırasında daldırma sırasında kendi kendine oluşan oksidin bir kısmı indirgenir.

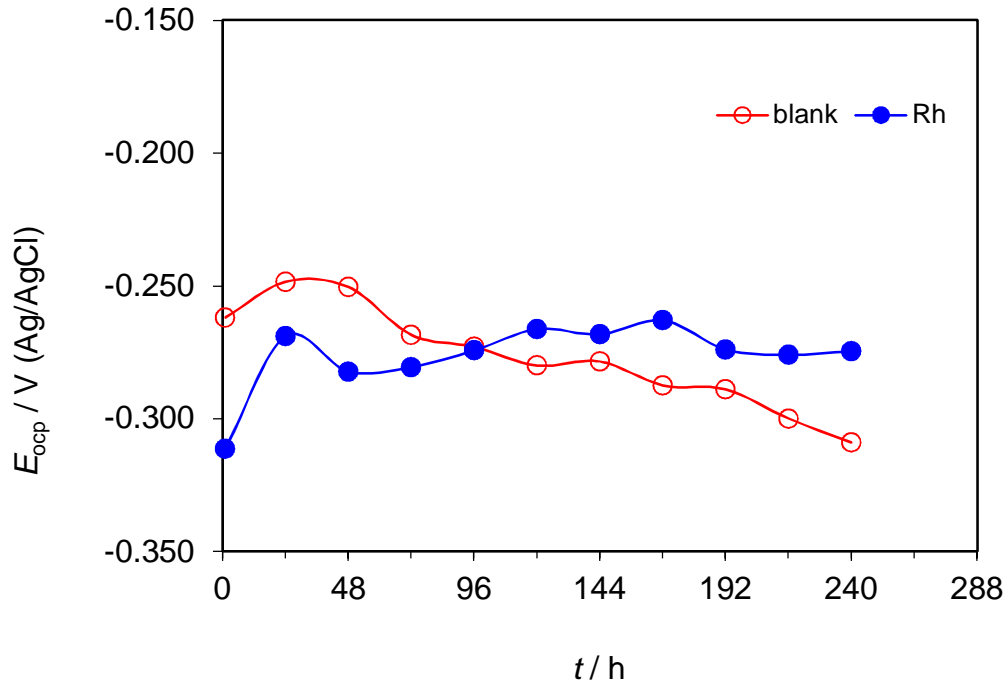
Elde edilen eğriler incelendiğinde inhibitör içermeyen korozif ortamda P elektrotun E_{ocp} değeri $-0,400$ V'tan başlar ve çok hızlı bir şekilde daha pozitif potansiyellere doğru kayar. Bu hızlı değişim P yüzeyindeki elektrot (4.3, 4.4) ve (4.10, 4.11)2e göre metal yüzeyinde daha bakır ve çinko oksitlerinin oluşmasından kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte, Zn Cu'dan daha aktif bir metal olduğundan Zn seçimli olarak çözülebilmektedir (dezincification). Yüzeydeki Zn metalinin çözülerek uzaklaşması ile yüzey daha çok daha pozitif potansiyele sahip Cu ile zenginleşebilmekte ve karma açık devre potansiyeli daha pozitif potansiyellere kayabilmektedir. Yaklaşık 500 s sonra elektrot potansiyeli hemen hemen dengeye gelmiştir. Zamanla gözlenen küçük potansiyel salınmaları, Cl^- iyonlarının yüzeyde korozyon ürünlerinin veya kararlı bir oksit/hidroksit filmi oluşumunu engellemesinden kaynaklanabilir. 3600 s sonunda potansiyel hemen hemen sabit kalmıştır. Ortama inhibitör ilavesi, açık devre potansiyelini daha pozitif potansiyellere kaydırır. Bu sonuç, inhibitörün metal yüzeyinde pasif ve koruyucu bir film oluştuğunu göstermiştir. Inhibitörlü ortamında açık devre potansiyelinin zamanla fazla değişim göstermemesi yüzeyde oluşan filmin kararlı olduğunu göstermektedir. Ortama 10,0

mM Rh ilavesi ile ba lang,ç karma E_{ocp} de eri -0,435 Vøa kaym, t,r. nhibitör içeren korozif ortam ile ilk temas ile birlikte E_{ocp} de eri inhibitörsüz ortama benzer ekilde daha anodik potansiyellere kaymakla birlikte de i im inhibitörsüz ortama k,yasla daha yava t,r. Bu davran, , Rh moleküllerinin Zn ve Cu metalinin çözünmesini de yava latt, ,n, göstermektedir. 1100 s sonras,nda çok keskin bir anodik potansiyele kayma olu maktad,r. Bu keskin de i im, yüzeydeki Zn-Rh kompleksinin yüzeyden atmas, ile aç,klanabilir. nhibitörlü ortamda E_{ocp} de eri yakla ,k olarak -0.260 V dolay,nda dengeye gelmektedir. Bu dald,rma süresi sonunda inhibitörlü ortamdaki E_{ocp} de erinin daha negatif olmas, inhibitörün daha çok katodik mekanizmaya daha fazla etki etti ini ve/veya daha aktif Zn metalinin daha az çözünmesi ile aç,klanabilir. Saf halde daha negatif potansiyele sahip oldu undan yüzeyde Zn miktar,n,n daha fazla olmas, elektrotun karma E_{ocp} de erinin daha negatif olmas,na neden olur.

Yukar,da da bahsedildi i gibi daha sa l,kl, ve güvenilir elektrokimyasal verilerin elde edilebilmesi için aç,k devre potansiyelinin dengeye gelmesinden sonra ölçümlerin al,nmas, son derece önemlidir. ekil 4.1ø göre inhibitör içermeyen ve içeren NaCl çözeltilerinde 1 saat sonunda E_{ocp} de eri dengeye gelmi tir. Dolay,s, ile ölçümler bu dald,rma süresinden sonra al,nmaya ba lanm, t,r.

nhibitör moleküllerinin metal yüzeyine adsorpsiyon h,zlar, yava ya da h,zl, olabilmekte olup zamana önemli ölçüde ba l,d,r. Filmin korozyon inhibisyon etkisi de zamana ba l, olarak olumlu ya da olumsuz bir ekilde de i ebilmektedir. Pratik uygulamalar aç,s,ndan da inhibitörün etkisinin zamanla korunmas, son derece önemlidir. Bu nedenle 240 saatlik (10 gün) korozyon testleri yap,lm, t,r. Uzun süreli dald,rma testlerinde öncelikle elektrotun inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlardaki E_{ocp} de erinin zamanla de i imi belirlenmi ve ekil 4.2øde grafiksel olarak verilmi tir. ekil 4.1øden farklı olarak elektrotun çözelti ile temas,n,n ilk sürelerine göre E_{ocp} de eri keskin de i imler göstermemi tir. nhibitörsüz ortamda ilk 24 saate kadar daha pozitif potansiyele kayan E_{ocp} de eri daha sonra yava bir ekilde katodik potansiyellere kaym, t,r. Bu de i im elektrot yüzeyinde korozyon mekanizmas,n,n biraz daha katodik kontrollü olabilece i veya klorür iyonlar,n,n yukar,daki reaksiyonlarda gösterildi i gibi oksit filmlerini çözümeti ve etkili olmas, ile aç,klanabilir. Ortama inhibitör ilave edildi inde ise E_{ocp} de eri 24 saate kadar h,zl, bir ekilde daha pozitif kayd,ktan sonra küçük hareketlilikler

olsa da hemen hemen sabit kalm, t,r (Küçük de i imler, deneyler oda ko ullar,nda yap,ld, ,ndan günlük s,cakl,k de i imlerinden de kaynaklanabilmektedir). E_{ocp} de erinin hemen hemen sabit kalmas, yüzeyde olu an Rh filminin son derece kararlı oldu unu göstermektedir.

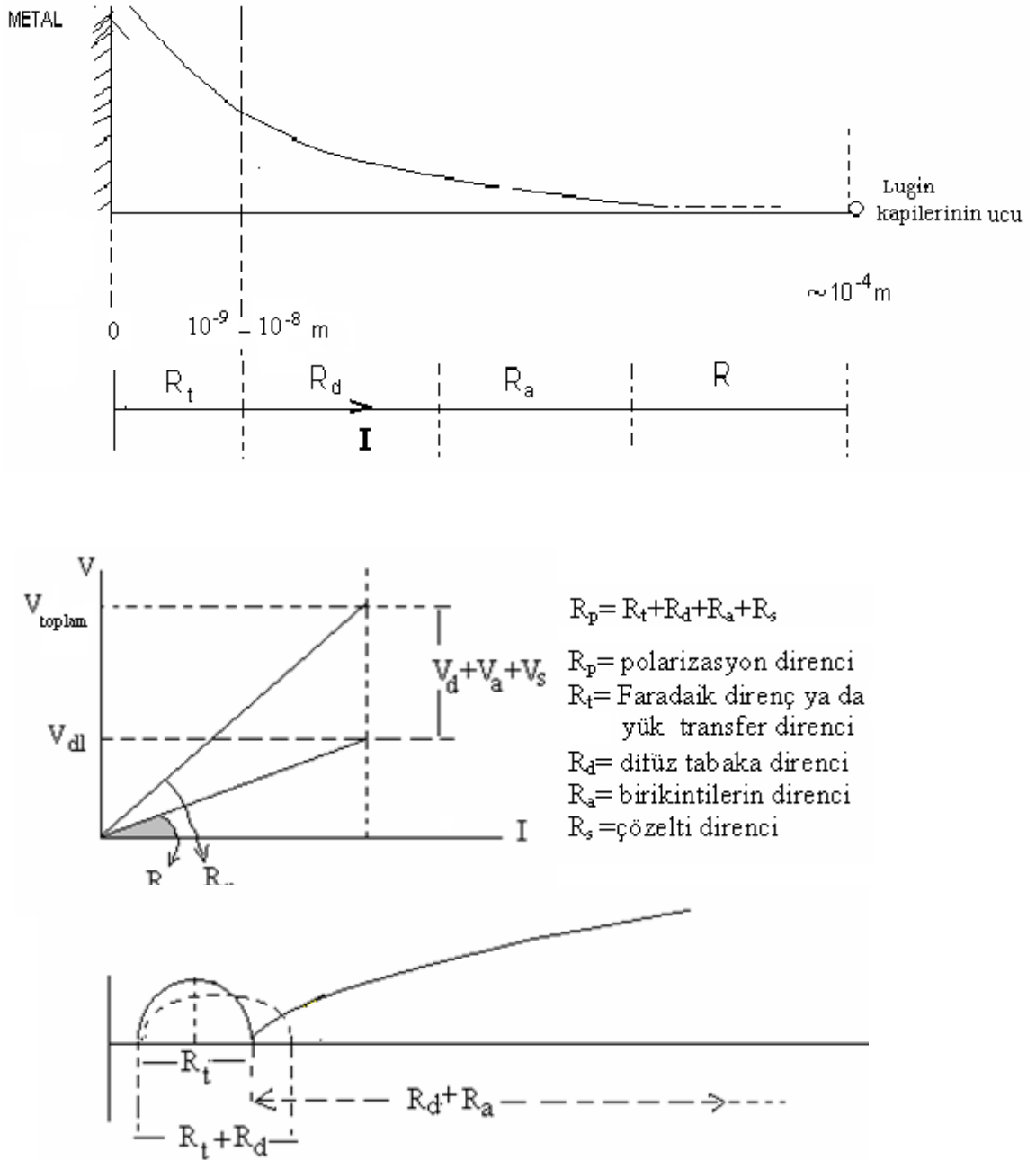


ekil 4.2. P elektrotun inhibitör içermeyen () ve 10,0 mM Rh içeren () %3,5 NaCl çözeltilerinde uzun süreli dald,rmalarda aç,k devre potansiyelinin zamanla de i imi

4.2. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekni i, metal yüzeylerinin incelenmesinde özellikle korozyon çal, malar,nda son yıllarda oldukça yaygın kullanılmaktadır. Bu teknikte metale küçük genlikli alternatif ak,m (veya potansiyel) uygulanmakta ve metalin davran, lar, incelenmektedir. Doğrusal ak,m (veya potansiyel) uygulanmad, ,ndan yüzey polarize olmamakta ve bozulmamaktadır. Bu durum son derece avantajlar sağlamaktadır. EIS yönteminde, çal, ma elektrotuna uygulanan küçük genlikli A.C. ak,m veya potansiyel metal/çözelti ara yüzeyinin yap,s,n, önemli ölçüde de i tirmedinden özellikle zamanla periyodik olarak yapılacak ölçümlerde son derece avantaj sağlamakta ve daha güvenilir sonuçlar vermektedir. EIS yönteminde, metal/çözelti ara yüzeyinde olu an bütün dirençlerin toplam, olan polarizasyon direnci hesaplanabilmektedir. Yöntemle ayrıca metal yüzeyindeki kaplamalar, veya filmlerin dirençleri ve korozif

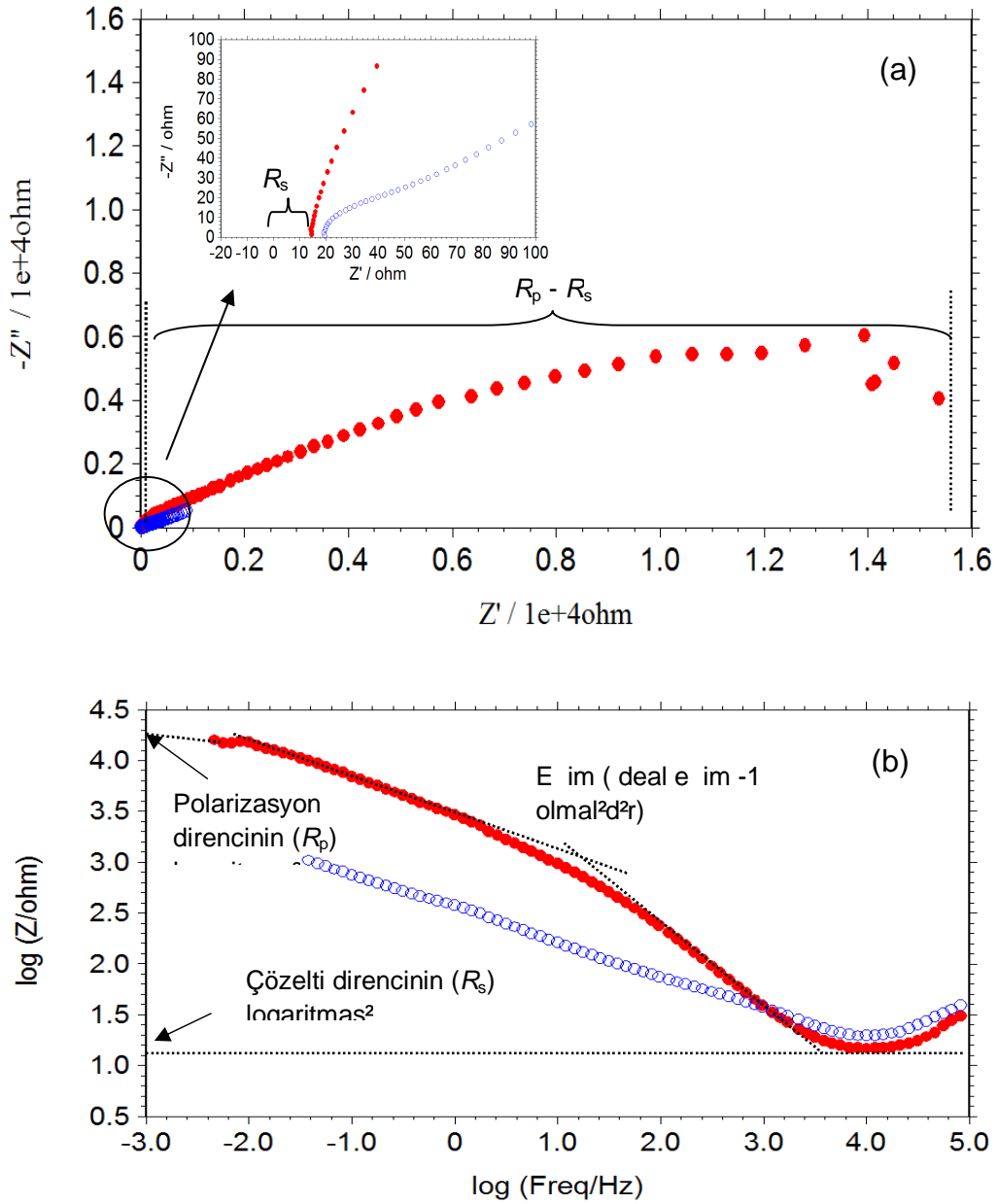
iyonların difüzyonuna karşı, gösterilen difüzyon direnci ile ilgili detaylı bilgiler edinilebilmektedir. Bu tez çalışmasında, EIS sonuçları, Erbil tarafından ileri sürülen yarım-elips modeli ile açıklanmıştır (Erbil 1987; 1988; 2002).



ekil 4.3. Erbil tarafından önerilen impedans elemanlarının matematik yaklaşımı, (Erbil 2002)

Metal /çözelti ara yüzeyi Erbil tarafından ekil 4.3'te matematik olarak verildiği gibi tasarlanmıştır (Erbil 2002). Metal/çözelti ara yüzeyi ile çift tabaka bölgesinin sınırları, (OHP) metalin yüzeyinden yaklaşık $10^{-9} - 10^{-8} \text{ m}$ uzaklıktadır. Metal çözelti arasında

elektron al, veri i bu bölgede gerçekleşmektedir. Yüzeyde birikinti olan sistemlerde OHP ve difüz tabaka birbirinden ayrılmamakta ve bir yarı elips olmaktadır. Burada ölçülen direnç yük transfer direnci ve OHP ile Lugün kapileri (çözelti direncini minimize etmek amacıyla referans elektrot genellikle Lugün kapileri içerisine koyulur) arasında oluşan difüz tabaka direncini içine alan polarizasyon direnci olarak verilebilir. Yani toplam direnç, yük transfer direnci ve difüz tabaka direncinin toplamına karşılık gelen polarizasyon direncine eşittir ($R_p = R_t + R_d$).



ekil. 4.4. P elektrotun inhibitör içermeyen () ve 0,1 mM Rh içeren () %3,5 NaCl çözeltilerinde 1 saat daldırılmadan sonra elde edilen Nyquist (a) ve Bode ($\log f$ - $\log Z$) (b) eğrileri

P elektrotun inhibitör içermeyen ve 0,1 mM Rh içeren %3,5 NaCl çözeltilerinde 25°C'de elde edilen Nyquist ve Bode ($\log(\omega)$ - $\log(Z)$) diyagramları, ekil 4.4'te verilmiştir. Burada R_s çözeltilerin direnci, R_p polarizasyon direncidir. Inhibitörsüz ortamda elde edilen eğri incelendiğinde yüksek frekans bölgesinde yaklaşık 50 Ω dirence sahip küçük bir kapasitif lup, düşük frekans bölgesinde ise yaklaşık 30° açılı, doğrusal bir eğri olmaktadır. Yüksek frekans bölgesinde gözlenen kapasitif lup yük transfer direnci (R_{ct}) ve difüzyon tabaka direncine (R_d) karşılık gelmektedir. Düşük frekans bölgesindeki belirli bir açılıya sahip doğrusal kısım ise Warburg impedansına karşılık gelmekte olup bu ortamda korozyon reaksiyonunun difüzyon kontrollü gerçekleştiğini göstermektedir. Bu davranış, metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan korozyon ürünlerinin yüzeyi kısmen kapattığı ve korozif iyonların/moleküllerin veya oluşan ürünlerin yüzeydeki difüzyonunu zorlaştırarak, göstermektedir. Bu filmin altında ise metal belirli bir hızda çözünmeye devam etmektedir. Ortama inhibitör ilave edildiğinde ise metalin elektrokimyasal davranış, önemli ölçüde değişmektedir. Biri yüksek ve orta frekans bölgesinde diğeri ise düşük frekans bölgesinde olmak üzere birbiriyle çakışan ve başlıca iki kapasitif lup (yarım daire) olmaktadır. İkinci kapasitif lup Bode eğrilerinde ($\log f$ - $\log Z$) daha açık bir şekilde gözlenebilmektedir. Yüksek ve orta frekans bölgelerinde gözlenen birinci kapasitif lup yük transfer direnci (R_{ct}) ve difüzyon tabaka direncine (R_d), düşük frekans bölgesindeki ikinci lup ise metal yüzeyinde oluşan inhibitör filmi (R_f), korozyon ürünlerinin yüzeyde oluşturdıkları, metal oksit/hidroksit filmleri ve diğer birikintilerin dirençleri (R_a) toplamına karşılık gelmektedir. Inhibitörsüz ortamlarla karşılaştırıldığında düşük frekans bölgesinde doğrusal bir eğrinin oluşması, reaksiyonun daha çok kinetik kontrollü olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla, Rh molekülleri yüzeyde sıkı bir film oluşturularak metalin çözünmesini yavaşlatmaktadır. Bununla birlikte inhibitör filminin kapatamadığı bölgelerde yavaşta olsa korozyon devam etmektedir.

Ekil 4.4'te verilen Nyquist eğrisinin çapı, başlangıç ve bitiş uçlarındaki x eksenine ekstrapolasyonu ile x eksenini kestiği noktalar arasındaki fark polarizasyon direncine (R_p) karşılık gelmektedir. Eğrinin çapı, yani R_p 'ne kadar yüksekse metalin korozyona karşı direnci de o kadar yüksektir. Dolayısıyla, ekil 4.4'te inhibitörsüz ve inhibitörlü ortamlardaki eğriler karşılaştırıldığında ortama 0,1 mM Rh ilavesinin metalin korozyon direncini yaklaşık 10 kat arttırdığı görülmektedir. Düşük derinimlerde dahi direncin yaklaşık %90 artması, ekonomik açıdan da son derece avantajlar sağlayacaktır. Korozyon

direncindeki önemli art, moleküllerin metal yüzeyinde adsorplandı, n,, koruyucu bir inhibitör filmi oldu ve metal yüzeyinde korozif çözelti ile temas eden aktif merkezlerin sayısı, azaltarak korozyon hızını, düşürdü ü nü göstermektedir. inhibitör moleküllerinin yüzeyde adsorplanması, ve daha büyük bir kaplama sağlanmasında, ya da metal/çözelti ara yüzeyinde çift tabakanın kalınlığı, artırılması, ile inhibisyon etkinliği artmaktadır (John vd 2012; Moradi vd 2013). Suyu göre daha geniş Rh moleküllerinin metal yüzeyine adsorpsiyonu organik moleküllerin daha önceden adsorplanması, su molekülleri ile yer değiştirilmesi ile gerçekleştirilmektedir. Bu da kapasitans, düşürmekte, çift tabaka kalınlığı, artırılmaktadır. Çift tabaka kapasitans, ile film kalınlığı, Helmholtz modeline göre aşağıda verilmiştir (Li vd 2012; Farag ve Hegazi 2013);

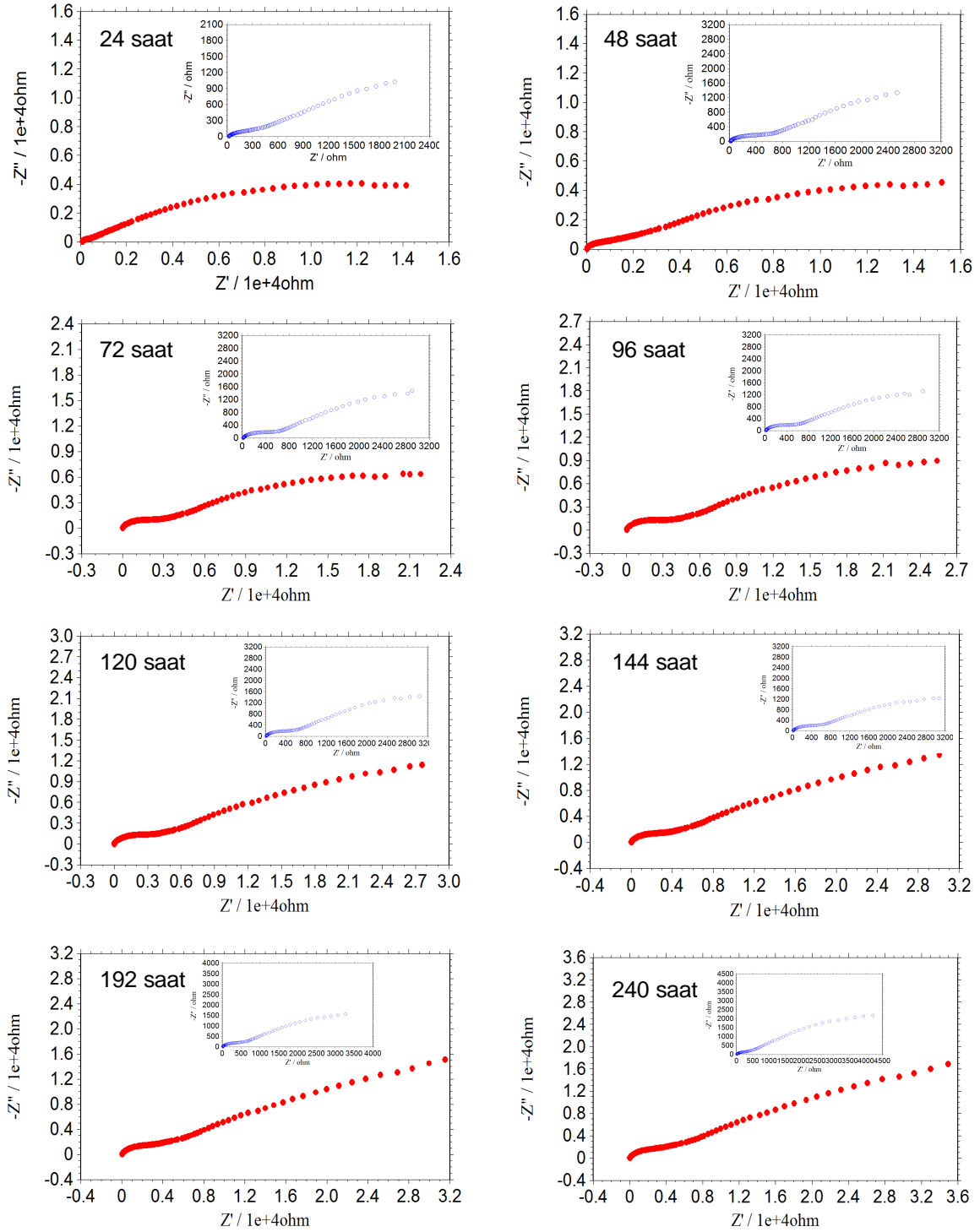
$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{d} \quad (4.14)$$

Bu eşitlikte d çift tabakadaki filmin kalınlığı, ϵ_0 ve ϵ_r ile vakum ve ortamın dielektrik sabitleri, S yüzey alanıdır.

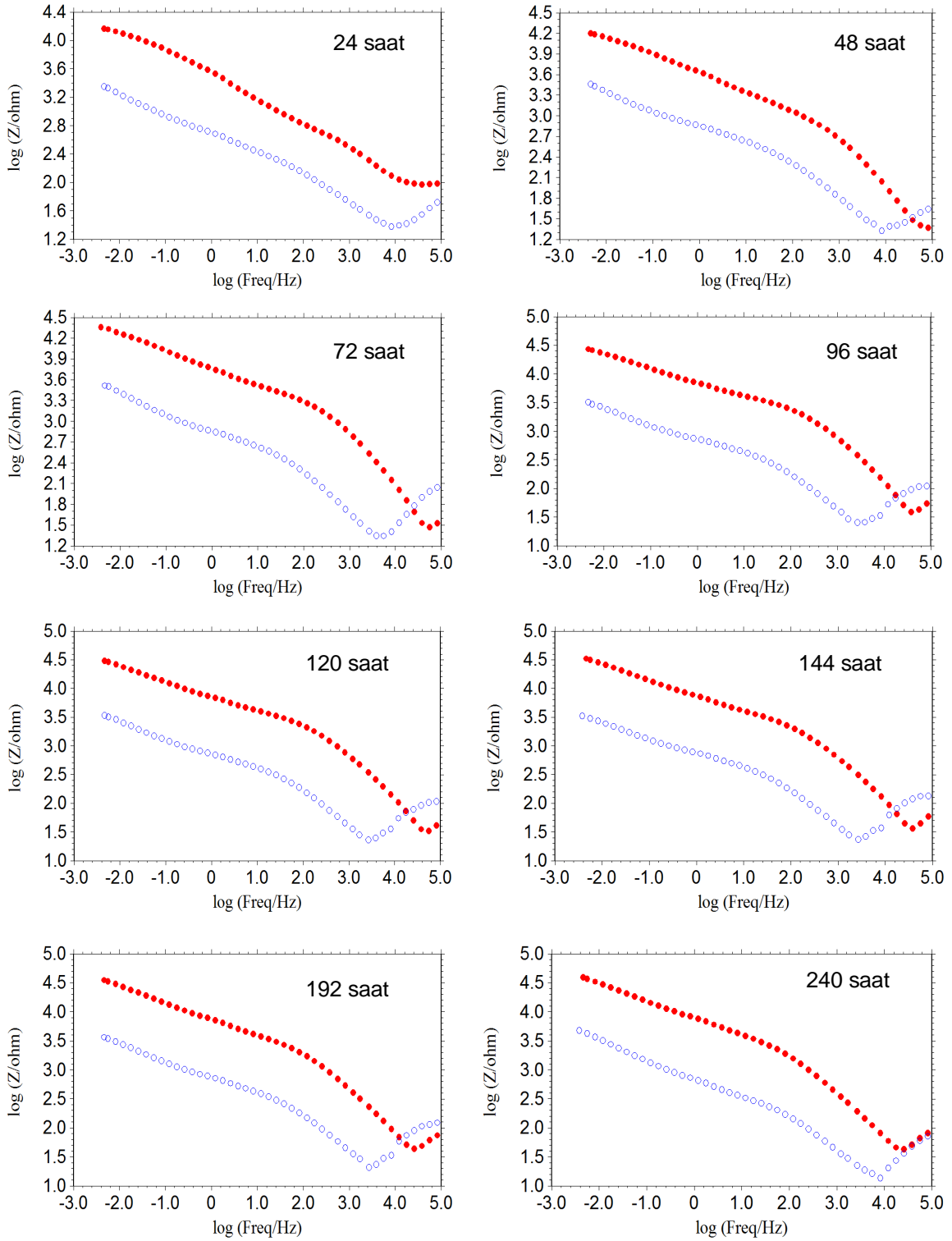
İdeal sistemlerde Nyquist eğrilerinin mükemmel bir yarı daire göstermesi gerekmektedir. Ancak, metal/çözelti ara yüzeyinde metal tarafında yük elektronlar ile sağlanırken çözelti tarafında iyonlar tarafından sağlanmaktadır. İyonların çapları, çok daha büyük olması, nedeni ile elektronlar tarafından sağlanmayan, miktardaki yükün sağlanması için iyonlar çözelti tarafında çok fazla yer kaplar ve çözelti derinliklerine doğru uzanırlar (Özcan vd 2008). Dolayısıyla, ideal bir kapasitör oluşturmamaktadır. Bode diyagramları, orta frekans bölgelerinin eğimleri ideal bir kapasitörde -1 olmalıdır. Elde edilen eğrinin eğimi -1'den son derece düşük olup (Eşil 4.4b) yukarıda bahsedilen neden ve ayrıca yüzeyin heterojen olması, nedeni ile metal/çözelti ara yüzeyinde yük birikmesinden kaynaklanan kapasitörün davranış, ideallikten sapmaktadır.

Yukarıda da değinildiği gibi inhibitörlerin etkinliklerinin zamanla azalmaması, pratik uygulamalar için çok önemlidir. inhibitörlerin etkinlikleri ve etki mekanizmaları, da zamana bağlı olarak değişmektedir. Bu nedenler inhibitörsüz ve dehidriksiz derinliklerde Rh içeren %3,5 NaCl çözeltilerinde Pınin korozyon dayanıklılığı, elektrokimyasal ölçümlerle belirlenmiştir.

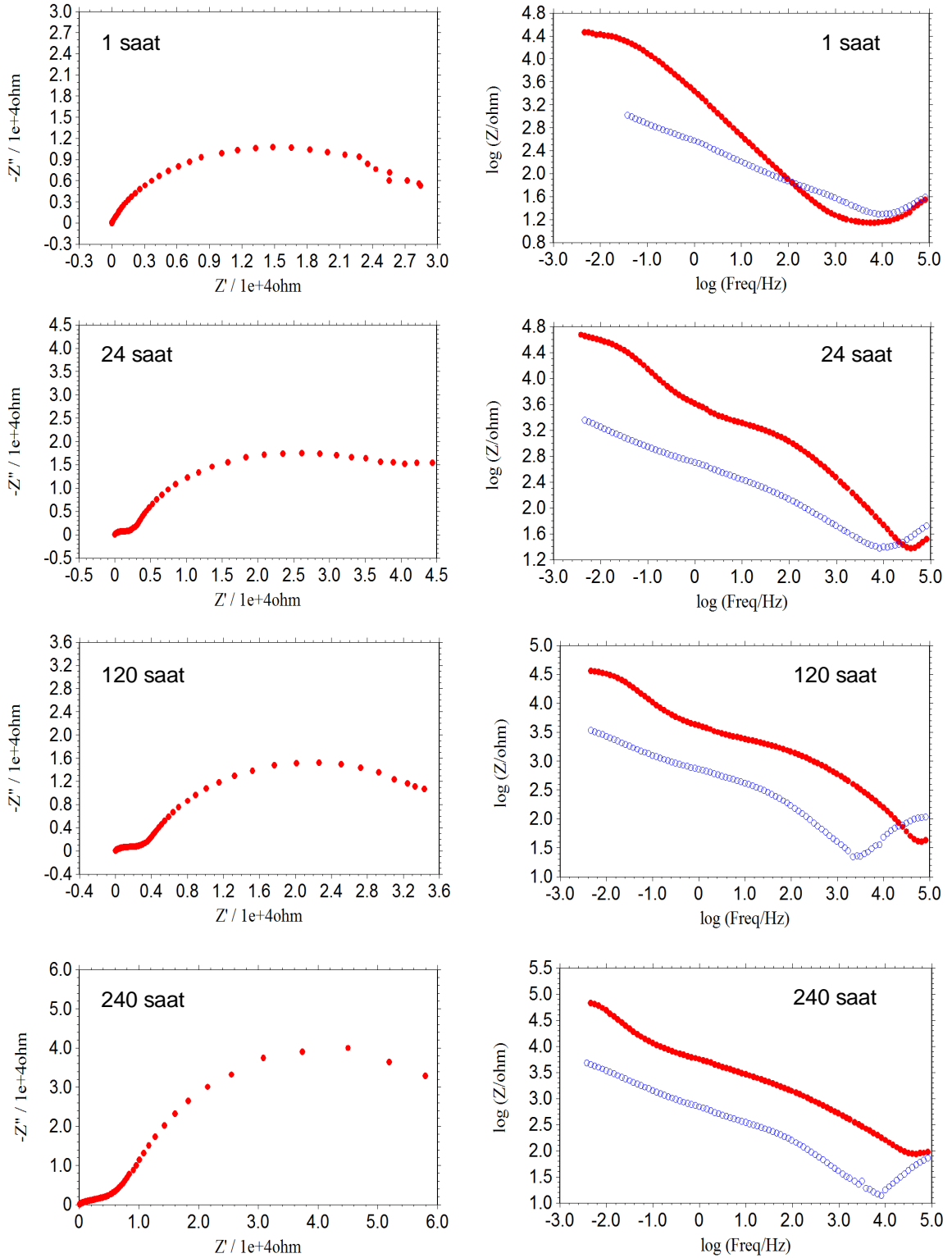
P elektrotun inhibitör içermeyen ve 0,1 mM Rh içeren %3,5 NaCl çözeltilerinde de i ik daldırma sürelerinden sonra elde edilen Nyquist eğrileri ekil 4.5'te verilmiştir.



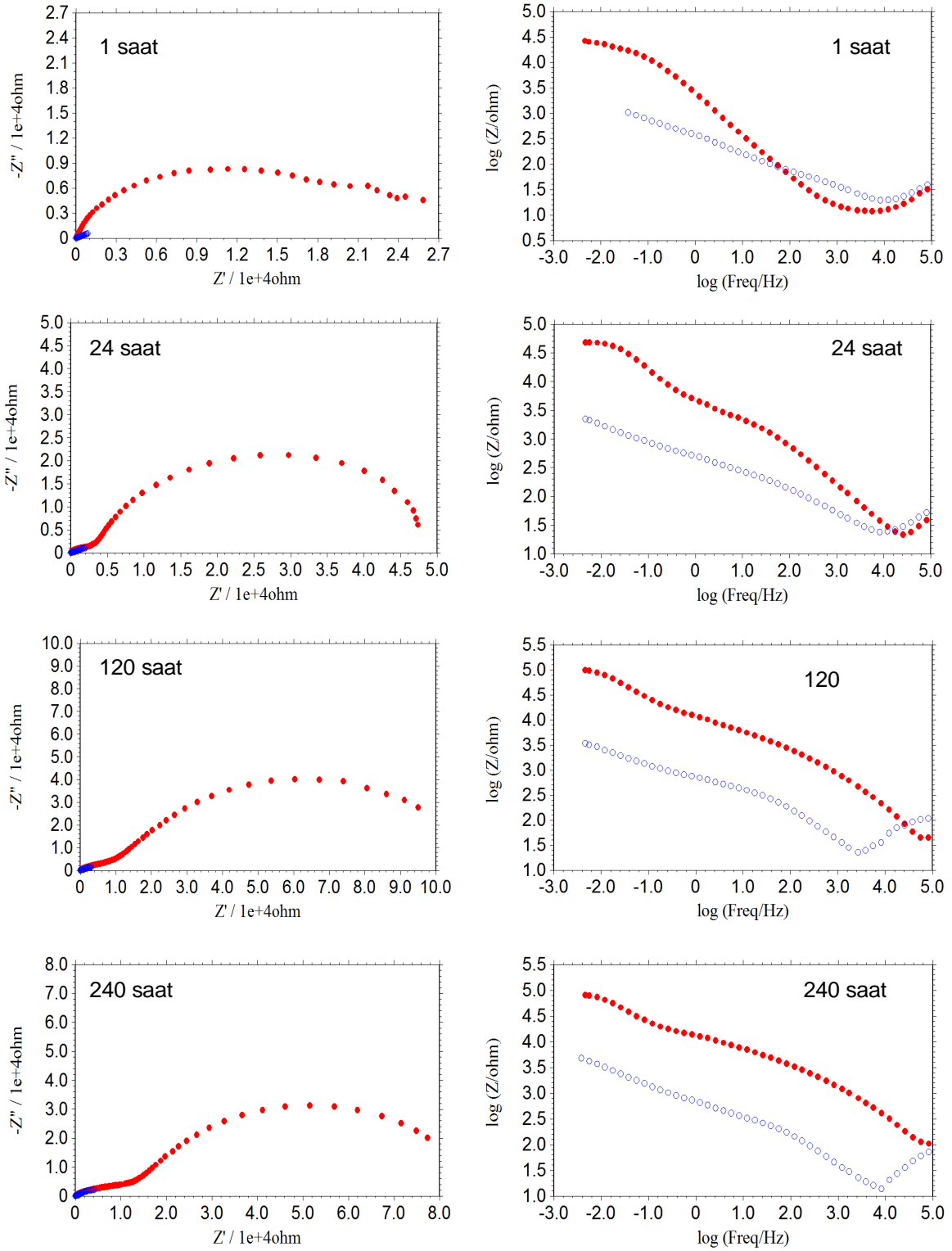
ekil. 4.5. P elektrotun inhibitör içermeyen () ve 0,1 mM Rh içeren () %3,5 NaCl çözeltilerinde de i ik daldırma sürelerinden sonra elde edilen Nyquist eğrileri



ekil. 4.6. P elektrotun inhibitör içermeyen () ve 0,1 mM Rh içeren () %3,5 NaCl çözeltilerinde de i ik dald,rma sürelerinden sonra elde edilen Bode (\log - $\log Z$) e rileri



ekil. 4.7. P elektrotun inhibitör içermeyen () ve 1,0 mM Rh içeren () %3,5 NaCl çözeltilerinde de i ik dald,rma sürelerinden sonra elde edilen Nyquist ve Bode ($\log f$ - $\log Z$) e rileri



ekil. 4.8. P elektrotun inhibitör içermeyen () ve 10,0 mM Rh içeren () %3,5 NaCl çözeltilerinde de i ik dald,rma sürelerinden sonra elde edilen Nyquist ve Bode ($\log f$ - $\log Z$) e rileri

ekil 4.5 incelendi inde 1 saat sonunda elde edilen veriler (ekil 4.4) ile karşılaştırıldığında, inhibitsüz ortamda P elektrotun elektrokimyasal davranış, zamanla biraz değiştiği görülmektedir. Yüksek frekans bölgesindeki yük transfer direnci ve difüzyon tabaka dirençleri toplamına karşılık gelen lupun biraz daha belirgin olduğu ve çap, zamanla arttı, görülmektedir. Bu artış, oluşan korozyon ürünlerinin yüzeyi kapatan bir film ile açıklanabilir. inhibitsüz ortamdaki bir diğer önemli değişim ise düşük frekans bölgesindeki kapasitif davranışa doğru değişimi ve tam olarak kapanmayan ikinci bir lupun oluşmasıdır. Bu değişim, korozyon mekanizması, zamanla difüzyon kontrolünden biraz daha aktivasyon kontrolüne doğru gittiğinin göstergesidir. Ancak, ikinci lupun da tam olarak kapanmaması, (net kapasitif etki) difüzyon direncinin hala önemli ölçüde yüksek olduğunu göstermektedir. 0,1 mM Rh içeren ortamda 240 saat boyunca çok daha yüksek bir direnç oluştu. Bu koşullarda direncin zamanla bir miktar daha artması, yüzeydeki Rh filminin daha kalınlaşması, veya oluşan korozyon ürünlerinin filmin gözeneklerini tıkaması ile açıklanabilir. Kesin bir kanıtı varabilmek için daha detaylı, analitik/spektroskopik analizlere ihtiyaç vardır.

inhibitör içeren ortamda yüksek ve düşük frekans bölgelerindeki luplar zamanla ayrılmaktadır. Bu ayrışma ekil 4.6'da verilen Bode diyagramlarında daha net görülebilmektedir. Bode diyagramlarında, yüksek ve düşük frekans bölgelerinde bir yük transfer direnci+difüzyon direnci dışı film direnci+korozyon ürünlerinin oluştuğu direnç+yüzeydeki diğer birikintilerin oluştuğu dirence karşılık gelen iki bölge oluştu. İkinci lupun belirgin bir şekilde ayrışması, filmin metal ile banyo, biraz zayıfladığını göstermektedir. Uzun dalga süreleri sonunda inhibitör içermeyen ve 0,1 mM Rh içeren NaCl çözeltilerinde P elektrotun elektrokimyasal davranış, hemen hemen eşit olması, bu koşullarda inhibitörün korozyon mekanizması, değiştirmeden etki ettiğini göstermektedir.

ekil 4.7 incelendi inde Rh derişiminin 1,0 mM'a artması ile elektrotun direncinin aynı koşullarda 0,1 mM Rh içeren ortama göre yaklaşık 2 kat arttığı görülmektedir. 1 saat sonunda elde edilen eğri (ekil 4.7), sadece bir tane tam olarak kapanmamış kapasitif lup ve buna karşılık gelen Bode eğrisinde ($\log f$ - $\log Z$) sadece bir tane dorusal kısım (time-constant) oluşmaktadır. Nyquist eğrisinde görülen tek lup, yüzeyde sık ve koruyucu bir inhibitör filminin oluştuğunu ve korozyon reaksiyonunun yük transfer kontrollü gerçekleştiğini göstermektedir. Elde edilen eğrinin çapı, bütün dirençlerin

toplam, na kar ,l,k gelen polarizasyon direncine (R_p) e ittir. Dald,rma süresinin artmas, ile elektrotun davran, , da de i mektedir. 24 saat sonunda biri yüksek frekans bölgesinde di eri küçük frekans bölgesinde olmak üzere 2 bas,k yar,m daire (lup) olu mu tur. Bu de i im 24. saatten itibaren elde edilen Bode diyagramlar,nda (iki do rusal bölge) daha net görülebilmektedir. Yüksek frekans bölgesinde gözlenen bas,k yar,m daire yük transfer direnci (R_{ct}) ve diffüz tabaka direncine (R_d) kar ,l,k gelmektedir. Bu dirençlerin hepsinin toplam, polarizasyon direncine (R_p) kar ,l,k gelmektedir. Dü ük frekans bölgesindeki ikinci yar,m daire ise film direnci (R_f) ve yüzeydeki di er birikintilerin (R_a) dirençleri toplam, na kar ,l,k gelmektedir. ki e rinin toplam çap,, bütün dirençlerin toplam, na kar ,l,k gelen polarizasyon direncini ($R_p=R_{ct} + R_d + R_f + R_a$) verir. 24 saat ara ile al,nan ölçümler (bütün e riler burada gösterilmemi tir) direncin 72 saate kadar art, , ve daha sonra tekrar bir miktar azald, ,n, göstermi tir. Direncin zamanla art, , yüzeyde filmin daha s,k, ve kal,nla mas, ile aç,klanm, t,r. Direncin 72. saatten sonra tekrar azalmas, ise filmin deforme olmas, veya metalin çözünmesinden dolayı, s,k, tutunamayarak yüzeyden ayr,lmas, ile aç,klanabilir.

ekil 4.8 incelendi inde inhibitör deri iminin daha da artt,r,lmaz, (10,0 mM) ile P elektrotun direncinde bir miktar daha art, oldu u görülmektedir. 1 saat sonunda elde edilen Nyquist ve Bode e rilerinde sadece bir tane bas,k yar,m daire (lup) ve do rusal bölge (time-constant) olu maktad,r. 1,0 mM deri imde elde edilen e ri ile k,yasland, ,nda (ekil 4.7), e rinin çap,n,n (polarizasyon direnci) artt, , ve yar,m dairenin bas,k, ,n,n biraz daha azald, , görülmektedir. Bu davran, , deri imin artmas, ile daha s,k, ve koruyucu bir filmin olu tu unun göstergesidir. Dald,rma süresinin artmas, ile 1,0 mMda elde edilen benzer bir davran, gözlenmi tir. 24. saatten itibaren iki yar,m daire olu mu tur. nhibitörlü ortamdaki Bode ve Nyquist e rileri incelendi inde biri yüksek ve orta frekans bölgelerinde di eri dü ük frekans bölgesinde ve ilkine göre daha büyük ikinci bir lup olu mu tur. Birinci lup yük transfer direnci ve difüz tabaka direnci, ikinci lup ise film direnci ve yüzeydeki di er birikintilerin direncine kar ,l,k gelmektedir. nhibitör ilavesi ile toplam direncin artmas, Rh moleküllerinin metal yüzeyinde adsorpland, ,n,, koruyucu bir inhibitör filmi olu turdu unu ve metal yüzeyinde korozif çözelti ile temas eden aktif merkezlerin say,s,n, azaltarak korozyon h,z,n, dü ürdü ünü göstermektedir. Dald,rma süresinin artmas, ile polarizasyon direnci artmakta ve 120 saatte maksimuma ula maktad,r. Daha yüksek dald,rma sürelerinde dirençte hafif bir

dü ü gözlenmesine kar ,n, inhibitörsüz ortam ile k,yasland, ,n çok büyük bir direncin oldu u aç,k bir ekilde görülebilmektedir. Dald,rma süresinin artmas, ile birinci yar,m dairenin çap,n,n artmas,, filmin zamanla s,k,la t, ,n, ve filmin alt,nda veya kaplanmam, bölgelerde metalin çözünme reaksiyonunun azald, ,n, göstermektedir. Benzer davran, lar kar ,l,k gelen Bode diyagramlar,nda da gözlenmi tir.

EIS ölçümlerinden aç,k bir ekilde görülebilece i gibi %3,5 NaCl çözeltisine inhibitör olarak Rh ilave edilmesi Pønin bu ortamdaki korozyon dayan,m,n, %90'dan fazla artt,rmaktadır. nhibisyon etkisi deri imin artmas, ile artmakta ve çal, ,lan deri imlerde en fazla 10,0 mM Rh'da elde edilmektedir (Baz, ara deri imler de test edilmi fakat verilerin daha net ve aç,k bir ekilde gösterilmesi amac, ile burada verilmemi tir). Ekonomik boyutu da dü ünülerek en yüksek deri im 10,0 mM Rh olarak s,n,rland,r,lm, t,r.

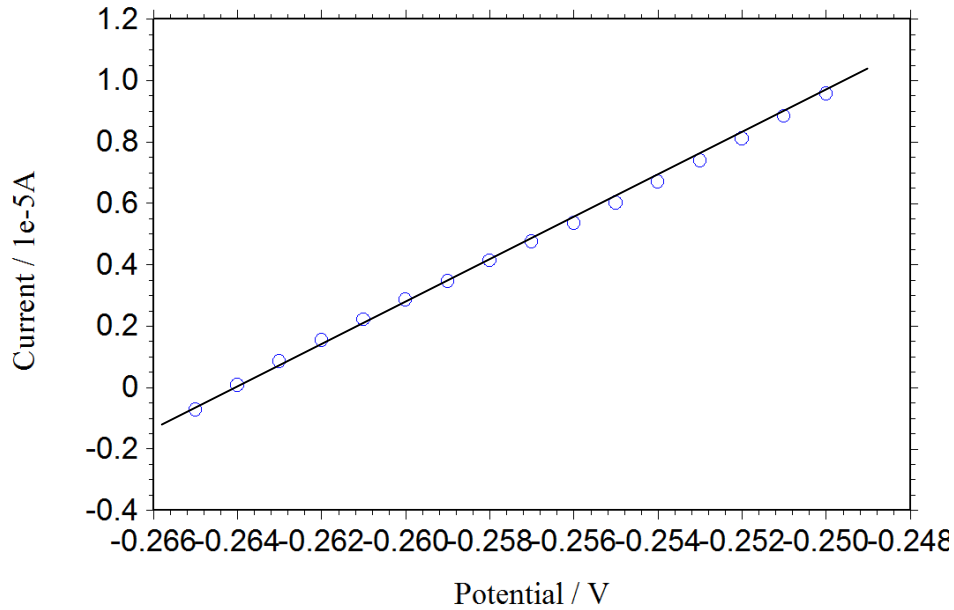
4.3. Lineer Polarizasyon Direnci

Pønin inhibitör içermeyen ve de i ik deri imlerde Rh içeren %3,5 NaCl çözeltisinde 25°C'de LPR tekni i ile elde edilen ak,m-potansiyel e risi ekil 4.9'da verilmektedir. Elde edilen e rinin e iminin tersi Ohm yasas, uyar,nca polarizasyon direncini, R_p vermektedir ($R_p = E/ i$).

Elektrotun test çözeltilerindeki direnci LPR ölçümleri ile belirlenmi tir. Bu ölçümlerde elde edilen ak,m potansiyel e rilerinden E itlik (4.2) yard,m, ile R_p de rleri hesaplanm, t,r.

$$R_p = \frac{dE}{di} \quad (4.15)$$

Burada, dE potansiyeldeki de i imi, di ise ak,m,da meydana gelen de i imi göstermektedir. Pønin bu ko ullardaki polarizasyon direnci 1528 á olarak hesaplanm, t,r. Bu direnç son derece dü ük olup pirincin bu ortamdaki korozyon h,z,n,n beklenildi i gibi son derece h,zl, oldu unu göstermektedir. Dolay,s, ile pirincin bu ko ullardaki yüksek korozyon h,z,n,n uygun korozyon inhibitörleri ile yava lat,lmas, son derece önem arz etmektedir.



ekil 4.9. Pømin %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat daldırma sonunda elde edilen anod-potansiyel e risi

E itlik 4.15'ten belirlenen polarizasyon dirençleri ve inhibisyon etkinlikleri Tablo 4.1'de verilmiştir.

LPR ölçümlerinde inhibitörün etkinliği ($I\%$) a a ,daki e itlikten hesaplanmıştır.

$$I\% = \left(\frac{R_p' - R_p}{R_p'} \right) \times 100 \quad (4.16)$$

Burada, R_p ve R_p' sırasıyla, ile inhibitörsüz ve inhibitörlü ortamlardaki polarizasyon dirençleridir.

Tablo 4.1'de verilen veriler incelendiğinde derinimin artması, ile R_h 'nin inhibisyon etkisinin artması, görülmektedir. Korozif ortam ile muamele süresi arttırıldığında düşük derinimlerde ihmal edilebilir çok az miktarda bir derinim gözlenirken birlikte etkinlik hemen hemen sabit kalmıştır. Yüksek derinimlerde (10,0 mM) ise başlangıçta daldırma süresi ile karşılaştırıldığında daha yüksek bir etkinlik elde edilmiştir.

Genel olarak inhibitörler zamanla etkinliklerini kaybetmektedirler. Bu çalışmada elde edilen bulgular 240 saatin sonunda dahi bütün derinimlerde oldukça yüksek inhibisyon

etkinlikleri elde edilmiştir. Dolayısıyla, bu bileşiklerin NaCl çözeltilerindeki korozyonunu önlemek amacıyla, güvenilir ve etkili bir şekilde kullanılabilir.

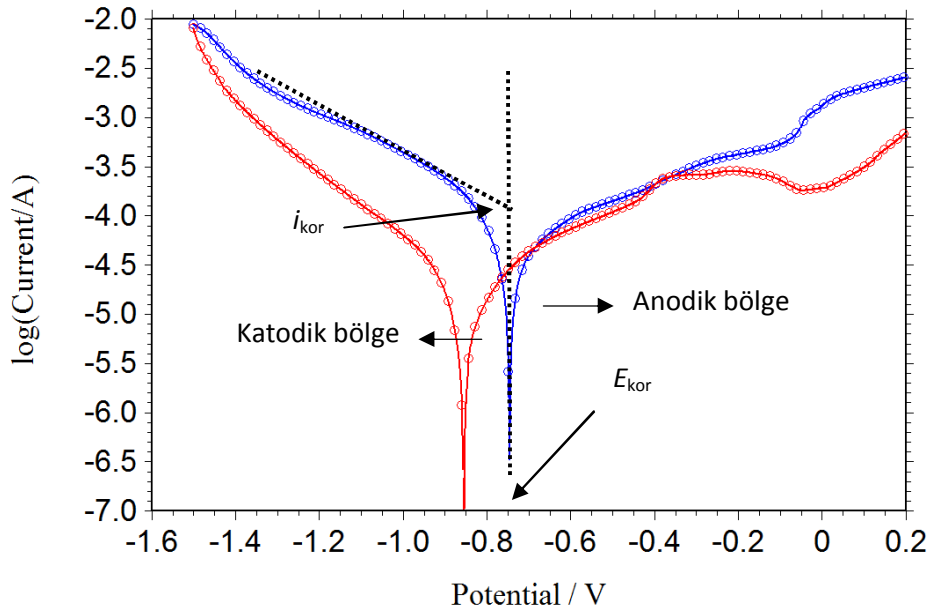
Tablo 4.1. P elektrotun inhibitörsüz ve de i ik deri imlerde Rh içeren %3,5 NaCl çözeltilisinde de i ik daldırma süreleri sonunda LPR ölçümlerinden belirlenen elektrokimyasal parametreleri

<i>t</i> (saat)	%3,5 NaCl		0,1 mM		1,0 mM		10,0 mM	
	R_p ()	R_p ()	I %	R_p ()	I %	R_p ()	I %	
1	1528	15004	89,8	28553	94,6	29053	94,7	
24	1564	12273	87,3	38037	95,9	52110	97,0	
48	2080	12295	83,1	38491	94,6	67476	96,9	
72	2095	18034	88,4	39139	94,6	70126	97,0	
96	2196	21381	89,7	38941	94,4	70474	96,9	
120	2478	26042	90,5	33234	92,5	79374	96,9	
144	2442	25100	90,3	29334	91,7	72674	96,6	
168	2412	26082	90,8	26392	90,9	68832	96,5	
192	2511	26344	90,5	25994	90,3	70077	96,4	
216	2959	30257	90,2	28353	89,6	74516	96,0	
240	3330	28994	88,5	33245	90,0	72622	95,4	

4.4. Akım-Potansiyel Eğrileri

En yüksek etkinliğin elde edildiği (10,0 mM) inhibitör deri iminde daha detaylı incelemeler yapılmıştır. Inhibitör içermeyen ve 10,0 mM Rh içeren %3,5 NaCl çözeltilerinde 24 saat daldırma süresi sonunda elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 4.10'da verilmiştir. Elde edilen eğriler incelendiğinde hem anodik hem de katodik bölgelerde Tafel davranışları görülmektedir (Oguzie vd 2007). Bu davranış, elektrot yüzeyinde hem katodik bölgelerde hidrojen gazı indirgenmesi hem de

anodik bölgelerde pirincin çözünme reaksiyonları yük transfer kontrollü gerçekleştiğini göstermektedir. Bu koşullarda pirincin korozyon potansiyeli -0.746 V'dür.



Şekil 4.10. P elektrotun inhibitörsüz ve 10,0 mM Rh içeren %3,5 NaCl çözeltilerinde 24 saat sonunda elde edilen yarı, logaritmik akım-potansiyel eğrileri

Korozyon potansiyelinden itibaren daha katodik potansiyellere gidildiğinde, gözlenen ani akım artışı, çözeltide çözünmüş oksijen moleküllerinin indirgenmesine karşılık gelmektedir. Yaklaşık $-0,85$ V ile $-1,30$ potansiyel aralığında hemen hemen doğrusal olan ve yavaş bir akım artışı gözlemlendiği bölgede katodik reaksiyon oksijen moleküllerinin kinetik kontrollü olarak indirgenmesine karşılık gelmektedir. $-1,35$ V'tan itibaren elektrot yüzeyinde hidrojen gazı oluşmaya başlamasıyla akım tekrar hızlı bir şekilde artmaktadır.

Elektrot potansiyelinin, korozyon potansiyeline göre daha pozitif potansiyellere taranmasıyla Zn ve Cu çözünmeye başlamakta ve çözünme kinetiğine bağlı olarak akım artışı gözlenmektedir. Elektrot yüzeyinde bu iki metalin oksit/hidroksit/klorür bileşiklerinin oluştuğu birikinti/film metalin çözünme hızının artmasını engellemektedir. Oluşan oksitler, bütün korozyon ürünleri (4.2) - (4.13) eşitliklerinde verilmiştir. Yaklaşık $-0,090$ V'ta potansiyelin oldukça pozitif olması ve metalin aşırı çözünmesinden dolayı, yüzeydeki korozyon ürünleri filmi yüzeyden sökmekte ve keskin bir akım artışı gözlemlenmektedir.

olu turmaktad,r. Bu potansiyel genellikle desorpsiyon potansiyeli olarak tan,m lanmaktad,r (Zarrouk 2013).

Yukar,da da k,smen de inildi i gibi korozyon potansiyelinden ± 50 mV daha pozitif potansiyelden itibaren ak,m,n 10 kat artt, , bölgede E -log*i* grafi inin do rusall,k göstermesi, pirincin çözünmesinin yük transfer kontrollü oldu unu göstermektedir. -0,3 V ile 0,0 V aral, ,nda ise olu an korozyon ürünlerinin metal yüzeyinde birikerek olu turdu u film difüzyonu zorla t,r maktad,r ve bu bölgede reaksiyon difüzyon kontrollü olarak gerçekte mektedir. Metalin çözünmesi ile birlikte yüzey alan, artmakta ve ak,m art, , daha da h,zlanmaktad,r.

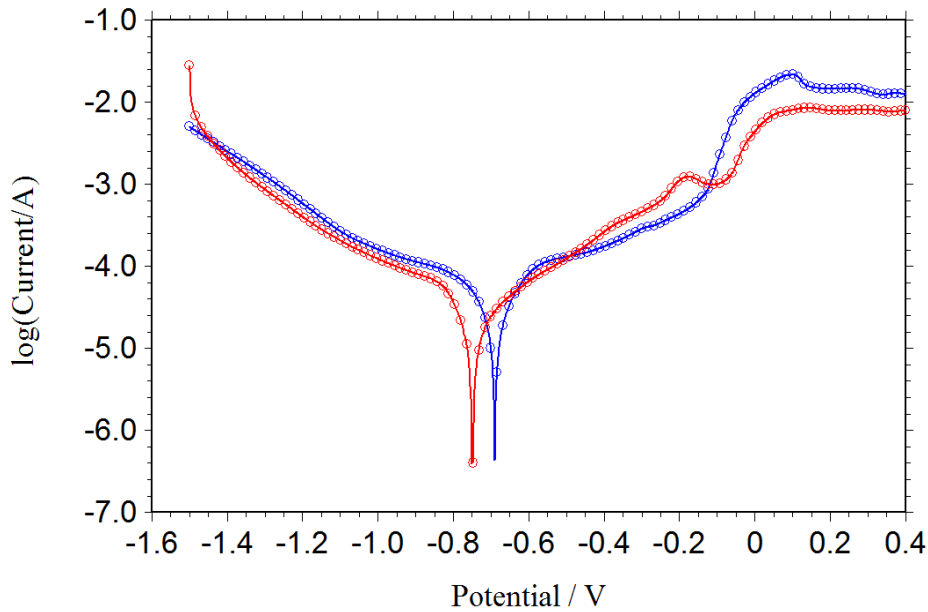
Korozif ortama 10,0 mM Rh ilave edilmesi ile katodik tarafta daha bask,n olmak üzere hem anodik hem de katodik ak,m lar,n azald, , görülmektedir. Korozyon potansiyeli ise daha negatif potansiyele (-0,856 V) kaym, t,r. Bu bulgular Rh bile i inin karma inhibitör oldu unu ve daha çok katodik reaksiyonu kontrol etti ini göstermektedir.

ekil 4.10, ortama inhibitör ilave edilmesi ile Rh moleküllerinin metal yüzeyinde adsorplanarak koruyucu bir film olu turdu unu göstermektedir. Olu an film hem katodik bölgelerde hidrojen gaz, indirgenmesini hem de metalin çözünmesini yava latmaktad,r. Genel olarak inhibitörsüz ortam ile benzer bir davran, ,n gözlenmesi inhibitörün korozyon mekanizmas,n, de i tirmeden etki etti ini göstermektedir. Anodik bölgede -0,20 V ile 0,0 V aral, ,nda potansiyelin artt,r,lmas, ile ak,m,n azald, , gözlenmi tir. Ak,m,daki bu azalma, çözünen metallerin korozyon ürünlerinin Rh filminin gözeneklerini t,kamas, ve korozif iyonlar,n metal yüzeyine ula mas,n, daha da azaltmas, ve böylece koruyucu bir yap, olu turmas, ile aç,klanabilir (Solmaz 2014). 0,0 V'tan itibaren filmin büyük olas,l,kla yüzeyden atmas, veya deforme olmas, ile keskin bir ak,m art, , gerçekte mektedir.

PPE ölçümlerinden I % a a ,daki ba ,nt, kullan,larak korozyon ak,m yo unluklar,ndan hesaplanm, t,r.

$$I\% = \left(\frac{i_{corr} - i'_{corr}}{i_{corr}} \right) \times 100 \quad (4.17)$$

Bu e itlikte i_{kor} ve i_{kor}^0 s,ras, ile inhibitörsüz ve inhibitörlü ortamlardaki korozyon ak,mlar,d,r. Korozyon ak,mlar, e rilerin do rusal k,s,mlar,n,n korozyon potansiyeline ekstrapole edilmesi ile belirlenmi tir. 24 saat sonunda elde edilen etkinlik %88,5 olarak hesaplanm, t,r. LPR ölçümleri ile k,yasland, nda daha dü ük bir etkinli in hesaplanmas,, PPE tekni inde sisteme a ,r, katodik potansiyelden itibaren potansiyel uygulanmaya ba lamas, ve olu an hidrojen gaz,n,n filme zarar vermesi veya k,smen yüzeyden sökmesi ile aç,klanabilir



ekil 4.11. P elektrotun inhibitörsüz ve 10,0 mM Rh içeren %3,5 NaCl çözeltilerinde 240 saat sonunda elde edilen yar, logaritmik ak,m-potansiyel e rileri

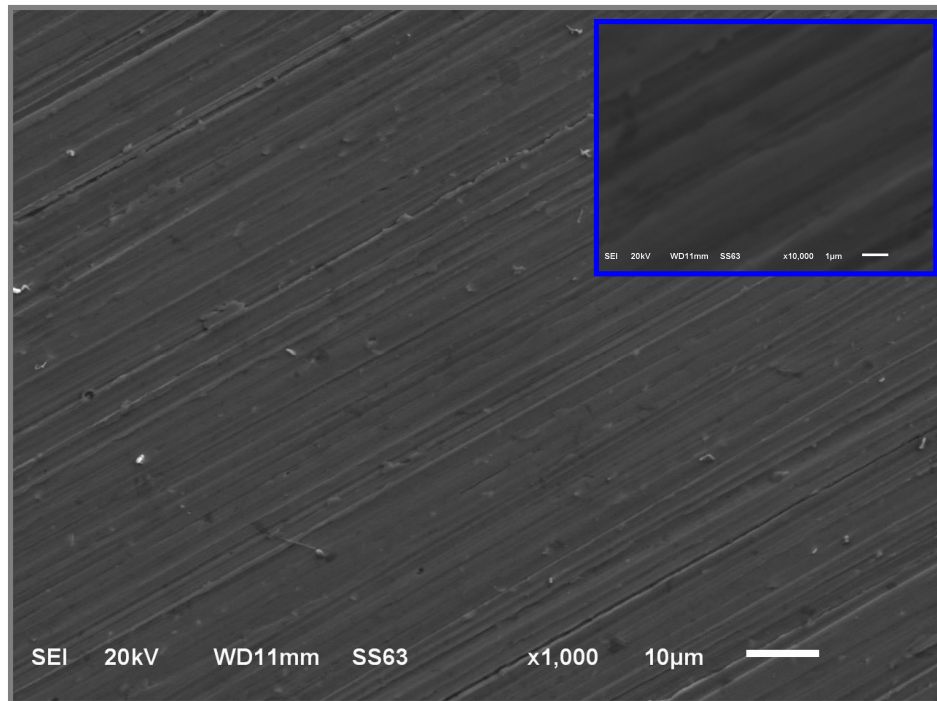
nhibitör içermeyen ve 10,0 mM Rh içeren %3,5 NaCl çözeltilerinde 240 saat dald,rma süresi sonunda elde edilen potansiyodinamik polarizasyon e rileri ekil 4.11de verilmi tir. Elde edilen e riler ekil 4.10da 24 saat sonunda elde edilen e riler ile k,yasland, nda pirincin genel olarak benzer bir davran, gösterdi i görülmektedir. Ancak, EIS ve LPR ölçümlerinde bu deri im ve dald,rma süresinde %95,4 inhibisyon etkinli i gözlenmesine kar , PPE ölçümlerinde 240 saat sonundaki etkinli in dü tü ü görülmektedir. PPE ölçümlerinde gözlenen bu farklı durum, bu teknikte katodik potansiyel uygulanmaya ba lanmas, ile olu an a ,r, hidrojen gaz,n,n filmi yüzeyden atmas, ile aç,klanabilir.

ekil 4.11'den de görüldü ü gibi katodik ak,m-potansiyel e rileri hemen hemen paraleldir. Bu davran, korozif çözeltiliye Rh ilavesinin oksijen gaz,n,n indirgenmesi ve hidrojen gaz, olu umu reaksiyonlar,n mekanizmas,n, etkilemedi ini göstermektedir. Her iki reaksiyonda inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlarda yük transfer kontrollü olarak gerçekleşmektedir (Solmaz, 2014).

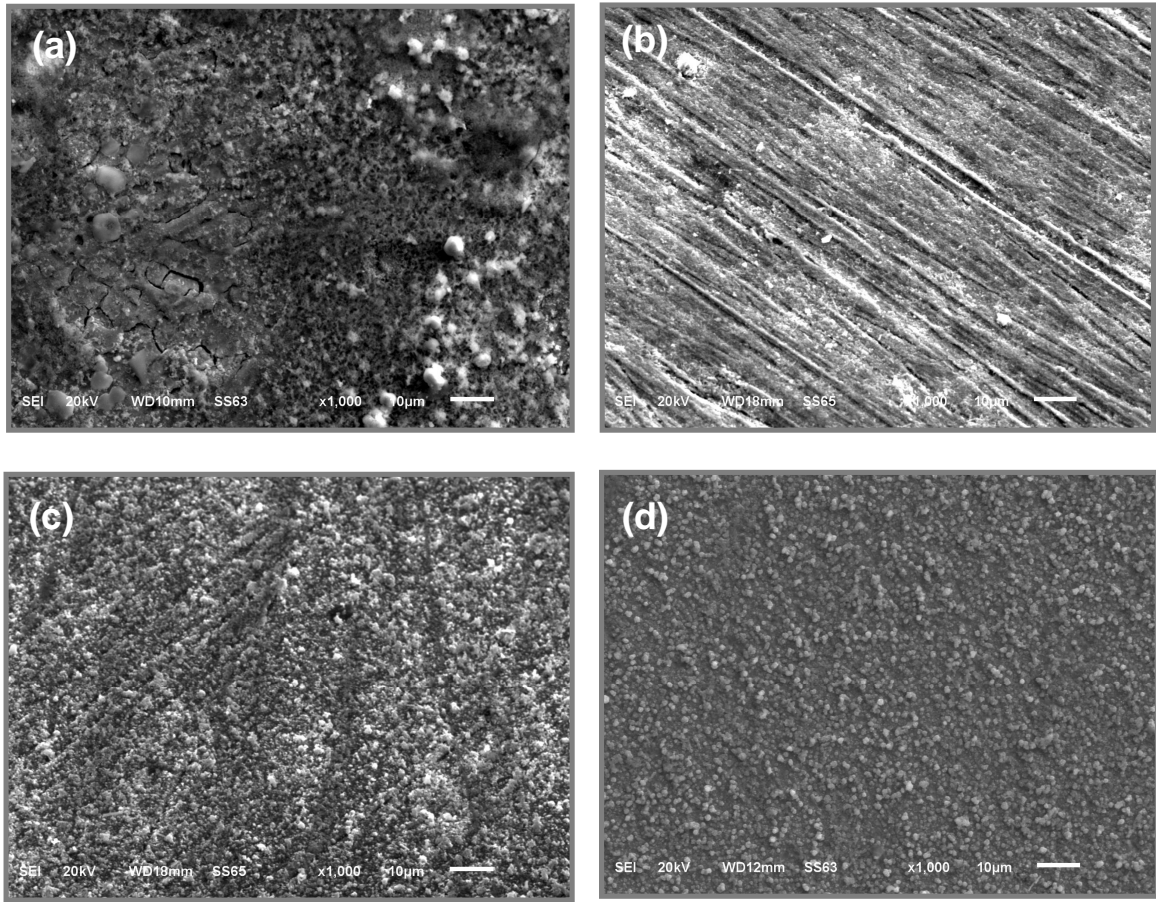
4.5. Yüzey Karakterizasyonu

P elektrotlar inhibitör içermeyen ve de i ik deri imlerde Rh içeren %3,5 NaCl çözeltilerinde de i ik sürelerde bekletilmi ve yüzeyi SEM, AFM ve EDX ile incelenmi tir.

Kar ,la t,rnak amac, ile yüzeyi z,mpara ka ,tlar, ile mekanik olarak parlat,lm, ve korozif ortamlar ile muamele edilmemi P elektrotun SEM görüntüsü iki farklı büyütmede ekil 4.12'de verilmi tir. ekilden de görülebilece i gibi yüzey oldukça homojen olup z,mparalama izlerinden kaynaklanan çizikler görülmektedir.

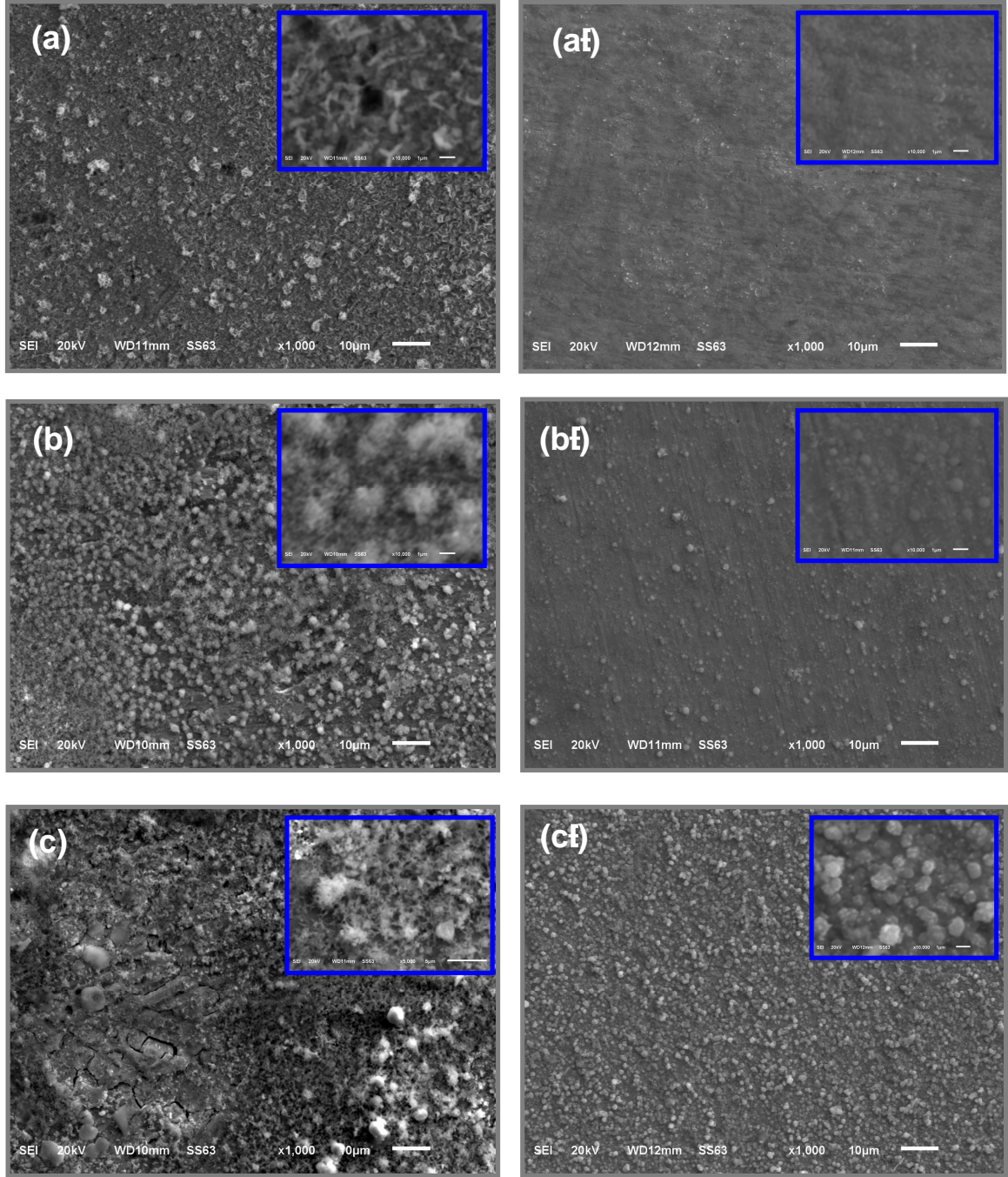


ekil 4.12. Parlat,lm, ve çözeltili ile muamele edilmemi P elektrotun SEM görüntüsü



ekil 4.13. P elektrotun inhibitörsüz (a) ve 0,1 mM (b), 1,0 mM (c) ve 10,0 mM (d) Rh içeren %3,5 NaCl çözeltilerinde 240 saat sonunda elde edilmiş SEM görüntüleri

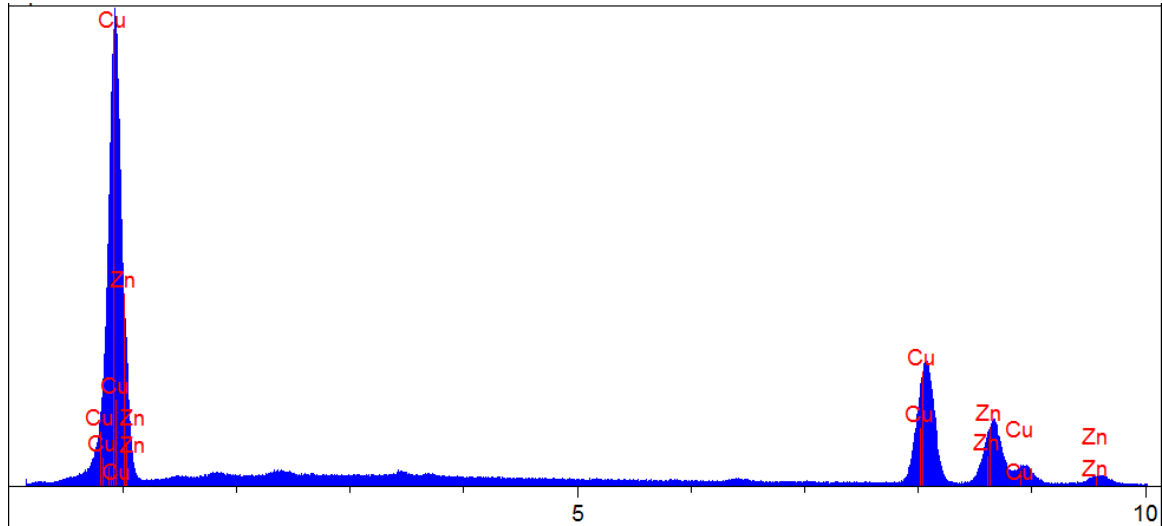
nihibitör içermeyen ve de i ik deri imlerde Rh içeren %3,5 NaCl çözeltilerine 240 saat daldırılmış, P elektrotların SEM görüntüleri ekil 4.13'te verilmektedir. Elde edilen görüntülerden görülebilece i gibi inhibitör içermeyen ortamda P metali oldukça korozyona uğramış ve yüzey son derece tahrip olmuştur. Yüzeyde görülen partiküller oluşan korozyon ürünlerine karşılık gelmektedir. Ortama 0,1 mM Rh ilave edilmesi ile yüzeyde ince bir Rh filmi oluşmakta, oluşan film metalin korozyonunu yavaşlatmaktadır. 240 saat sonunda ince Rh filmi altında zımparalamadan kaynaklanan çizgiler görülmekte olup metalin korozyonunun son derece düşükünü göstermektedir. Deri imin artırılması ile oluşan film daha sık ve kalın olmaktadır. 10,0 mM Rh ilavesinde oldukça sık ve koruyucu bir inhibitör filminin oluştuğu görülmektedir. Bu film metali korozif iyonlara karşı son derece korumaktadır. SEM görüntüleri elektrokimyasal ölçüm sonuçlarını desteklemektedir.



ekil 4.14. P elektrotun inhibitörsüz (a-c) ve 10,0 mM Rh içeren (aø-cø) %3,5 NaCl çözeltilerinde 24 saat (a,aø), 120 (b, bø) ve 240 (c, cø) saat sonunda de i ik büyütmelede elde edilmi SEM görüntüleri

En iyi etkinli in elde edildi i 10,0 mM Rh içeren korozif ortamda de i ik daldırma süreleri sonunda elde edilen SEM görüntüleri de i ik büyütmelede alınm, ve ekil 4.14øte verilmi tir. Kar,la t,rnak amac, ile inhibitörsüz ortama b,rak,lan pirinç yüzeyinin de analizi yap,lm, t,r. Elde edilen SEM görüntüleri, inhibitör içermeyen ortamda daldırma süresi artt,kça pirincin daha çok korozyona u rad, , ve tahrip oldu unu

göstermektedir. inhibitör içeren ortamlarda ise yüzeyde oldukça yoğun ve homojen bir inhibitör filmi oluşmaktadır. Daldırma süresinin artması ile filmin kalınlığı, artmaktadır.



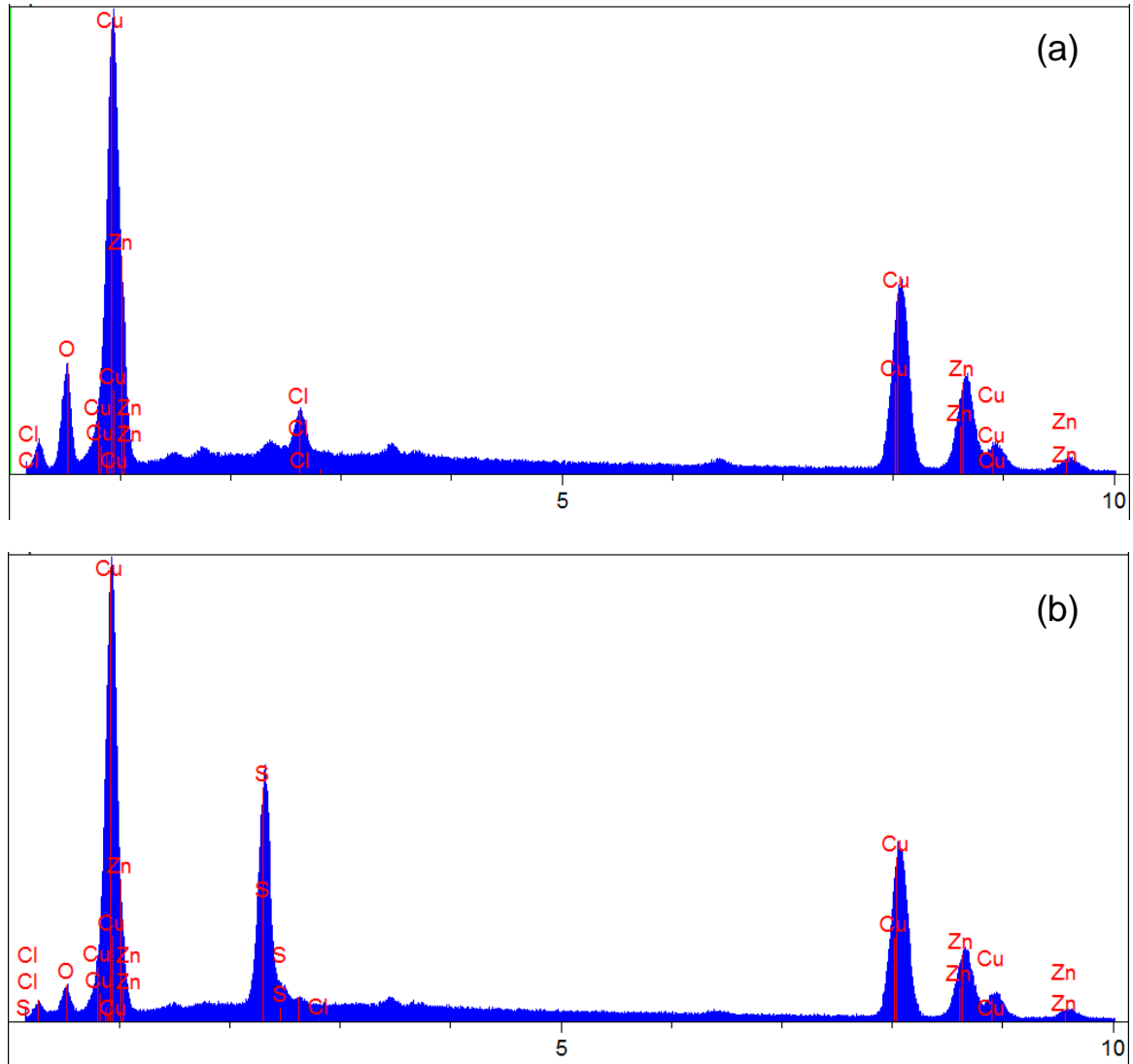
ekil 4.15. Korozif ortam ile muamele edilmemiş P elektrotun EDX spektrumu

Korozif ortam ile muamele edilmemiş P elektrotun EDX spektrumu ekil 4.15'de verilmiştir. Elde edilen spektrumdan da görülebileceği gibi pirinç sadece Cu ve Zn içermektedir. Yüzeyin ortalama bileşimi %61,7 Cu ve %38,3 Zn'dir.

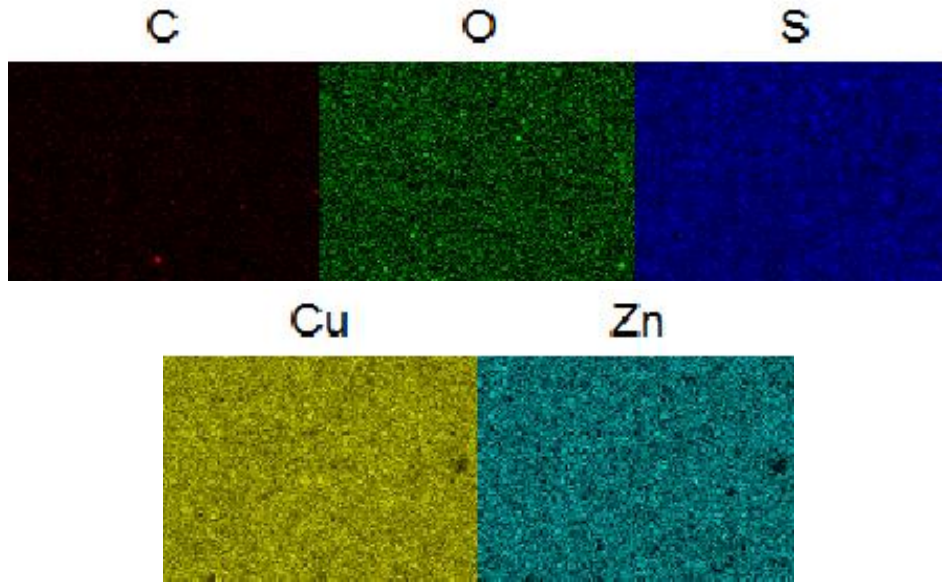
SEM analizleri yapılmış, yüzeylerin kimyasal bileşimleri EDX ile belirlenmiş ve elde edilen EDX spektrumları ekil 4.16'da verilmiştir. inhibitörsüz ortamda 24 saat sonunda metal yüzeyinin EDX analizlerinden belirlenen bileşimi %7,4 O; %0,9 Cl; %55 Cu ve %36,7 Zn olarak belirlenmiştir. Korozif ortam ile muamele edilmemiş pirincin bileşimi ile karşılaştırıldığında hem Cu hem de Zn'nin çözünmektedir. Yüzeyde O ve Cl elementlerinin gözlenmesi (4.2) ve (4.13) reaksiyonlarında verilen çinko ve bakırın oksit/klorür/hidroksit/hidroksi klorür korozyon ürünlerinin oluşumunu göstermektedir. Korozyon ürünlerinin türü ve oranları daha detaylı analizler ile belirlenebilir.

inhibitörlü ortamda bekletilen örneğin yüzey bileşimi ise %1,7 C; %2,6 O; %3,4 S, %0,5 Cl; %56,7 Cu ve %35,2 Zn'dir. inhibitörlü ortamda O ve Cl yüzdelерinin azalması, inhibitör filminin oksit ve klor bileşiklerinin oluşmasını önlediğini göstermiştir. Bu elektrot yüzeyinde %3,4 oranında S ve %1,7 oranında C bulunması, yüzeyde Rh filminin oluşması ile ilgilidir. inhibitörlü ortamda Zn miktarının azalması, Rh moleküllerinin bu

metal ile olu turdu u kompleks bile i in yüzeyde kal,c, olmay,p çözeltiliye geçmi olabilece ini göstermektedir. Literatür çal, malar, (Solmaz vd, 2011). Rh moleküllerinin Cu_{0n} bo d orbitalleri ile kimyasal olarak etkile erek metal yüzeyinde ince bir film olu turdu unu ve bu filmin bak,r,n korozyonunu önledi i belirlenmi tir. Aynı çal, mada Rh moleküllerinin metal yüzeyinde olu an Cu^+ iyonlar, ile $[Cu-Rhn_x]^+_{\text{ads}}$ bile i i olu turdu unu ve metal yüzeyine çöken bu bile i in fiziksel bariyer etkisi göstererek bak,r, korozyona kar , korudu u belirtilmi tir.



ekil 4.16. P elektrotun inhibitörsüz (a) ve 10,0 mM (d) Rh içeren %3,5 NaCl çözeltilerinde 24 saat sonunda yüzeyinin EDX spektrumlar,

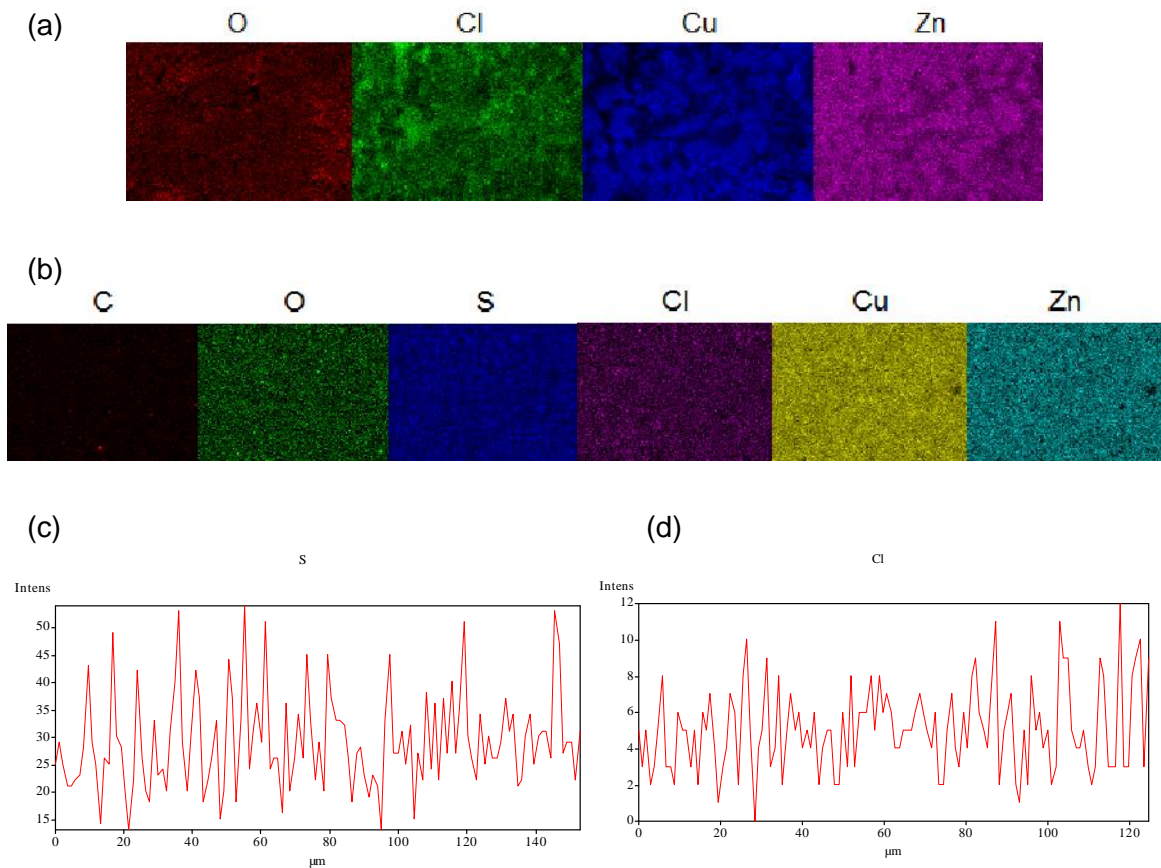


ekil 4.17. P elektrotun 10,0 mM Rh içeren %3,5 NaCl çözeltilerinde 24 saat sonunda baz, metallerin yüzeydeki dağılımları, (EDX haritalama)

inhibitör molekülü yapılarında bulunan baz, elementlerin metal yüzeyindeki dağılımları, EDX-haritalama ile yapılmıştır (Saf P bileşiminde C, O, S bulunmamaktadır). ekil 4.17’de verilen sonuçlar incelendiğinde C, O ve S atomlarının (dolayısıyla Rh molekülünün) metal yüzeyine son derece homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir. Bu dağılım, metalin her tarafının korozyondan korunması açısından son derece önemlidir.

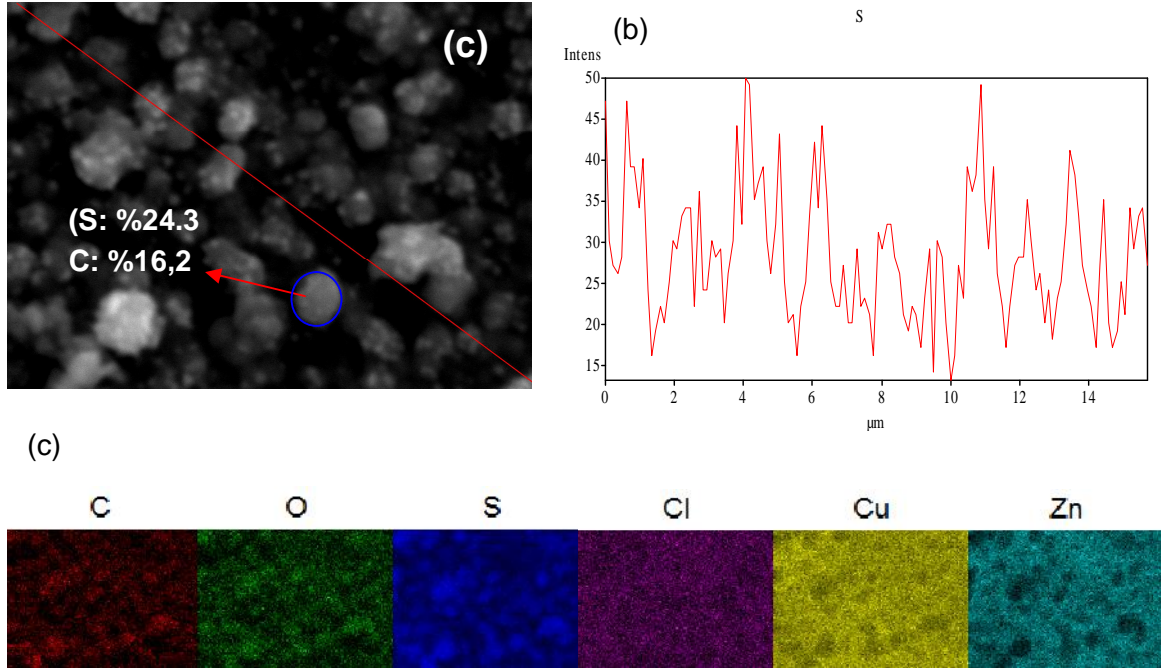
inhibitörsüz ortamda daldırma süresinin arttırılması ile (240 saat) korozyon ürünlerinin miktarları arttı, belirlenmiştir. 240 saat sonunda EDX analizlerinden belirlenen yüzey bileşimi %17,7 O; %2,5 Cl; %38,6 Cu ve %41,2 Zn olarak belirlenmiştir. 24 saat ile karşılaştırıldığında O miktarı yaklaşık 10 kat (%7,4’ten %17,7’ye), klor miktarı ise yaklaşık 3 kat (%0,9’dan %2,5’e) artmıştır. Cu miktarı ise oldukça düşmüştür. Zn miktarının yüksek çıkması, bu daldırma süresi sonunda Zn bileşimlerinin çoğunun yüzeyde kalmasıyla açıklanabilir.

inhibitörlü ortamda 240 saat sonunda EDX analizlerinden belirlenen yüzey bileşimi %4,5 C; %5,4 O; %13,1 S, %0,7 Cl; %50,4 Cu ve %25,9 Zn’dir. inhibitörlü ortamda inhibitör bileşiminde bulunan S ve C miktarları, 24 saate göre daha da artmış, filmin zamanla kalınlaştığını göstermektedir.



ekil 4.18. P elektrotun inhibitör içermeyen (a) ve 10,0 mM Rh içeren (b) %3,5 NaCl çözeltilerinde 240 saat sonunda baz, metallerin yüzeydeki dağılımları, (EDX haritalama), inhibitörsüz ortamda S (c) ve Cl (d) elementlerin yüzeyde bir çizgi boyunca dağılımı

240 saat sonunda inhibitör içermeyen ve 10,0 mM Rh içeren çözeltilerde P yüzeyinin EDX haritalaması, ekil 4.18a'de verilmiştir. ekil 4.18a'da görülebileceği gibi SEM görüntüleri ile paralel bir sonuç elde edilmiştir; korozyon pirincin özellikle belirli yerlerinde yoğunlaşmaktadır. inhibitörlü ortamda (ekil 4.18b) ise elementler daha homojen dağılmaktadır. C, O ve S atomları, (dolayısıyla Rh molekülünün) metal yüzeyinde son derece homojen bir şekilde dağılımı, görülmektedir. Nhibitörlü ortamda, S ve Cl elementlerinin yüzeyde bir çizgi boyunca dağılımı ekil 4.18c ve d'de verilmiştir. Elde edilen grafiklerden her iki elementin de yüzeyde hemen hemen homojen dağılımı, görülmektedir.

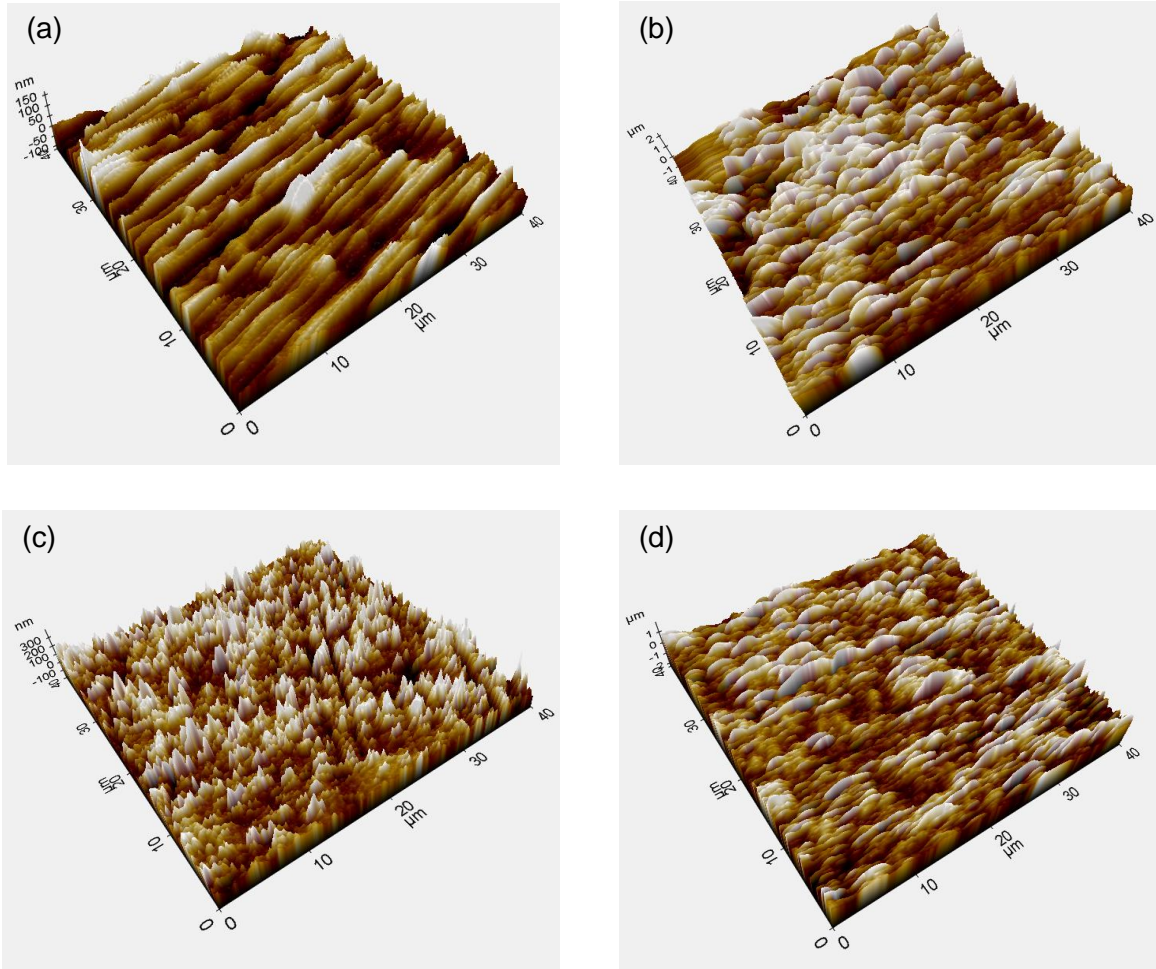


ekil 4.19. P elektrotun 10,0 mM Rh içeren %3,5 NaCl çözeltilerinde 240 saat sonunda 10.000x büyütmede elde edilen SEM görüntüsü, S elementinin bir çizgi boyunca yüzeydeki dağılımı ve baz, metallerin yüzeydeki dağılımları, (EDX haritalama)

240 saat sonunda inhibitör içeren ortamda daha büyük büyütmede elde edilen SEM görüntüsü ve EDX analizleri ekil 4.19'da verilmiştir. Metal yüzeyinde gözlenen partiküllerin detaylı analizinde yüzeyin genel analizine göre S ve C içeriğinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. EDX haritalama (ekil 4.19c) görüntülerinden de bu bölgelerde S ve C miktarının daha yüksek olduğu görülebilmektedir. Dolayısıyla, korozyon ürünleri Cu ve Zn'nin bileşikleri ve ayrıca bu bileşiklerin Rh ile kompleks yapıları, da içerdiği söylenebilir. Bununla birlikte Rh moleküllerinin pirincin çözünmeyen kısmına tutunduğu gibi oluşan korozyon ürünleri üzerine de tutunabileceği de mümkündür.

Parlatılmış ve korozif ortam ile muamele edilmemiş, inhibitörsüz ve 10,0 mM Rh içeren %3,5 NaCl çözeltilerine 24 ve 240 saat daldırıldıktan sonra yüzeyinin 3D boyutlu AFM görüntüleri ekil 4.20'de verilmiştir. Elde edilen görüntüler SEM görüntüleri ile paralellik göstermektedir. Parlatılmış P yüzeyinde sadece zımparalamadan kaynaklanan çizgiler olmuştur. Inhibitörsüz ortamda ise yüzeyin oldukça korozyona uğradığı ve tahrip olduğu görülmektedir. Ortama 10,0 mM Rh ilave edildiğinde ise Rh

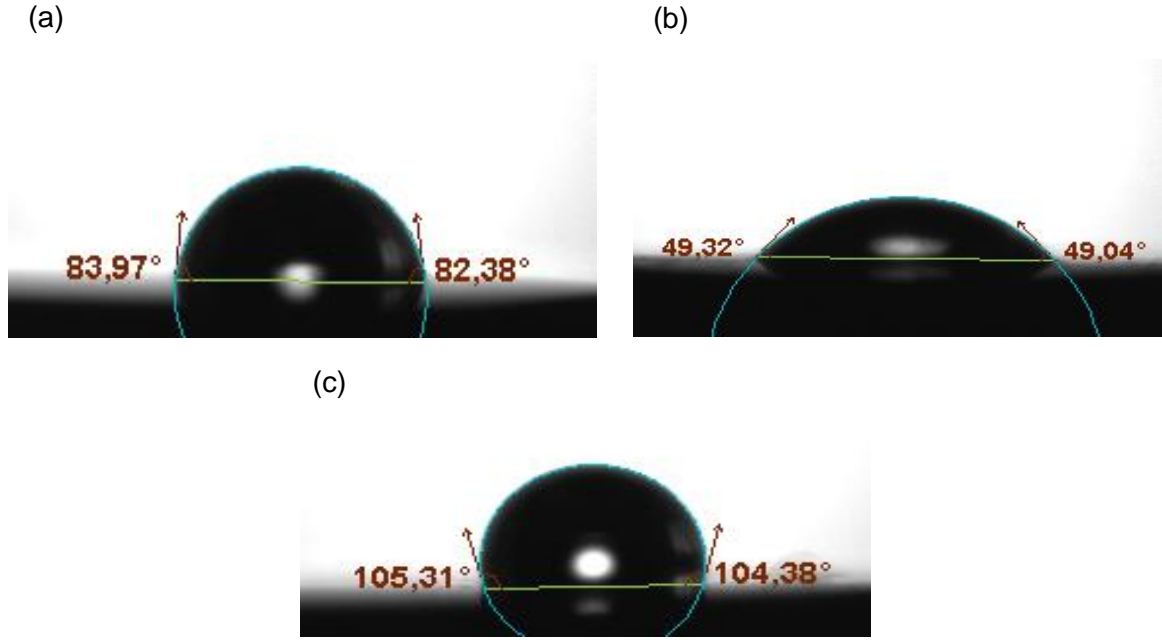
molekülleri yüzeye adsorbe olarak koruyucu ve son derece s,k, bir inhibitör filmi olu turmu olu an film korozyon h,z,ndan son derece yava lam, t,r. 240. Saatte SEM-EDX analizlerinden de belirlendi i gibi film daha da s,k,la m, ve kal,nla m, t,r. Elektrot yüzeylerinin pürüzlük faktörleri AFM ölçümlerinden s,ras, ile 25,8, 205,7 ve 0,041 m olarak belirlenmi tir. nhibitörlü ortamda pürüzlük faktörü son derece dü mü tür. Bu sonuç di er yüzey analiz yöntemleri ve elektrokimyasal ölçümleri desteklemektedir.



ekil 4.20. P elektrotun korozyon ortamına daldırılmam, (a), inhibitörsüz (b) ve 10,0 mM Rh içeren (c) %3,5 NaCl çözeltilerine 24 saat inhibitörlü ortamda 240 saat (d) daldırıldıktan sonra yüzeyinin 3D boyutlu AFM görüntüleri

Nhibiötrsüz ve inhibitörlü ortamlarda bekletilmi pirinç yüzeyinin hidrofobik/hidrofilik özellikleri hakkında bilgi edinmek amacıyla temas açısı ölçümleri yapılmış ve ekil 4.21de verilmiştir. Parlatılmam, , inhibitörsüz ve inhibitörlü ortamlarda 24 saat bekletilmi pirinç yüzeyinin ortalama temas açılar, sırasıyla ile $83,2^\circ$, $49,2^\circ$ ve $104,8^\circ$ olarak

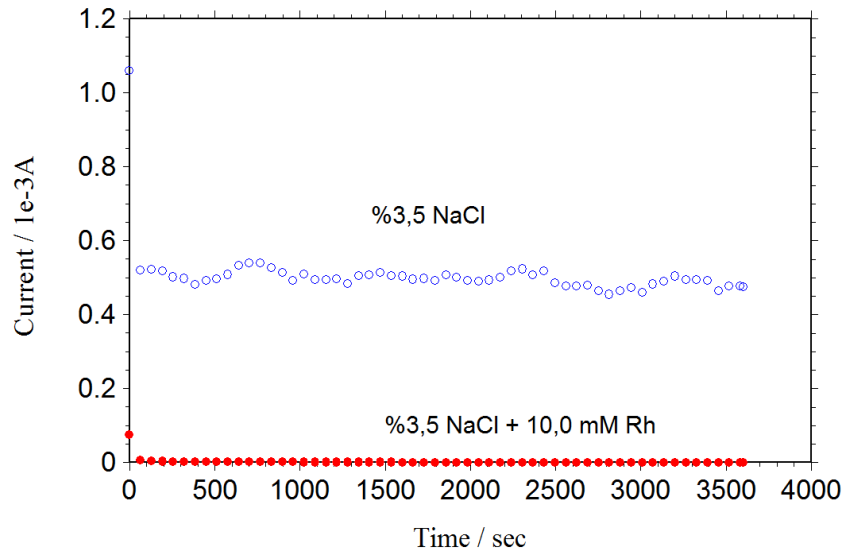
ölçümü tür. İnhibitörsüz ortam da temas aç,s,n,n küçülmesi, yüzeyinde hidrofilik özellik kazandıran klorür iyonları veya klorür/oksijen/hidroksit bileşiklerinin olması ile açıklanabilir. Ortama inhibitör ilavesi ile temas aç,s, yaklaşık iki kat artmıştır. Bu artış, inhibitör moleküllerinin S ve O gibi hidrofil grupları üzerinden metale yönelerek tutunduğunu, daha hidrofobik kısımların ise çözeltiliye doğru yönlenmesini göstermektedir.



Şekil 4.21. P elektrotun korozif ortama daldırılmadan önce (a), inhibitörsüz (b) ve 10,0 mM Rh içeren (c) %3,5 NaCl çözeltililerine 24 saat daldırıldıktan sonra yüzeyinin temas açılımları.

4.6. İnhibitör Filminin Kararlılığı

Rh moleküllerinin P yüzeyinde oluşturma hızını ve inhibitör filminin dayanıklılığını ölçmek amacıyla açık devre potansiyeline göre 100 mV anodik tarama geriliminde sabit bir potansiyel uygulanmış ve sistemden geçen akım zamanla ölçülmüştür. Elde edilen veriler Şekil 4.22'de verilmiştir. Şekilden de görülebileceği gibi inhibitörsüz ortamda oldukça yüksek ve sallantılı akımlar oluşmaktadır. Buna karşın ortama inhibitör ilavesi yapıldığında akım son derece yavaşlamakta ve zamanla hemen hemen sabit kalmaktadır. Elde edilen bulgular, P yüzeyinde oluşan Rh filminin son derece dayanıklı ve zamanla kararlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.22. 100 mV anodik ve katodik tarama, gerilimlerde inhibitör içermeyen () ve 10 mM inhibitör içeren () 1 M HCl çözeltilerinde elde edilen akım-zaman grafikleri

4.7. İnhibisyon Mekanizması,

Metal yüzeyinin 10,0 mM Rh içeren ortamdaki yüzey literatürde verilen yöntem ile belirlenmiştir (Moretti vd 2013; Antropov 1960; Popova vd 2003) ve çalışmaları, alan kovalent bağlanma bütün sürelerde P yüzeyinin pozitif yüklü olduğunu belirlemiştir.

Inhibitör molekülleri asidik ortamlarda genellikle protonlanmaktadır.



Dolayısıyla, 1 M NaCl çözeltisinde Cl^- iyonları, metal yüzeyine adsorplanarak yüzeyi negatif yükler. Ayrıca, E itlik (4.5)de de verildiği gibi oluşan CuCl_2^- yüzeyi negatif yüklemektedir. Asidik ortamda protonlanmış Rh molekülleri Cl^- iyonları üzerinden metal yüzeyine elektrostatik olarak tutunabilmektedir. EDX ölçümleri bu mekanizmayı desteklemiştir. Bununla birlikte yukarıda da açıklandığı gibi Rh molekülleri yapılarında bulunan O ve S gibi aktif merkezler ve benzen yapısındaki elektronlar, üzerinden demirin boş d orbitalleri koordine kovalent bağ yaparak kimyasal olarak tutunabileceklerdir (Hoseinzadeh 2013). Temas açısında ölçümleri, Rh moleküllerinin S ve O üzerinden metale yönlenecek tutunmasını, daha hidrofobik kimyasal ortama ise çözelti tarafına doğru yönlendiğini göstermiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, yumu ak çeli in 3.5% NaCl çözeltisinde korozyonuna rodaninin (Rh) inhibitör etkisi deneysel olarak incelenmiştir. Bu amaçla deneysel elektrokimyasal, temas açış, spektroskopik ve mikroskopik teknikler kullanılmıştır. Elde edilen deneysel bulgulardan bazı elektrokimyasal ve kinetik parametreler hesaplanarak korozyon ve inhibisyon mekanizmaları açıklanmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- 1) Rh bileşiminin 3.5% NaCl çözeltisindeki yüksek korozyon hızını, önemli ölçüde yavaşlatmıştır.
- 2) Inhibisyon etkisi derinliğe önemli ölçüde bağlıdır. Derinliğin artması ile inhibitörün etkinliği artmakta ve 10,0 mM derinlikte %97'ye ulaşmaktadır. Bu davranış, Rh moleküllerinin metal yüzeyine adsorplanarak etki ettiğini göstermiştir.
- 3) Rh hem anodik metal çözünme reaksiyonunun hem de katodik hidrojen gazı çıkışı reaksiyonunun hızını yavaşlatmaktadır. Inhibitörsüz ortam ile kıyaslandığında ortama inhibitör ilavesi inhibitör derinliğine bağlı olarak elektrotun korozyon potansiyelini bir miktar daha negatif potansiyele kaydırılmaktadır. Bu nedenle Rh karma inhibitör olarak sınıflandırılmı olup daha çok katodik reaksiyona etki etmektedir.
- 4) Katodik ve anodik akım-potansiyel eğrileri hemen hemen paraleldir. Bu davranış, 3.5% NaCl çözeltisine Rh ilavesinin katodik ve anodik reaksiyonların mekanizmasını etkilemediğini göstermiştir. Reaksiyonlar yük transfer kontrollü olarak gerçekleşmiştir. Benzer davranış, EIS ölçümleri ile de desteklenmiştir.
- 5) Inhibitörün anodik reaksiyona etkisi potansiyele bağlı olarak değişmiştir. Özellikle yüksek inhibitör derinliğinde düşük potansiyelerde oldukça yüksek inhibisyon etkinliği sağlanmıştır ve platinde pasif bir bölge oluşmuştur. Bu davranış,

- çözünen korozyon ürünlerinin filmin altında birikerek filmin gözeneklerini tıkaması, ve daha koruyucu bir yapı oluşturması ile açıklanmaktadır. Potansiyel daha da arttırıldığında metalin aşırı bir şekilde çözülmesi ve yüzeyindeki inhibitör filminin deforme olarak yüzeyden ayrılması, nedeni ile aşırı bir şekilde yükselmiştir.
- 6) SEM görüntüleri inhibitörsüz ortamda metal yüzeyinin son derece korozyona uğradığını göstermektedir. Ortama Rh ilave edildiğinde metal yüzeyinde son derece homojen ve sıkı bir film oluşumu ve çözünme hızı oldukça yavaşlamaktadır. Rh molekülleri metal yüzeyinde son derece sıkı ve hemen hemen bütün yüzeyde homojen bir şekilde inhibitör filmi oluşturmuştur. Bu film yüzeyde korozif iyonlara karşı bir bariyer etkisi göstererek korozyona karşı koruma sağlamıştır.
- 7) Inhibitör molekülü yapılarında bulunan bazı elementlerin metal yüzeyindeki dağılımları, EDX-haritalama ile yapılmıştır (Saf P bileşiminde bu elementler bulunmamaktadır. Bu elementlerin (dolayısıyla Rh molekülünün) metal yüzeyinde son derece homojen bir şekilde dağılımı görülmüştür. Bu dağılım, metalin her tarafından korozyondan korunması açısından son derece önemlidir.
- 8) P yüzeyinin inhibitör içeren 3.5% NaCl çözeltisinde kısmi pozitif yüklendiği belirlenmiştir. Dolayısıyla öncelikle çözeltideki Cl^- iyonları, metal yüzeyine adsorplanarak yüzeyi negatif yapmış ve sonrasında asidik ortamda protonlanmış Rh molekülleri elektrostatik olarak Cl^- iyonları üzerinden tutunmuştur. Bununla birlikte, Rh molekülleri yapılarında bulunan O ve S gibi aktif merkezler ve yapılarındaki elektronlar, üzerinden Cu ve Zn metallerinin boş orbitalleri ile koordine kovalent bağ yaparak kimyasal olarak tutunmaktadırlar.
- 9) Rh₂O₃'ün yüksek inhibisyon etkisi, Rh₂O₃'ün pirinç yüzeyinde tutunarak homojen dağılımı, sıkı ve koruyucu bir inhibitör filmi oluşturması ile açıklanmaktadır.
- 10) Anodik potansiyellerde sabit bir potansiyel belirli bir süre uygulanarak elde edilen kronoamperometrik ölçümler, P yüzeyinde oluşan Rh filminin son derece dayanıklı ve zamanla kararlı olduğunu göstermektedir.

11) Elektrokimyasal ölçümler daldırma süresinin artması ile Rh'nin inhibisyon etkisinin zamanla bir miktar arttığını göstermiştir. Bu sonuç, P yüzeyinde oluşan filmin zamanla daha sıkılaşması ve kalınlaşması ile açıklanmıştır. Bu sonuçlar SEM, EDX ve AFM analizleri ile de desteklenmiştir.

Rh moleküllü 3.5% NaCl çözeltisinde metal yüzeyinde koruyucu bir film oluşurarak pirincin korozyonunu önemli ölçüde yavaşlatmaktadır. Düşük derimlerde dahi yüksek etkinlik elde edilebileceğinden ekonomik faktörde dikkate alınarak Rh bileşiminin pratik uygulamalarda pirincin deniz suyundaki korozyonunu önlemek amacıyla inhibitör olarak kullanılabilir önerilmiştir.

KAYNAKLAR

Antropov, L.I., "Kinetics of electrode processes and null points of metals", Council of Scientific & Industrial Research, New Delhi, 1960.

Chidiebere, MA., Oguzie, EE., Liu, L., Li, Y., Wang, F., "Ascorbic acid as corrosion inhibitor for Q235 mild steel in acidic environments", Journal of Industrial and Engineering Chemistry 26: 1826192, 2015.

Çelik, A., "Yumu ak çeli in asidik ortamdaki korozyonuna 5-merkaptö-1-metiltetrazölün inhibitör etkisinin incelenmesi" (Yüksek Lisans Tezi, Dan, man Doç. Dr. Ramazan Solmaz), Bingöl, 2015.

Damej, M., Chebabe, D., Benmessaoud, M., Dermaj, A., Erramli, H., Hajjaji, N., Srhiri, A., "Corrosion inhibition of brass in 3% nacl solution by 3-methyl-1,2,4-triazol-5-thione", Corrosion Engineering, Science and Technology, DOI: 10.1179/1743278214Y.0000000207. 2015.

Doruk, M., "Metalik malzemeler ve korozyon", korozyon derne i, Ankara, 180-192, 2014.

El Bakri, M., Tourir, RA., Tazouti, N., Dkhireche, M., Ebn Touhami, A., Rochdi, A., "Inhibition of Brass Corrosion by 2-Mercapto-1-methylimidazole in Weakly Alkaline Solution", Arab J Sci Eng 41: 75688, 2016.

Erbil, M., "Alternatif Ak,m (AC) mpedans, Yöntemiyle Korozyon H,z, Belirlenmesi". Do a Türk Kimya Dergisi, 11: 100-111, 1987.

Erbil, M., "Korozyon H,z,n,n AC mpedans Tekni i le Ölçümü ve Uygulamalar", VII. Uluslararası, Korozyon Sempozyumu Bildiri Kitab., Eski ehir, s.29, 2002.

- Erbil, M., "Korozyon inhibitörleri ve inhibitör Etkinliklerinin Saptanması", Kitab., 1984.
- Erbil, M., "Korozyon: İlkeler ve Önlemleri", Korozyon Derneği, Ankara, s. 87-128, 232-257, 261-359, 283, 2012.
- Erbil, M., "The Determination of Corrosion Rates by Analysis of AC Impedance Diagrams", *Chimica Acta Turcica*, 1988.
- Fan, H., Li, S., Zhao, Z., Wang, H., Shi, Z., Zhang, L., "Inhibition of brass corrosion in sodium chloride solutions by self-assembled silane films", *Corrosion Science* 53: 4273-4281, 2011.
- Farag, A.A., Hegazy M.A., "Synergistic inhibition effect of potassium iodide and novel Schiff bases on X65 steel corrosion in 0.5 M H₂SO₄", *Corros. Sci.* 74: 168-177, 2013.
- Gao, G., Liang, C.H., "1,3-Bis-diethylamino-propan-2-ol as volatile corrosion inhibitor for brass", *Corrosion Science* 49: 3479-3493, 2007.
- Gerengi, H., Darowicki, K., Bereket, G., Slepski, P., "Evaluation of corrosion inhibition of brass-118 in artificial seawater by benzotriazole using Dynamic EIS", *Corrosion Science* 51: 2573-2579, 2009.
- Godec, R.F., "The inhibitive effect of polyelectrolyte on the corrosive performance of brass within acid solution", <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2016.08.095>.
- Hoseinzadeh, A.R., Danaee I., Maddahy, M.H., "Thermodynamic and adsorption behaviour of vitamin B1 as a corrosion inhibitor for AISI 4130 steel alloy in HCl solution", *Z. Phys. Chem.* 227: 403-417, 2013.
- John, S., Joseph, A., "Electroanalytical, surface morphological and theoretical studies on the corrosion inhibition behavior of different 1,2,4-triazole precursors on mild steel in 1 M hydrochloric acid", *Mater. Chem. Phys.* 133: 1083-1091, 2012.
- Keleş, H., Akça, S., "The effect of Variamine Blue B on brass corrosion in NaCl solution", <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.02.007>.

Kosec, T., Milos̄ev I., Pihlar, B., "Benzotriazole as an inhibitor of brass corrosion in chloride solution", *Applied Surface Science* 253: 886368873, 2007.

Li, X., Deng S., Fu, H., "Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H₂SO₄ solutions by bamboo leaf extract", *Corros. Sci.* 62: 1636175, 2012.

Mamas, S., Kuyak, T., Kabasakalolu, M., Koc A., "The effect of benzotriazole on brass corrosion", *Materials Chemistry and Physics* 93: 41647, 2005.

Moradi, M., Duan, J., Du, X., "Investigation of the effect of 4,5-dichloro-2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one inhibition on the corrosion of carbon steel in *Bacillus* sp. inoculated artificial seawater", *Corros. Sci.* 69: 3386345, 2013.

Moretti, G., Guidi, F., Fabris, F., "Corrosion inhibition of the mild steel in 0.5 M HCl by 2-butyl-hexahydropyrrolo[1,2-b][1,2]oxazole", *Corrosion Science* 76: 206-218, 2013.

Nagiub, A., Mansfeld, F., "Evaluation of corrosion inhibition of brass in chloride media using EIS and ENA", *Corrosion Science* 43: 2147-2171, 2001.

Özcan, M., Solmaz, R., Karda, G., Dehri, I., "Adsorption properties of barbiturates as green corrosion inhibitors on mild steel in phosphoric acid", *Colloid Surface A* 325: 57-63, 2008.

Popova, A., Sokolova, E., Raicheva, S., Christov, M., "AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acidic media in the presence of benzimidazole derivatives", *Corrosion Science* 45: 33-58, 2003.

Radovanovic, MB., Antonijevic, MM., "Inhibition of Brass Corrosion by 2-Mercapto-1-methylimidazole in Weakly Alkaline Solution", *JMEPEG* 25: 9216937, 2016.

Radovanovi, MB., Petrovi, MB., Simonovi, AT., Mili, SM., Antonijevi, MM., "Cysteine as a green corrosion inhibitor for Cu₃₇Zn brass in neutral and weakly alkaline sulphate solutions", *Environ Sci Pollut Res* 20: 437064381, 2013.

Raj, XJ., Rajendran, N., "Inhibition effect of newly synthesised piperidine derivatives on the corrosion of brass in natural seawater", *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 49: 7636775, 2013.

Ramde, T., Rossi, S., Zanella, C., "Inhibition of the Cu65Zn35 brass corrosion by natural extract of *Camellia sinensis*", *Applied Surface Science* 307: 2096216, 2014.

Ravichandran, R., Nanjundan, S., Rajendran N., "Effect of benzotriazole derivatives on the corrosion of brass in NaCl solutions", *Applied Surface Science* 236: 2416250, 2004.

Rochdi, A., Kassou, O., Dkhireche, N., Touir, R., El Bakri, M., M., Ebn Touhami, Sfaira, M., Mernari, B., Hammouti, B., "Inhibitive properties of 2,5-bis(n-methylphenyl)-1,3,4-oxadiazole and biocide on corrosion, biocorrosion and scaling controls of brass in simulated cooling water", *Corrosion Science* 80: 4426452, 2014.

Singh, P., Singh, A., Quraishi, MA., "Inhibition effect of 1,3,5-tri-p-tolyl-1,3,5-triazene on the corrosion of brass in 0.5 M HCl solution", *Res Chem Intermed* 40: 5956604, 2014.

Solmaz, R., "Investigation of adsorption and corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by 5-(4-Dimethylaminobenzylidene)rhodanine", *Corrosion Science* 79:1696176, 2014.

Solmaz, R., "Investigation of corrosion inhibition mechanism and stability of Vitamin B1 on mild steel in 0,5 M HCl solution", *Corrosion Science* 81: 75684, 2014.

Solmaz, R., Altunba , E., Döner, A., Karda , G., "The investigation of synergistic inhibition effect of rhodanine and iodide ion on the corrosion of copper in sulphuric acid solution", *Corrosion Science* 53: 3231-3240, 2011.

Solmaz, R., Karda , G., Yaz,c,, B., Erbil, M., "Inhibition effect of rhodanine for corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution", *Protection of Metals* 41: 581-585,2005.

Url-1<https://www.denizecilikvegemi.com/wp-content/uploads/2016/11/galvanic-corrosion.png>mrc&uact=8 (homojen korozyon) (Eri im tarihi: 2016

Url-2 https://www.denizcilikvegemi.com/wp-content/uploads/2016/11/galvanik_korozyon_internet_adreasi.png (Erişim tarihi: 2016)

Url-3 https://encrypted-tbn2.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcSw5Cs3VIjy-ed84n6G1Bqj6MeM1J9hjexhHAul_tQV19kOSU_n (taneler aras, korozyon adresi) (Erişim Tarihi: 2016)

Url-4 <https://osmanoluk.files.wordpress.com/2012/03/erozyon-korozyonu.pdf> (Erişim Tarihi: 2016)

Url-5 <http://odev.mentalmasturbasyon.com/kaynak/odev/makale/proje/korozyon-ve-korozyondan-korunma/> (Erişim Tarihi: 2016)

Url-6 <http://www.nitty-gritty.it/wp-content/uploads/2016/02/cc-axel.jpg> (aral, korozyonu) (Erişim Tarihi: 2016)

Üneri, S., "Korozyon ve Önlenmesi", Korozyon Derneği, Ankara, 136, 140, 145-149, 153, 175, 1998.

Xavier, JR., Nallaiyan, R., "Corrosion inhibitive properties and electrochemical adsorption behaviour of some piperidine derivatives on brass in natural sea water", J Solid State Electrochem 16: 3916402, 2012.

Xavier, JR., Nanjundan, S., Rajendran, N., "Electrochemical Adsorption Properties and Inhibition of Brass Corrosion in Natural Seawater by Thiadiazole Derivatives Experimental and Theoretical Investigation", Ind. Eng. Chem. Res. 51: 30643, 2012,

Yohai, L., Schreiner, W. H., Vázquez, M., Valcarce, M. B., "Brass corrosion in chlorinated tap water inhibited by phosphate ions", J Solid State Electrochem 19: 15596 1568, 2015.

Yüce, AO., "Kükürt içeren baz, organik maddelerin asidik ortamda yumu ak çeli in korozyonuna etkilerinin incelenmesi" (Doktora Tezi, Prof. Dr. Gülfeza KARDA), Adana, 2011.

Zarrouk, A., Zarrok, H., Salghi, R., Hammouti, B., Bentiss, F., Tourir, R., Bouachrine, M.,
Evaluation of N-containing organic compound as corrosion inhibitor for carbon steel in
phosphoric acid, J. Mater. Environ. Sci. 4: 177-192, 2013.

ÖZGEÇM

1989 y,l,nda Bingölün Solhan ilçesinde do du. İkokulu Elaz, Kaz,m Karabekir İlkö retim Okulunda ba lay,p Do ukent ilkö retim okulunda tamamlad,. Lise ö renimini Elaz, 75. Y,l Lisesinde tamamlad,. 2009 y,l,nda kazandı, , Bingöl Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2013 y,l,nda mezun oldu. 2014 y,l,nda girmiş olu u POMEM sınavı, kazanarak A.GAFFAR OKKAN POMEMø i 2015 y,l,nda bitirerek Sakarya Trafik Denetleme ube Müdürlü ünde göreve ba lad,. Bunu takiben 2013-2016 y,llar, içerisinde Bingöl Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde yüksek lisans, yaptı,.