



Sema Çelik

Çukurova University, semacelik84@hotmail.com, Adana-Turkey

Güray Kılınççeker

Çukurova University, gkilinc@cu.edu.tr, Adana-Turkey

Mustafa Kemal Sangün

Mustafa Kemal University, ksangun@mku.edu.tr, Adana-Turkey

<http://dx.doi.org/10.12739/NWSA.2017.12.1.2A0109>

**KLORÜRLÜ ORTAMLARDA (pH=8,0) BAKIRIN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARINA
KURT ÜZÜMÜ (*Lycium Barbarum L.*, *Solanaceae*) MEYVE KONSANTRESİNİN
İNİBİSYON ETKİLERİNİN BELİRLENMESİ**

ÖZ

Bu çalışmada, bakırın korozyon davranışlarına kurt üzümü (*Lycium barbarum L.*, *Solanaceae*) meyve konsantresinin inhibisyon etkisi %3,5 NaCl çözeltisinde (pH=8,0) potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi kullanılarak araştırılmıştır. Kurt üzümü meyve konsantresinin farklı derişimlerde akım-potansiyel eğrileri ve Nyquist diyagramı elde edilmiştir. Kurt üzümü meyve konsantresini içeren ve içermeyen %3,5 NaCl çözeltilerinde bekletildikten sonra bakır elektrotun taramalı elektron mikroskopi (SEM) ile yüzey görüntüleri kaydedilmiştir. Elde edilen sonuçlardan kurt üzümü meyve konsantresi %3,5 NaCl çözeltisinde bakırın korozyonunu engellediği belirlenmiştir. İnhibisyon etkinliğinin, kurt üzümü meyve konsantresinin derişimi ile değiştiği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Bakır, Elektrokimyasal Teknikler, Korozyon, Taramalı elektron mikroskopi (SEM), Kurt Üzümü

**DETERMINATION OF INHIBITION EFFECTS OF FRUIT CONCENTRATED GOJI BERRIES
(*Lycium barbarum L.*, *Solanaceae*) TO ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF THE
COPPER IN CHLORIDE MEDIUM (pH=8.0)**

ABSTRACT

In this study, the effect of *Lycium barbarum L.*, in the corrosion behaviour of copper has been investigated in 3.5% NaCl solution (pH=8.0) using potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Current-potential curve and Nyquist diagrams were obtained in different concentrations of *Lycium barbarum*. The surface morphology of copper after their exposure to 3.5% NaCl solution with and without of *Lycium barbarum* was examined by scanning electron microscopy (SEM). The obtained results show that, *Lycium barbarum* inhibits corrosion of copper in 3.5% NaCl solution. Inhibition activity was determined to increase with the concentration of *Lycium barbarum*.

Keywords: Copper, Electrochemical Techniques, Corrosion, Scanning Electron Microscopy (SEM), *Lycium Barbarum L*

How to Cite:

Çelik, S., Kılınççeker, G., and Sangün, M.K., (2017). Klorürlü Ortamlarda (pH=8,0) Bakırın Elektrokimyasal Davranışlarına Kurt Üzümü (*Lycium Barbarum L.*, *Solanaceae*) Meyve Konsantresinin İnhibisyon Etkilerinin Belirlenmesi, **Technological Applied Sciences (NWSATAS)**, 12(1):25-37, DOI: 10.12739/NWSA.2017.12.1.2A0109.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Bakır ve alaşımları eldesi, ekonomikliği nedeniyle teknikte geniş kullanım alanlarına sahiptir. Ancak en fazla korozyona uğrayan yapı malzemelerinde başında gelmektedir. Bu metallere ilgili literatürde verilen korozyon çalışmaları, daha çok bu metallere anodik polarizasyon davranışları üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu çalışmalara göre; nötr ve nötrale yakın pH'larda bakır yüzeyinde bakır oksit ve hidroksitlerinin oluşabileceği bilinmektedir. Böyle oksit ve hidroksit filmlerinin oluşması klorürlü ortamda bakır korozyonundaki olayların daha da karmaşık olmasına yol açar [1 ve 4].

Klorürlü ortamda bakırın çözünme reaksiyonu:



olabilir. Bu arada bakır oksit ve hidroksidi oluşabilir. Katodik tepkimeyi ise oksijenin indirgenmesi oluşturur:



Yüzeydeki çözünmeyen korozyon ürünleri anodik çözünme ve oksijen indirgenmesi reaksiyonlarının hızını azaltabilir. Pek çok çalışmada klorürlü çözeltide bakır korozyonunun CuCl_2^- kompleksi ile olduğunu bildirilmektedir. Anodik çözünme hızının CuCl_2^- 'nin çözeltiye difüzyon hızıyla orantılı olduğu, düşük klorürlü ortamlarda başlangıçta CuCl oluşabileceği daha sonra CuCl_2^- halinde çözünmenin süreceği, yüzeyde çözünmeyen korozyon ürünlerinin bulunmasının oksijen indirgenmesini önleyemeyeceği anlatılmıştır [5 ve 6].

Ayrıca NaCl içeren nötr ve alkali (pH=9,0) çözeltilerde bakırın anodik polarizasyonla (-1,500 V - +0,150 V) çizilen akım-potansiyel eğrilerinde en az üç potansiyel bölgesinin olduğu belirlenmiştir. Birinci potansiyel bölgesinde OH^- ve Cl^- iyonlarının elektrod yüzeyine adsorplanması sonucu bir pasif filmin oluştuğu, ikinci potansiyel bölgesinde yüzeye çöken $\text{Cu(OH)}_{\text{ads}}$ ve CuCl_{ads} 'nin bozunarak elektrolit fazına geçmesi sonucu bakırın CuCl_2^- halinde korozyona uğradığı ve üçüncü potansiyel bölgesinde ise artık korozyona uğrayan elektrot yüzeyinde çukurcukların oluştuğu belirtilmektedir [7 ve 8].

2. ÇALIŞMANIN ÖNEMİ (RESEARCH SIGNIFICANCE)

Bakır ve alaşımlarının korozyon özellikleri hakkında literatürde yer alan veriler, malzeme seçimi ve parça tasarımı için yeterli değildir. Bu nedenle, bakırın korozyon davranışlarına kurt üzümü (*Lycium barbarum L., Solanaceae*) meyve konsantresinin inhibisyon etkisi %3,5 NaCl çözeltisinde (pH=8,0) potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi kullanılarak araştırılmıştır. Kurt üzümü meyve konsantresinin farklı derişimlerde akım-potansiyel eğrileri ve Nyquist diyagramı elde edilmiştir. Bu çalışmada; toksik özelliği olmayan, kolay temin edilebilen ve uygulamaya yönelik bir inhibitör maddenin bulunması amaçlanmıştır.

3. DENEYSEL ÇALIŞMA (EXPERIMENTAL STUDY)

Bakırın elektrokimyasal davranışları; %3,5 NaCl çözeltisi ve %3,5 NaCl çözeltisine farklı derişimlerde (20 mL/L, 40 mL/L, 60 mL/L, 80 mL/L ve 100 mL/L) Kurt üzümü (*Lycium barbarum L.*, *Solanaceae*) meyve konsantresi eklenerek hazırlanan ortamlarda, sabit sıcaklıkta (298 ±0,1 K) pH'ın 8,0 olduğu koşullarda incelenmiştir. Çözeltilerin pH değerleri HCl ve NaOH ile ayarlanmıştır. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler analitik saflıktadır (Merck). Çalışılan ortamların sıcaklık ayarı termostatla (NUVE BM 101) sağlanmıştır.

Çalışma elektrodu olarak etkin alanı 0,50 cm² (%99,99 Cu) olan polyestere gömülü bakır çubuk elektrotlar, karşı elektrot olarak alanı 1 cm² olan Pt levha (Pt; %99,999 saflıkta) ve karşılaştırma elektrodu olarak da gümüş-gümüş klorür elektrot (Ag/AgCl, 3,0 M KCl) kullanılmıştır. Çalışmalarda, akım-potansiyel eğrileri potansiyokinetik olarak üç elektrot tekniği ile elde edilmiştir (Potansiyostat: Type CHI660c). Her ölçüm öncesi çalışma elektrodun yüzeyi; mekanik olarak metal parlaticıda değişik tanecik boyutlu (320-1200) zımpara kağıtları ile parlatma işlemine tabi tutulmuş (Dap-8 Struers), saf su ile yıkanıp kurutulmuştur. Deney süresince çözelti bir manyetik karıştırıcı ile sabit bir hızda karıştırılmış ve pH denetimi pH metre ile yapılmıştır (Edt Gp 353 Act pH). Sistemin dengeye gelmesi için 2,5 saat beklenmiştir. Çalışma elektrotları, gümüş-gümüş klorür elektroda karşı ölçülen denge potansiyelinden itibaren 0,001 V.s⁻¹ hızla önce katodik sonra da anodik yönde polarizlenerek akım-potansiyel eğrileri çizilmiştir (-1,800V - +1,800V aralığında). Elde edilen akım değerleri, elektrodun yüzeyi dikkate alınarak Microsoft Excel programı ile akım yoğunluğuna dönüştürülmüş ve yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Yüzey analizleri için SEM (JEOL) kullanılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA (FINDINGS AND DISCUSSIONS)

Bakırın; pH'sı 8,0 olan, farklı ortamlarda elde edilen deneysel bulguları şekil 1, 2, 4 ve Tablo 1'de verilmiştir. Şekil 1, 2; alternatif akım impedansı eğrilerini, Şekil 3; alternatif akım impedansı parametreleri ile elde edilen eşdeğer devre, Şekil 4; akım potansiyel eğrileri ve Şekil 5; yüzey görüntülerini içermektedir.

4.1. Bakırın; %3,5 NaCl ve %3,5 NaCl + x mL/L Kurt Üzümü Ekstraktlarını İçeren Ortamlardaki Elektrokimyasal Davranışları (x=20, 40, 60, 80, 100 mL) (Electrochemical Behaviors of Copper Containing 3.5% NaCl and 3.5% NaCl + x mL/L *Lycium barbarum* Extracts)

4.1.1. Alternatif Akım İmpedansı Yöntemiyle Polarizasyon Direncinin Belirlenmesi (Determination of Polarization Resistance by Alternating Current Impedance Method)

Alternatif akım impedansı tekniği ile Nyquist diyagramları 10⁵~10⁻³ Hz frekans aralığında 5 mV genlik kullanılarak elde edilmiştir (Şekil 1, 2). Ölçümler korozyon potansiyelinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen Nyquist diyagramlarından ilgili impedans parametreleri belirlenmiştir (Tablo 1). Korozyon potansiyeli %3.5 iyonu içeren ortamda -0.275 V, sıfır akım potansiyeli -0,657 V polarizasyon direnci 1400 Ω olarak ölçülmüştür (Şekil 2a, Şekil 4a ve Tablo 1).

4.1.2. Linear Polarizasyon Direnci Yöntemiyle Polarizasyon Direncinin Belirlenmesi (Determination of Polarization Resistance by Linear Polarization Resistance Method)

Bakırın elektrokimyasal davranışı, üç elektrot tekniği ile 298 K'de %3,5 NaCl ortamında, bu ortama inhibitör olarak farklı derşimlerde kurt üzümü ekstraktı eklenerek, bir başka teknik olan, polarizasyon direnci yöntemiyle (LPR) belirlenmiştir. Bakırın referans elektroda karşı açık devre potansiyeli belirlendikten sonra 0,1 mV/s tarama hızıyla, ± 10 mV'luk potansiyel değişimi sağlanarak, akım-potansiyel grafikleri oluşturulmuştur. Cihazdan elde edilen direnç değerleri elektrotun yüzey alanı ile çarpılmıştır. Hesaplanan direnç değerlerinden Stern-Geary (Eşitlik 5) bağıntısı ile korozyon akımı belirlenmiştir (Tablo 1).

$$i_{corr} = BR_p^{-1} \quad (5)$$

Eşitlik 5'de B sabitinin değeri $0,026 \text{ Vdec}^{-1}$ alınmıştır [9]. Nyquist diyagramlarında görüldüğü gibi polarizasyon direnci sırası ile 1400 Ω (a), 14500 Ω (b), 30000 Ω (c), 40000 Ω (d), 60000 Ω (e) ve 2000 Ω (f) olarak ölçülmüştür (Tablo 1). Kurt üzümü derişiminin artırılması ile polarizasyon direncinin arttığı kaydedilmiştir. Direncin artması sonucu korozyon hızı azalmaktadır [10 ve 18].

4.1.3. Alternatif Akım İmpedansı ve Linear Polarizasyon Direnci Bulgularının Değerlendirilmesi (Evaluation of Alternative Current Impedance and Linear Polarization Resistance Findings)

Bakırın korozyon davranışlarını belirlemek için; %3,5 NaCl ve %3,5 NaCl+kurt üzümü içeren ortamlarda elektrotların 2,5 saat bekletilmesi sonunda $10^5 \sim 10^{-3}$ Hz frekans bölgesinde 5 mV genlik uygulanılarak impedans diyagramları (Nyquist eğrileri) elde edilmiştir. İnhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlarda önerilen eşdeğer devre modeli benzer olup şekil 3'de verilmiştir. %3,5 NaCl ve %3,5 NaCl + kurt üzümü içeren ortamlardaki eşdeğer devre modelinde; çözelti direnci (R_s), film direnci (RF), por direnci ($R_{por}=R_{ct}+R_d+R_a$) ve sabit faz elementi (CPE1 ve CPE2) bulunmaktadır. Polarizasyon direnci (R_p) iki kısımdan oluşmaktadır. Birincisi por direnci (R_{por}), polarizasyon direncinin bir bölümü olarak tanımlanmıştır. Por direnci; yük transfer direnci, difüzyon direnci ve akümülyasyon dirençlerini içermektedir. İkinci direnç ise film direncidir. Eşdeğer devrelerde kapasitör yerine geçecek ama koşullara göre direnç etkisi de gösterebilecek bir kavram olarak yüzeyin sabit faz elementi (CPE) tanımlanmıştır (Şekil 3). İnhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlarda 2,5 saat bekleme süresi sonunda elde edilen impedans diyagramlarının ideal yarım daire şeklinde olmadığı belirlenmiştir (Şekil 1a, b, c, d, e ve f).

$$\%IE = \frac{R_p(inh) - R_p}{R_p(inh)} \times 100 \quad (6)$$

Eşitlik 6 ile hesaplanan inhibisyon etkinlikleri Tablo 1'de verilmiştir. İnhibisyon etkinlik yüzdeleri incelendiğinde; ortama kurt üzümü eklenmesiyle bakır yüzeyinde bir film oluşmaktadır. Film; yüzeyin çözünürlüğü az olan Cu_2O , CuO , $Cu(OH)_2$ ve $CuO \cdot xH_2O$ bileşikler ile örtülmesinden kaynaklanmaktadır [18 ve 21]. İnhibitör derişiminin artırılması, film oluşum hızını artırmakta bununla birlikte inhibisyon etkinliğinde artış görülmektedir (Şekil 1).

4.1.4. Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrilerinin Belirlenmesi (Determination of Potentiodynamic Polarization Curves)

%3,5 NaCl ve bu ortamlara farklı derişimlerde kurt üzümü ekstraktı ilave edilmiş çözeltilerde yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri çizilerek bakırın elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. Bakır elektrotun referans elektrota karşı açık devre potansiyeli ölçüldükten sonra, 1,0 mV/s tarama hızıyla önce katodik yöne doğru (-1,800 V), daha sonra anodik yöne doğru (+1,800 V) tarama yapıldı. Cihazdan elde edilen log i değerleri elektrotun yüzey alanına bölünerek akım yoğunluğu değerleri belirlenmiştir (Şekil 4). Korozyon potansiyelleri (E_{corr}) doğrudan cihazdan okunarak bu eğrilerden, korozyon potansiyelleri ($E_{i=0}$), Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile akım yoğunluğu (i_{corr}) belirlenmiştir. %3,5 NaCl ve %3,5 NaCl+ Kurt üzümü içeren ortamlarda elde edilen akım-potansiyel eğrileri Şekil 4a-f'de verilmiştir. Kurt üzümü derişiminin arttırılması ile birlikte korozyon potansiyelleri (E_{corr}) daha pozitif (anodik), sıfır akım potansiyelleri ise ($E_{i=0}$) daha negatif (katodik) yöne kaydığı belirlenmiştir. Sıfır akım potansiyellerinin negatif yönde kayması, kurt üzümü moleküllerinin katodik inhibitör özelliği sergilediğinin kanıtıdır. Ayrıca metalin korozyon potansiyelinin pozitif yöne kayması ile korozyon akımı (i_{corr})'nın düşmesi sonucu korozyon hızı da azalmaktadır [19 ve 24].

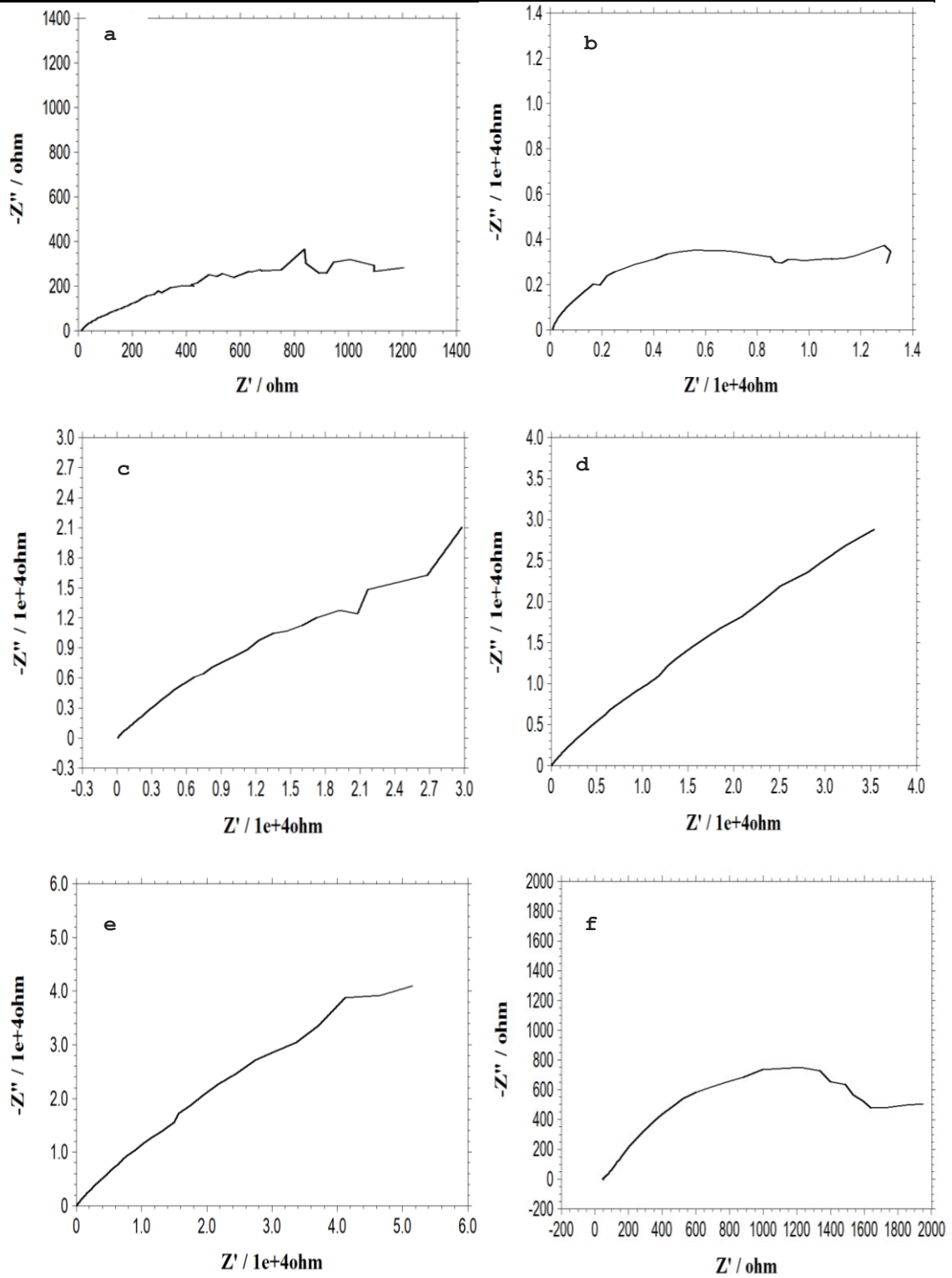
Örneğin;

- $E_{corr}=-0,275$ V, $E_{i=0}=-0,657$ V, $i_{corr}=185,7 \times 10^{-7}$ Acm⁻²,
- $E_{corr}=-0,175$ V, $E_{i=0}=-0,510$ V, $i_{corr}=17,9 \times 10^{-7}$ Acm⁻²,
- $E_{corr}=-0,168$ V, $E_{i=0}=-0,435$ V, $i_{corr}=8,7 \times 10^{-7}$ Acm⁻²,
- $E_{corr}=-0,111$ V, $E_{i=0}=-0,256$ V, $i_{corr}=6,5 \times 10^{-7}$ Acm⁻²,
- $E_{corr}=-0,105$ V, $E_{i=0}=-0,128$ V, $i_{corr}=4,3 \times 10^{-7}$ Acm⁻²,
- $E_{corr}=-0,173$ V, $E_{i=0}=-0,232$ V, $i_{corr}=130,0 \times 10^{-7}$ Acm⁻² olarak belirlenmiştir (Tablo 1).

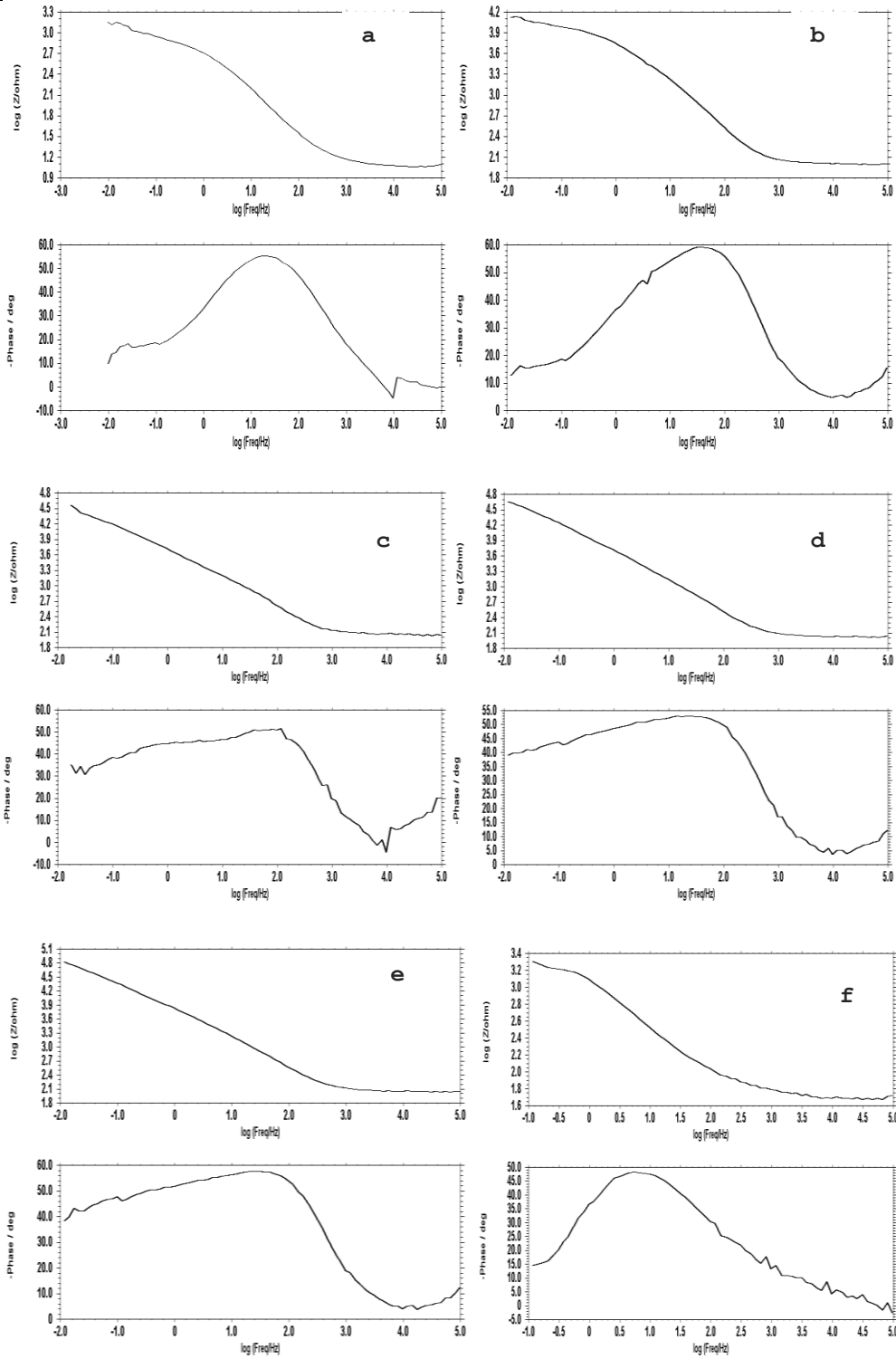
Tablo 1. Bakırın; %3,5 NaCl ve %3,5 NaCl+kurt üzümü çözeltilisinde elde edilen korozyon potansiyeli (E_{corr}); korozyon akımı (i_{corr}); sıfır akım potansiyeli ($E_{i=0}$); polarizasyon direnci (R_p) ve inhibitör etkinlik yüzdesi (%IE) değerleri

(Table 1. The corrosion potentials (E_{corr}), corrosion currents (i_{corr}), zero current potentials ($E_{i=0}$); polarization resistances (R_p), inhibition efficiencies (IE%) for the copper in the solution of Lycium barbarum L., Solanaceae at five different concentrations ranging from 20 mL/L to 100 mL/L and in the 3.5% NaCl solution in the presence and absence of different concentrations of Lycium barbarum L., Solanaceae)

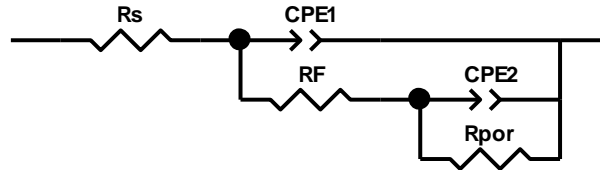
Ortam (298 K, pH=8,0)	E_{corr} /V (vs. Ag/AgCl)	i_{corr} ($\times 10^{-7}$) (Acm ⁻²)	$E_{i=0}$ /V (vs. Ag/AgCl)	R_p ($\times 10^4$) (ohm)	% IE
%3,5 NaCl	-0,275	185,700	-0,657	0,140	0
%3,5 NaCl +20 mL/L Kurt üzümü	-0,175	17,930	-0,510	1,450	90,345
%3,5 NaCl +40 mL/L Kurt üzümü	-0,168	8,666	-0,435	3,000	95,333
%3,5 NaCl +60 mL/L Kurt üzümü	-0,111	6,500	-0,256	4,000	96,500
%3,5 NaCl +80 mL/L Kurt üzümü	-0,105	4,330	-0,128	6,000	97,666
%3,5 NaCl +100 mL/L Kurt üzümü	-0,173	130,000	-0,232	0,200	30,000



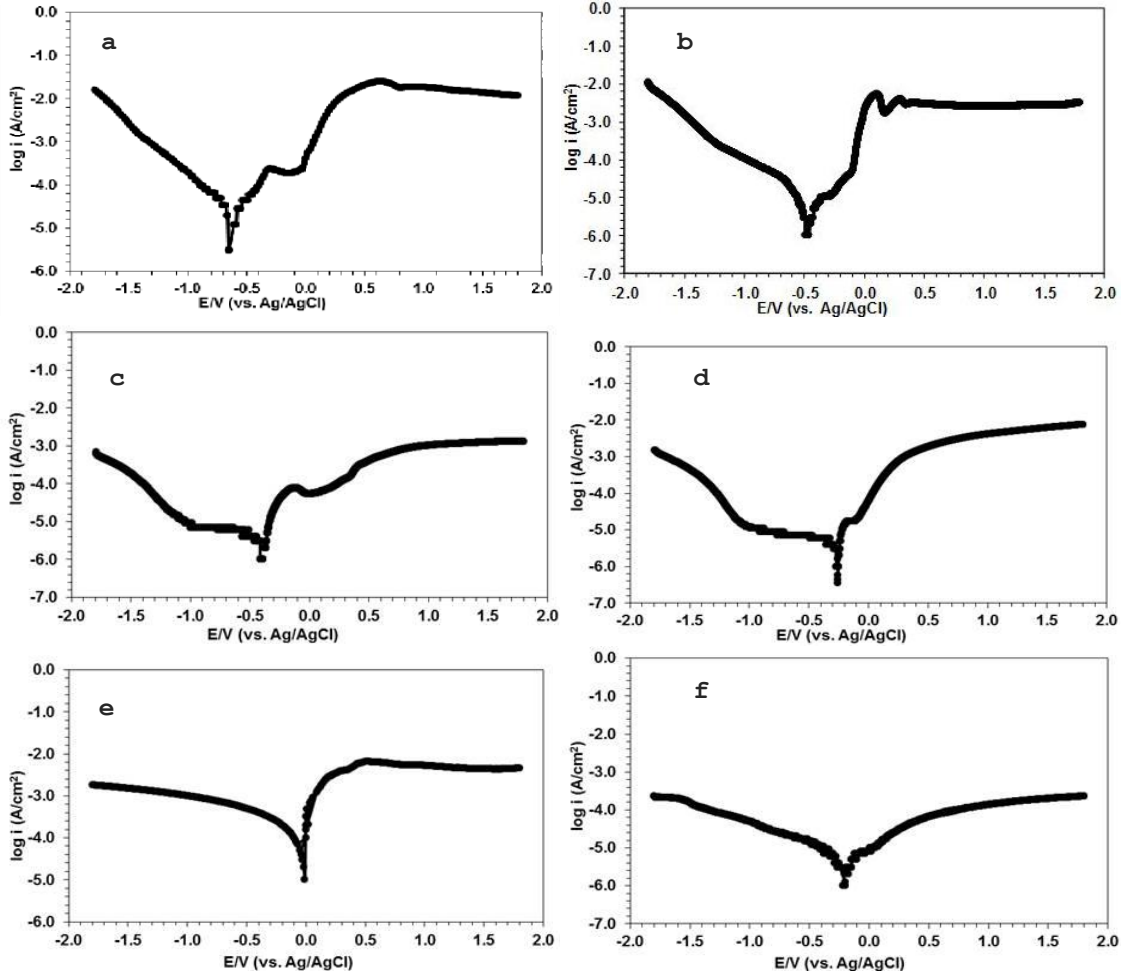
Şekil 1. Bakırın; pH'sı 8,0 Olan, %3,5 NaCl (a), %3,5 NaCl +20 ml/L kurt üzümü (b) %3,5 NaCl +40 ml/L kurt üzümü (c), %3,5 NaCl +60 ml/L kurt üzümü (d), %3,5 NaCl +80 ml/L kurt üzümü (e) ve %3,5 NaCl +100 ml/L kurt üzümü (f) içeren çözeltilerde elde edilen Nyquist eğrileri (Figure 1. The Nyquist plots of copper obtained in 3.5% NaCl (a), 3.5% NaCl(a) + x mL/L Lycium barbarum L., Solanaceae solution at pH=8.0 [x=20(b), 40(c), 60(d), 80(e), 100(f) mL/L])



Şekil 2. Bakırın; pH'sı 8,0 Olan, %3,5 NaCl (a), %3,5 NaCl +20 ml/L kurt üzümü (b) %3,5 NaCl +40 ml/L kurt üzümü (c), %3,5 NaCl +60 ml/L kurt üzümü (d), %3,5 NaCl +80 ml/L kurt üzümü (e) ve %3,5 NaCl +100 ml/L kurt üzümü (f) içeren çözeltilerde elde edilen Bode eğrileri. (Figure 2. The Bode plots of copper obtained in 3.5% NaCl (a), 3.5% NaCl(a) + x mL/L Lycium barbarum L., Solanaceae solution at pH=8.0 [x=20(b), 40(c), 60(d), 80(e), 100(f) mL/L])



Şekil 3. Eşdeğer devre (a) %3,5 NaCl, (b) %3,5 NaCl+ Kurt üzümü
(Figure 3. Equivalent circuit (a) 3.5% NaCl, (b) 3.5% NaCl + Lycium
barbarum L., Solanaceae)

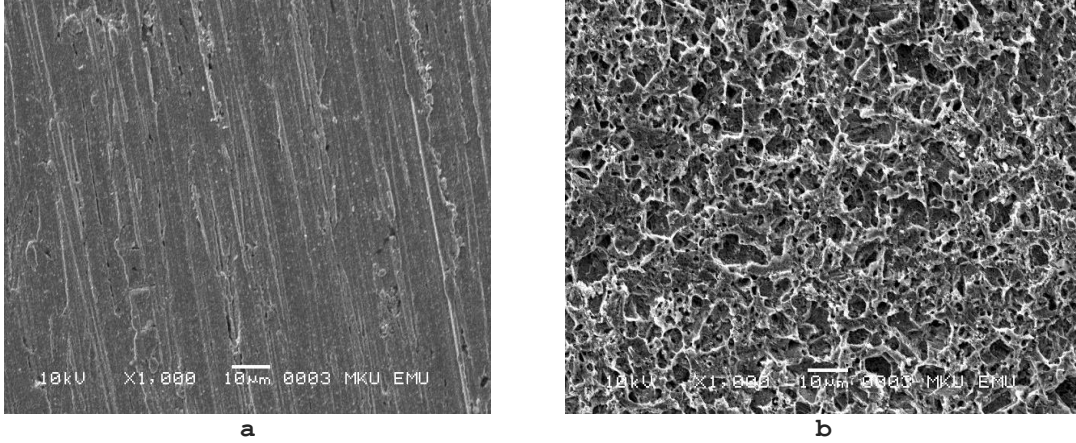


Şekil 4. Bakırın; pH'sı 8,0 Olan, %3,5 NaCl (a), %3,5 NaCl+20 mL/L Kurt üzümü (b) %3,5 NaCl +40 mL/L Kurt üzümü (c) , %3,5 NaCl +60 mL/L Kurt üzümü (d), %3,5 NaCl +80 mL/L Kurt üzümü (e) ve %3,5 NaCl +100 mL/L Kurt üzümü (f) içeren çözeltilerde elde edilen akım-potansiyel eğrileri
(Figure 4. The current-potential curves of copper obtained in 3.5% NaCl (a), 3.5% NaCl (a) + x mL/L Lycium barbarum L., Solanaceae solution at pH=8.0 [x=20 (b), 40 (c), 60 (d), 80 (e), 100 (f) mL/L])

4.2. Bakırın Yüzey Analizleri (Copper Surface Analysis)

Şekil 5a'da görüldüğü gibi %3,5 Cl⁻ iyonu içeren ortamda bakır yüzeyinde birden çok çukurların oluştuğu görülmektedir. Klorür iyonu; metal yüzeyinde seçimli olarak adsorplanarak metal/çözelti etkileşimini arttırmakta, ara yüzeyin direncini (1400 Ω; Tablo 1) azalmakta ve bunun sonucu metalin çukur korozyonuna uğramasını kolaylaştırmaktadır [25 ve 28].

Şekil 5b'de NaCl+Kurt üzümü içeren ortamlarda çıplak bakır yüzeyinde oluşan çukurların ince bir film tabakası ile örtüldüğü çok net olarak görüntülenmiştir. Film oluşumu metal/çözelti etkileşimini azaltmaktadır. Ayrıca film oluşumu polarizasyon direncini (1450-60000 Ω)'de artırmaktadır. Metal yüzeyini kaplayan film, klorür iyonlarının seçimli olarak yüzeyde adsorplanmasını bloke etmektedir. Bunun sonucu olarak da korozyon hızı azalmaktadır [19, 20, 26 ve 29].



Şekil 5. Bakırın; %3,5 NaCl (a) ve %3,5 NaCl+ x ml/L Kurt üzümü Ekstraktlarını (b) İçeren Ortamlarda elde edilen SEM görüntüleri (x=80 ml)

(Figure 5. SEM micrograph of copper exposed to 3.5% NaCl (a), and 3.5% NaCl+80 mL/L *Lycium barbarum L.*, *Solanaceae* (b) solutions)

4.3. Katodik Tepkimeler (Cathodic Reactions)

Katodik polarizasyon şartlarında, beklenen katodik reaksiyonlar oksijen ve/ya da hidrojen indirgenmeleridir:



İndirgenme yarı tepkimelerinin tersinir elektrot potansiyelleri; 298 K ve 1 atm'de,

$$E^0_{O_2/OH^-} = 0,401 + 0,0591pOH \quad (9)$$

$$E^0_{H^+/H_2} = 0,000 - 0,0591pH \quad (10)$$

pH=8,0 için;

$$E^0_{O_2/OH^-} = 0,7556V, \quad E^0_{H^+/H_2} = -0,4728V \text{ olarak hesaplanır.}$$

pH=8,0'da teorik olarak hesaplanan denge potansiyeli (0,062 V), açık devre potansiyelleri (-0,275 - -0,105 V) ve sıfır akım potansiyelleri (-0,657 - -0,028 V) birbirleri ile kıyaslandığında, katodik polarizasyon sırasında potansiyel -1,000 V'a ulaşıncaya kadar sudan hidrojen çıkışı devam eder. Bununla birlikte bakır kompleksi halinde çözünme tepkimesi de gerçekleşmektedir [20, 30 ve 32]. Bu nedenle aktivasyon denetimli hidrojen indirgenmesi tepkimesinin gerçekleştiği potansiyel bölgesi daha negatif potansiyellere kaymaktadır. Sıfır akım potansiyelleri de katodik yöne kayma göstermiştir. Polarizasyon eğrilerinin katodik bölgede iki farklı

değişme biçimi görülmektedir. Katodik akım-potansiyel eğrilerinde düşük aşırı gerilimlerde oksijen, yüksek aşırı gerilimlerde ise hidrojen iyonları indirgenir. Katodik akım-potansiyel eğrilerinde, sınır akımındaki değişimler ortamdaki iyon ve moleküllerden ileri gelir. Klorür gibi aktifleyici iyonlar sistemi polarizasyon karakterini değiştirmektedir. Bakır; korozyon potansiyelinden itibaren katodik yöne polarize edildiğinde, inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlarda ilk önce oksijen molekülleri, sonra hidrojen iyonu indirgenme tepkimeleri gerçekleşir. Bakırın korozyon hızı; katodik tepkimede etkin olan inhibitör moleküllerin derişime bağılı olarak yüzeyde adsorplanarak oluşturduğu filmin direncine ve çözelti içerisindeki oksijenin indirgenmesi sonucu oluşan hidroksil iyonunun adsorplanması ile değişir. Bir başka deyişle katodik tepkime hızı; metal yüzeyindeki film oluşumu ve oksijen moleküllerinin indirgenmesi ile denetlenir [21 ve 33].

5. SONUÇ VE ÖNERİLER (CONCLUSION AND RECOMMENDATIONS)

Bakırın; kurt üzümü meyve konsantresini içeren ve içermeyen %3,5 NaCl çözeltilerinde korozyonu ile ilgili olarak yapılan araştırmalardan; anodik ve katodik polarizasyon karakteristiklerinin, malzemenin, ortamın içerdiği moleküllerin türü ve derişimine bağılı olarak değiştiği saptanmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

- Bakırın korozyon hızı; pH'ın 8,0 olduğu koşullarda Cl^- iyonu içeren ortamlara göre kurt üzümü meyve konsantresini içeren ortamlarda yüzeyin, çözünürlüğü az olan $Cu_2O, CuO, Cu(OH)_2$ ve $CuO.xH_2O$ bileşikleri ile örtülmesinden dolayı azalmaktadır. Bakırın korozyon hızındaki azalma kurt üzümü meyve konsantresinin miktarına bağılı olarak arttığı açık olarak görülmektedir. Klorürlü ortamda ise bakırın korozyon hızı, $CuCl_2^-$ kompleksinin oluşumu ve yüzeydeki korozyon ürünlerinin kararsızlığı nedeniyle artmaktadır.
- Katodik akım; pH=8,0'de, başlıca oksijenin, yüzeydeki korozyon ürünlerinin ve H^+ iyonunun indirgenmesini karşılamaktadır. Kurt üzümü meyve konsantresinin miktarına bağılı olarak gözlenen sınır akımındaki artış, olasılıkla $Cu_2O, CuO, Cu(OH)_2$ ve $CuO.xH_2O$ bileşiklerinin bozunması sonucu yüzey filmi içerisindeki Cu^{2+} iyonlarının indirgenmesinden kaynaklanmaktadır.
- Bakırın; kurt üzümü meyve konsantresini içeren ve içermeyen %3,5 NaCl çözeltilerinde elde edilen polarizasyon eğrilerinde anodik bölgede iki pik görülmektedir. Birinci anodik pikte OH^- ve Cl^- iyonlarının adsorplanması sonucu yüzey poröz bir tabaka ile örtülmektedir. İkinci anodik pikde ise metalin yüzeyinde oluştuğu varsayılan poröz tabakanın bozunması ile birlikte çukurcuklar oluşmaktadır.
- Isıtma ve soğutma sistemlerinde kullanılan bakır ve alaşımlarını sabit sıcaklıkta (298 K), pH=8,0'da koruma uygulamalarının, inhibisyon etkinliğinin en yüksek olduğu (80 mL/L) kurt üzümü meyve konsantresi ile yapılması önerilir.
- pH=8,0'da inhibitör etkinliği derişimin artmasıyla artmaktadır. Kritik derişim 80 ml/L (%97,7) dir. 100 mL/L (%30,0) inhibitör içeren ortamlarda koruma azalmaktadır. Bir inhibitörün en düşük konsantrasyonda kullanılması ekonomik açıdan tercih edilir.



Tavsiye edilen derişimlerin altında ve üstünde korozyon hızında artış gözlenebileceği göz önünde bulundurulmalıdır.

- Klorürlü ortamlara göre, pH=8,0'da kurt üzümü ilave edilen ortamlarda korozyon potansiyeli anodik, sıfır akım potansiyeli ise katodik yöne kaydığı saptanmıştır. Bu nedenle kurt üzümü meyve konsantresinin katodik inhibitör olduğu kanısına varılmıştır.

NOT (NOTICE)

Bu çalışma, 5-7 Ekim 2016 tarihleri arasında Bayburt'ta düzenlenen 14. Uluslararası Korozyon Sempozyumu (KORSEM2016)'da sözlü bildiri olarak sunulduktan sonra genişletilmiş ve yeniden yapılandırılmıştır.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENTS)

Bu çalışma Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimince Desteklenmiştir. Proje Numarası: FBA-2016-6571.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Erbil, M., (2012). Korozyon, İlkeler-Önlemler, Korozyon Derneği Yayını, Ankara.
2. Crundwell, F.K., (1992). The Anodic Dissolution of Copper in Hydrochloric Acid Solutions, *Electrochim. Acta.*, Vol:37, No:15, pp:2707-2714.
3. Erbil, M., (1987). Alternatif Akım (A.C.) İmpedansı Yöntemiyle Korozyon Hızı Belirlenmesi, *Doğa*, Cilt:3, Sayfa:100-111.
4. Kılınççeker, G., (2008). The Effect of Acetate Ions on Electrochemical Behavior of Brass in Chloride Solutions, *Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol:329, pp:112-118.
5. Kılınççeker, G., Yazıcı, B., Yılmaz, A.B., and Erbil, M., (2008). The Effect of Phosphate Ions on the Electrochemical Behavior of Copper in Sulphate Solutions, *British Corrosion Journal*, Vol:37, pp:23-30.
6. Kılınççeker, G. and Doğan, T., (2016). The Influences of Glucose on Corrosion Behaviour of Copper in Chloride Solution, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, Vol:52, No:5, pp:910-920.
7. Kılınççeker, G. and Menekşe, C., (2015). The Effect of Acetate Ions on the Corrosion of Reinforcing Steel in Chloride Environments. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, Vol:51, No:4, pp:659-666.
8. Kılınççeker, G. and Çelik, S., (2013). Electrochemical Adsorption Properties and Inhibition of Copper Corrosion in Chloride Solutions by Ascorbic Acid: Experimental and Theoretical Investigation. *Ionics*, Vol:19, No:11, pp:1655-1662.
9. Stern, M. and Geary, A.L., (1957). *J. Electrochem. Soc.* Vol:104, p:56.
10. Sankarapavinasam, S. and Ahmed, M.F., (1992). Benzenethiols as Inhibitors for the Corrosion of Copper, *J. Appl. Electrochem.*, Vol:22, No:4, pp:390-395.
11. Kılınççeker, G. and Erbil, M., (2010). The Effect of Phosphate Ions on the Electrochemical Behaviour of Brass in Sulphate solutions, *Mater. Chem. Phys.*, 2010, Vol:119, No:1-2, pp:30-39.
12. Crousier, J., Pardessus, L., and Crousier, J.P., (1988). Voltammetry Study of Copper in Chloride Solution, *Electrochim. Acta.*, Vol:33, No:8, pp:1039-1042.



13. Bockris, J.O.M. and Reddy, A.K.N., (1977). Modern Electrochemistry, Vol:2, Plenum Press, New York.
14. Abd El-Maksoud, S.A. and Fouda, A.S., (2005). Some Pyridine Derivatives as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in Acidic Medium, Materials Chemistry and Physics, Vol:93, pp:84-90.
15. Crundwell, F.K., (1992). The Anodic Dissolution of Copper in Hydrochloric Acid Solutions, Electrochim. Acta., Vol:37, No:15, pp:2707-2714.
16. Rozenfeld, I.L. and Hardin, R., (1981). Corrosion Inhibitors, McGraw-Hill, New York.
17. Pourbaix, M., (1966). Atlas of Electrochemical Aqueous Solutions, Pergamon Press, New York pp:384-392.
18. Özcan, M., Dehri, İ., and Erbil, M., (2004). Organic Sulphur-containing Compounds as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Acidic Media: Correlation Between Inhibition Efficiency and Chemical Structure, Applied Surface Science, Vol:236, pp:155-164.
19. Kılınççeker, G. and Galip, H., (2009). Electrochemical Behaviour of Zinc in Chloride and Acetate Solutions, Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, Vol:45, pp:232-240.
20. Kılınççeker, G. and Galip, H., (2008). The Effect of Acetate Ions on Electrochemical Behavior of Copper in Chloride Solutions, Materials Chemistry and Physics, Vol:110, pp:380-386.
21. Leckie, H.P. and Uhling, H.H., (1996). J. Electrochem. Soc., Vol:113, p:1262.
22. Perez Sanchez, M., Barrera, M., Gonzalez, S., Souto, R.M., Salvarezza, R.C., and Arvia, A.J., (1990). Electrochemical Behaviour of Copper in Aqueous Moderate Alkaline Media, Containing Sodium Carbonate and Bicarbonate, and Sodium Perchlorate, Electrochim. Acta., Vol:35, No:9, pp:1337-1343.
23. Souto, R.M., Perez, Sanchez, M., Barrera, M., Gonzalez, S., Salvarezza, R.C., and Arvia, A.J., (1992). The Kinetics of Pitting Corrosion of copper in Alkaline Solutions Containing Sodium Perchlorate, Electrochim. Acta., Vol:37, No:8, pp:1437-1443.
24. Cordeiro, G.G.O., Barcia, O.E., and Mattos, O.R., (1993). Copper Electrodeposition Mechanism in a 1M Sulphate Medium, Electrochim. Acta., Vol:38, No:2-3, pp:319-324.
25. Laz, M.M., Souto, R.M., Gonzolez, S., Salvarezza, R.C., and Arvia, A.J., (1992). The Formation of Anodic Layers on Annealed Copper Surfaces in Phosphate-Containing Solutions at Different pH, Electrochim. Acta., vol:37, No:4, pp:655-663.
26. Marahusin, L., Kokot, S., and Schweinsberg, D.P., (1993). The Electrogeneration of Oxygen at Copper and Iron Electrodes and its Interaction with Cotton Fabric, Corros. Sci., Vol:34, No:6, pp:1007-1016.
27. Evans, G.P., (1990). Advances in Electrochemical Science and Engineering, Vol:1, pp:1-74, VCH, Weinheim.
28. Popova, A.K., Raicheva, S.N., Sokolova E.I., and Christov M.V., (1996). A. Chem. Soc. Langmuir. A-G1:005.
29. Lipkowski, J. and Ross, P.N., (1992). Adsorption of Molecules at Metal Electrodes, VCH, New York.
30. Damaskin, B.B., Petrii, O.A., and Batrakov, V.V., (1971). Adsorption of Organic Compounds on Electrodes, Plenum Press, New York.
31. Abdallah, M., (2004). Antibacterial Drugs as Corrosion Inhibitors for Corrosion of Aluminum in Hydrochloric Solution, Corrosion Science, Vol:46, pp:1981-1996.



-
32. Abdallah, M., (2002). Rhodanine Azosulpha Drugs as Corrosion Inhibitors for Corrosion of 304 Stainless Steel in Hydrochloric Acid Solution, *Corrosion Science* , Vol:44, pp:717-728.
 33. Yoshimura, M., Honda, K., Kondo, T., Rao, T.N., Tryk, D.A., and Fujishima, A., (2002). Electrochemical Examination of the Ascorbic Acid Radical Anion in Non-Aqueous Electrolytes, *Electrochimica Acta*, Vol:47, No:27, pp:4387-4392.