

Alkali ortamda bakırın korozyonu üzerine askorbik asidin inhibitör davranışı

Inhibitor action of ascorbic acid on the corrosion of copper in alkaline medium

Sema ÇELİK¹, Güray KILINÇÇEKER²

¹Fen Bilimleri Enstitüsü, Çukurova Üniversitesi, Adana, Türkiye.
semacelik84@hotmail.com

²Kimya Bölümü, Fen-Edebiyat Fakültesi, Çukurova Üniversitesi, Adana, Türkiye.
gkilinc@cu.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 30.04.2016, Kabul Tarihi/Accepted: 23.08.2016
* Yazışılan yazar/Corresponding author

doi: 10.5505/pajes.2016.83702
Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

Bu çalışmada, bakırın korozyon davranışlarına askorbik asidin etkisi %3.5 NaCl çözeltisinde (pH=9.0) potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi kullanılarak araştırılmıştır. Askorbik asidin farklı derişimlerde akım-potansiyel eğrileri ve Nyquist eğrileri elde edilmiştir. Askorbik asit içeren ve içermeyen %3.5 NaCl çözeltilerinde bekletildikten sonra bakır elektrotun taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile yüzey görüntüleri kaydedilmiştir. Elde edilen sonuçlardan askorbik asit %3.5 NaCl çözeltisinde bakırın korozyonunu engellemektedir. İnhibisyon etkinliğinin askorbik asit konsantrasyonundaki azalma ile arttığı tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Bakır, Elektrokimyasal teknikler, Korozyon, Adsorpsiyon izotermi

Abstract

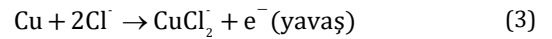
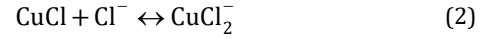
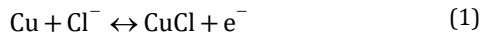
In this study, the effect of Ascorbic acid in the corrosion behaviour of copper has been investigated in 3.5% NaCl solution (pH=9.0) using potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Current-potential curve and Nyquist diagrams were obtained in different concentrations of ascorbic acid. The surface morphology of copper after their exposure to 3.5% NaCl solution with and without of ascorbic acid was examined by scanning electron microscopy (SEM). The obtained results show that, ascorbic acid inhibits corrosion of copper in 3.5% NaCl solution. Inhibition activity was determined to increase with decrease in the concentration of ascorbic acid.

Keywords: Copper, Electrochemical techniques, Corrosion, Adsorption isotherm

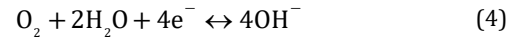
1 Giriş

Bakır, balıklar için kuvvetli bir zehirdir. Sertliği yüksek olan sulara zehir etkisi düşüktür. Suda bulunan çözünmüş tuzlar bakırın toksik etkisini azaltmaktadır. 2.5 mg/L Cu²⁺ iyonu sucul bitkilere zarar vermez. İçme sularında maksimum 0.05 mg/L Cu²⁺ iyonu bulunmalıdır. Balıklar üzerindeki etkisi, çeşitli doku ve organlarda birikmesi ile olur. Balıklar, Cu²⁺ iyonunu solungaçları, besin ve deri aracılığı ile almaktadır. Balıkların doku ve organlarındaki metal birikiminin incelenmesi, metallerin vücuttaki biyotransformasyonu, atılımı ve kontaminasyonu bakımından önemlidir [1],[2].

Bakır ve alaşımları, eldesi ve ekonomikliğı nedeniyle teknikte geniş kullanım alanlarına sahiptir. Ancak, en fazla korozyona uğrayan yapı malzemelerinin de başında gelmektedir. Bu metallerle ilgili literatürde verilen korozyon çalışmaları, daha çok bu metallerin anodik polarizasyon davranışları üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu çalışmalara göre; nötr ve zayıf bazik ortamlarda metal yüzeyinde CuO ve Cu(OH)₂'lerin oluşma olasılığının yüksek olduğu belirtilmektedir. Bakır oksit ve hidroksit filmlerinin oluşması klorürlü ortamda bakırın elektrokimyasal davranışlarının düzensizliğini artırır [3]. Literatürde klorür iyonu içeren ortamlarda bakırın çözünme tepkimesinin aşağıdaki şekilde olabileceğı önerilmiştir:



Katodik tepkimeyi ise oksijenin indirgenmesi;



oluşturur. Metal yüzeyindeki korozyon ürünlerinin oluşturduğu film anodik çözünme ve katodik olarak oksijen moleküllerinin indirgenme hızını azaltabilir. Pek çok araştırmada, Cl⁻ iyonu içeren çözeltilerde, meydana gelen korozyon ürünü olarak bakırın bakır kompleksi şeklinde bulunduğu bildirilmektedir. Anodik çözünme hızının CuCl₂'nin çözeltiye difüzenerek taşınmasıyla orantılı

olduğı, düşük Cl⁻ iyonu ihtiva eden ortamlarda başlangıçta CuCl oluşabileceğı daha sonra CuCl₂ halinde çözünmenin artacağı, yüzeyde çözünmeyen korozyon ürünlerinin bulunmasının oksijen indirgenmesini önleyemeyeceğı anlatılmıştır.

NaCl içeren alkali (pH=9.0) çözeltilerde bakırın anodik polarizasyonla (-1.500 V - +0.150 V) elde edilen akım-potansiyel grafiklerinde en az üç önemli potansiyel aralığı olduğu saptanmıştır. 1'nci potansiyel aralığında OH⁻ ve Cl⁻ iyonlarının adsorpsiyonu sonucu metal yüzeyi bir film ile kapladığı, 2'nci potansiyel aralığında yüzeydeki CuOH_{ads} ve

CuCl_{ads}'nin çözünerek elektrolit fazına geçmesi sonucu

bakırın CuCl₂⁻ halinde aşındığı ve 3'nci potansiyel aralığında ise artık aşınan metal yüzeyinde çukurcukların açığa çıktığı belirtilmektedir [4].

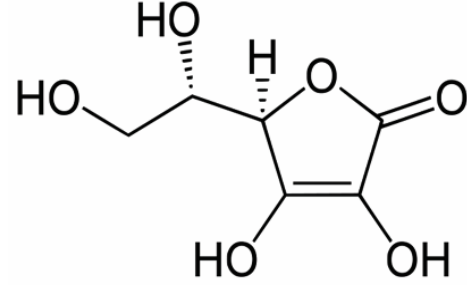
Metal yüzeyine adsorplanan iyon ya da moleküller korozyon hızını etkilemektedir. Korozif ortama az miktarda ilave edildiklerinde metalin korozyon hızını denetimli olarak düşüren veya sonlandıran maddeler inhibitör olarak adlandırılır. Alternatif metal kullanımının ekonomik olmadığı koşullarda, ortamın korozif özelliklerini azaltmak amacıyla inhibitörler kullanılmaktadır. Özellikle kapalı devre ısıtma-soğutma sistemlerinde inhibitör seçimi korozyonla mücadelede en ekonomik yöntemi oluşturmaktadır.

Genel olarak sanayide organik yapıdaki inhibitörler tercih edilmektedir. Organik inhibitörler metal yüzeyine adsorplanarak metalin çözünme ve indirgenme tepkimelerinin hızını azaltırlar. Metali korumak için kullanılacak inhibitörün seçimi sırasında, metali hangi oranda koruyabildiği ölçüsü haricinde, kullanılan maddelerin çevreye etkilerini de dikkate almak gerekmektedir. Çünkü bazı maddeler metallerin korozyon hızlarını azaltmasına karşın toksik özellik gösterebilirler. Sahip oldukları toksik özelliklerinin canlılara olan etkilerinin yok edilmesi için, doğaya atılmalarından hemen önce, bunların ek arıtma süreçlerinden geçirilmesi gerekmektedir [5]. Diğer yandan aynı metali koruyabilmek için, belirli ortamda kullanılabilecek inhibitör seçenekleri varsa, bunlardan canlı yapısına zararlı etkileri olmayanın seçilmesi daha akıllıca olacaktır, son yıllarda toksik özelliği olmayan organik maddelerin bu amaç doğrultusunda belirlenmesi ve araştırılması çabaları hız kazanmıştır.

Inhibitörlerin etkiye mekanizmalarında ilk adımı metal-çözelti arayüzündeki adsorpsiyon basamağı oluşturur. Inhibitör özelliği olan madde molekül yapısında N, S veya O gibi polar fonksiyonel gruplar olan konjuge sistemlerdir. Inhibitörün yapısındaki fonksiyonel gruplar, etkiye gücünü açıklar. Inhibitörün molekül yapısında; -OH-, -CHO-, -COOH, -CN-, -SN, CO, NH₃, SO₃ grubu, çift bağ, üçlü bağ, çiftleşmiş elektronlar varsa, inhibitör-metal etkileşime sıfır yük potansiyeli değişir [6]. Bir organik bileşiğin etkiye kuvveti, fonksiyonel gruplardaki elektron yoğunluğuna bağlı olarak artmaktadır.

Toksik özelliği olmayan organik maddelerin korozyon inhibitörü olarak kullanılması, bu maddelerin çevreye olan zararlı etkilerinin en aza indirilmesi açısından önem arz etmektedir. Bu kapsamda, bu çalışmada farklı derişimlerdeki askorbik asidin bakırın korozyonundaki inhibisyon etkinliğinin olup olmadığı araştırılmıştır. Askorbik asitin molekül yapısı Şekil 1'de verilmektedir [7]. Askorbik asit kuvvetli bir indirgeyici ajandır.

Bu özellik endiol (C-2, C-3) hidroksil gruplarından hidrojen atomlarının ayrılmasına bağlıdır. Yüksek polaritesi nedeniyle suda kolayca çözünürken apolar solventlerde çözünmezler. 280 mV'lık düşük bir indirgenme-yükseltgenme potansiyelinde, Askorbik asidin tüm diğer okside olan serbest radikallerle reaksiyona girme potansiyelinin var olduğu anlamına gelir. Askorbik asit; pH'ın denetimi amacıyla bir asit düzenleyici, oksijeni absorplama kapasitesiyle tepe boşluğu olan ürünlerde antioksidan olarak görev yapmaktadır [8],[9].



Şekil 1: Askorbik asidin açık molekül yapısı.

Bu çalışmada; bakırın alkali ortamlardaki korozyonu üzerine Askorbik asidin inhibitör etkisi incelenmiştir. Ayrıca, bakır yüzeyinde Askorbik asidin hangi adsorpsiyon izotermine göre adsorlandığını saptamak, toksik özelliği olmayan, kolay temin edilebilen, ekonomik olan ve uygulamaya yönelik bir inhibitör maddenin bulunması amaçlanmıştır.

2 Materyal ve metot

Bakırın korozyon davranışları, %3.5 NaCl, askorbik asit ve %3.5 NaCl+askorbik asit içeren ortamlarda; sabit sıcaklıkta (298 K) pH'ın 9.0 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 0.5 cm² (%99.99 Cu) olan polyestere gömülü bakır çubuk elektrotlar, karşı elektrot olarak alanı 1 cm² olan Pt levha ve karşılaştırma elektrodu olarak da standart Gümüş- gümüş klorür elektrot (Ag/AgCl, Cl⁻) kullanılmıştır. Çalışmalarda, akım-potansiyel eğrileri potansiyokinetik olarak üç elektrot tekniği ile elde edilmiştir (Ivium Stat Elektrokimyasal analiz cihazı, Seri No: A06063 marka). Her ölçüm öncesi çalışma elektrodunun yüzeyi; mekanik olarak metal parlaticıda 320-1200 gritlik zımpara kağıdı 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 sa. beklenmiştir. Polarizasyon direnci değerleri alternatif akım impedansı tekniği kullanılarak hesaplanmıştır Nyquist diyagramları 10⁵~10⁻³ Hz frekans bölgesinde 5 mV genlik uygulanarak elde edildi. Ölçümler karma potansiyelde gerçekleştirildi.

Elde edilen Nyquist diyagramlarından ilgili impedans parametreleri belirlendi.

Çalışma elektrotları, Gümüş-gümüş klorür elektroda karşı ölçülen denge potansiyelinden itibaren 0.01 V.s⁻¹ hızla öncelikle katodik sonra da anodik yönde polarize edilerek akım-potansiyel eğrileri elde edilmiştir (-1.8 V - +1.8 V 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 kullanılmıştır.

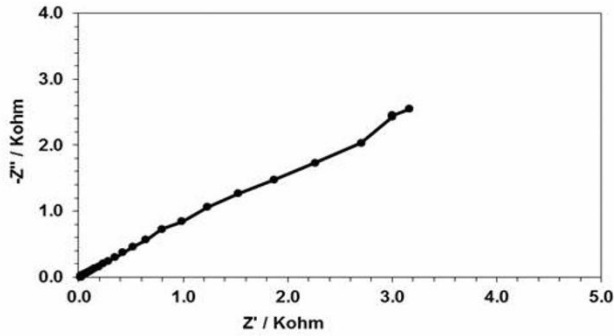
3 Deneysel sonuçlar ve tartışma

3.1 Bakırın; pH'sı 9.0 olan %3.5 NaCl içeren ortamlardaki korozyon davranışları

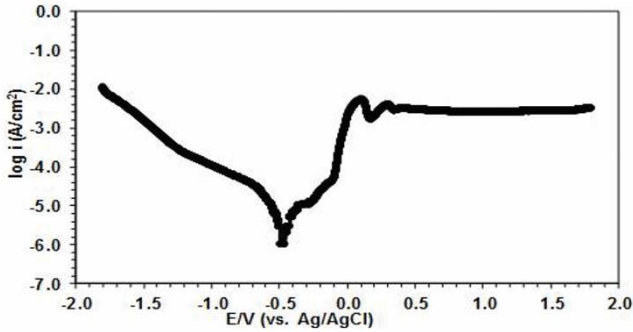
3.1.1 Nyquist diyagramı ve akım-potansiyel eğrisi

298 K'de, pH'sı 9.0 olan %3.5 NaCl içeren ortamlarda çizilen Nyquist diyagramı ve akım-potansiyel grafiği Şekil 2a ve b'de verilmiştir.

Bakırın %3.5 Cl⁻ iyonu içeren ortamda; polarizasyon direnci 3162 Ω, korozyon potansiyeli -0.209 V ve sıfır akım potansiyeli -0.650 V olarak ölçülmüştür (Şekil 2a,b; Tablo 1).



(a): Nyquist diyagramı.



(b): Akım-potansiyel eğrisi.

Şekil 2: Bakırın; %3.5 NaCl çözeltisinde elde edilen Akım-potansiyel eğrisi.

3.2 Bakırın; pH'sı 9.0 olan xM askorbik asit içeren ortamlardaki korozyon davranışları

3.2.1 Nyquist diyagramları

298 K'de, pH'sı 9.0 olan xM askorbik asit içeren ortamlarda elde edilen Nyquist Diyagramları Şekil 3a-d'de verilmiştir. Nyquist diyagramlarında görüldüğü gibi polarizasyon direnci sırası ile 31.622 Ω;

- 79.430 Ω,
- 79.432 Ω,
- 199.526 Ω olarak ölçülmüştür (Tablo 1).

Askorbik asidin derişiminin artırılması ile polarizasyon direnci ile birlikte inhibisyon etkinliğinin de azaldığı görülmektedir (Tablo 1).

3.2.2 Akım-Potansiyel eğrileri

298 K'de, pH'sı 9.0 olan xM askorbik asit içeren ortamlarda çizilen akım-potansiyel grafikleri Şekil 4a-d'de verilmiştir.

Askorbik asit derişiminin artırılması ile korozyon potansiyelleri azalmakta olup katodik yönde kaydığı belirlenmiştir. Örneğin;

- $E_{corr} = -0.168$ V, $E_{i=0} = -0.495$ V;
- $E_{corr} = -0.125$ V, $E_{i=0} = -0.411$ V;
- $E_{corr} = -0.104$ V, $E_{i=0} = -0.255$ V;
- $E_{corr} = -0.047$ V, $E_{i=0} = -0.200$ V; dur (Tablo 1).

3.3 Bakırın; pH'sı 9.0 olan %3.5 NaCl+ xM askorbik asit içeren ortamlardaki korozyon davranışları

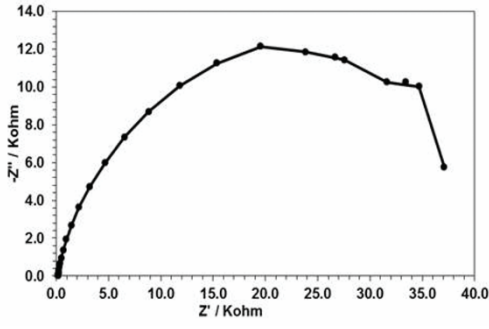
3.3.1 Nyquist diyagramları

298 K'de, pH'sı 9.0 olan %3.5 NaCl + xM askorbik asit ($x = 1 \times 10^{-1} - 1 \times 10^{-4}$ M) içeren ortamlarda elde edilen Nyquist diyagramları Şekil 5a-d'de verilmiştir. Nyquist diyagramlarında görüldüğü gibi polarizasyon dirençleri (R_p) ve polarizasyon dirençleri kullanılarak hesaplanan yüzde inhibitör etkinliği (%IE) sırası ile;

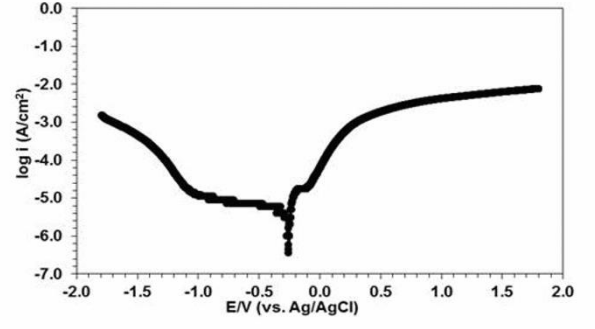
- 5875 Ω ; 46.179,
- 6520 Ω ; 51.503,
- 7498 Ω ; 57.829,
- 7943 Ω ; 60.191 olarak ölçülmüştür (Tablo 1).

Tablo 1: Bakırın; %3.5 NaCl, xM askorbik asit ve %3.5 NaCl + xM askorbik asit ($x = 1 \times 10^{-1} - 1 \times 10^{-4}$ M) çözeltisinde 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.

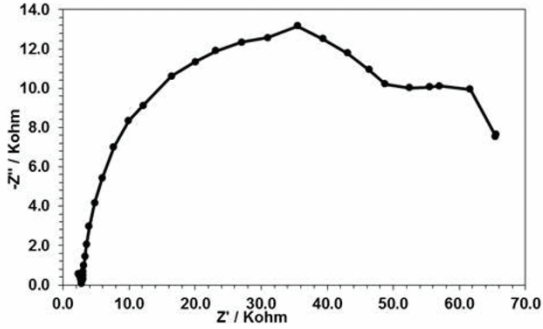
Ortam (298 K, pH=9,0)	E_{corr}/V (vs. Ag/AgCl)	$i_{corr} (x10^{-6})(Acm^{-2})$	$E_{i=0}/V$ (vs. Ag/AgCl)	$R_p (x10^3) (ohm)$	%IE
%3.5 NaCl	-0.209	8.223	-0.650	3.162	0
1×10^{-4} M askorbik asit	-0.047	0.130	-0.200	199.526	98.415
1×10^{-3} M askorbik asit	-0.104	0.327	-0.255	79.432	96.019
1×10^{-2} M askorbik asit	-0.125	0.327	-0.411	79.430	96.019
1×10^{-1} M askorbik asit	-0.168	0.822	-0.495	31.622	90.001
%3.5 NaCl + 1×10^{-4} M askorbik asit	-0.205	3.273	-0.010	7.943	60.191
%3.5 NaCl + 1×10^{-3} M askorbik asit	-0.211	3.468	-0.621	7.498	57.829
%3.5 NaCl + 1×10^{-2} M askorbik asit	-0.225	3.988	-0.649	6.520	51.503
%3.5 NaCl + 1×10^{-1} M askorbik asit	-0.233	4.425	-0.681	5.875	46.179



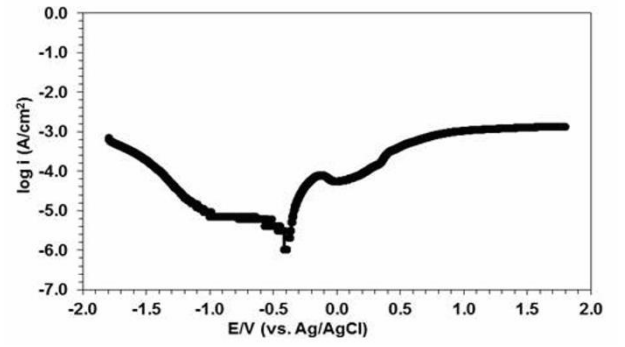
(a): $x = 1 \times 10^{-1} \text{ M}$



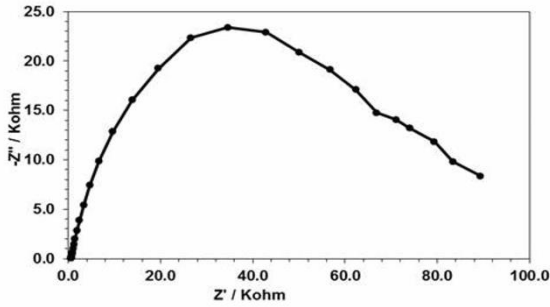
(a) $x = 1 \times 10^{-1} \text{ M}$



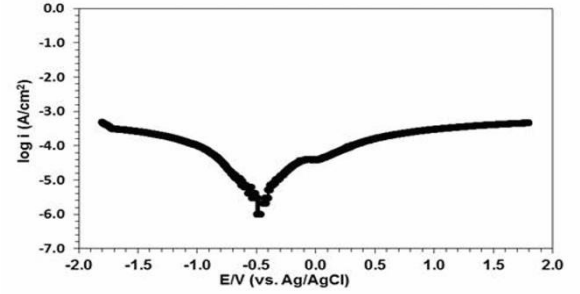
(b): $x = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$



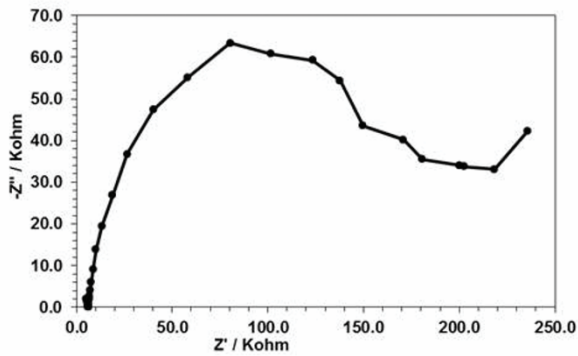
(b): $x = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$



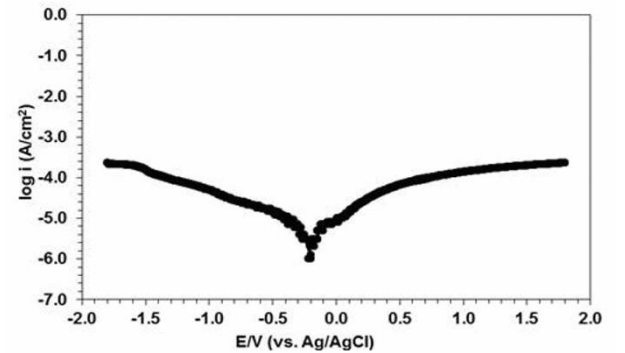
(c): $x = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$



(c): $x = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$



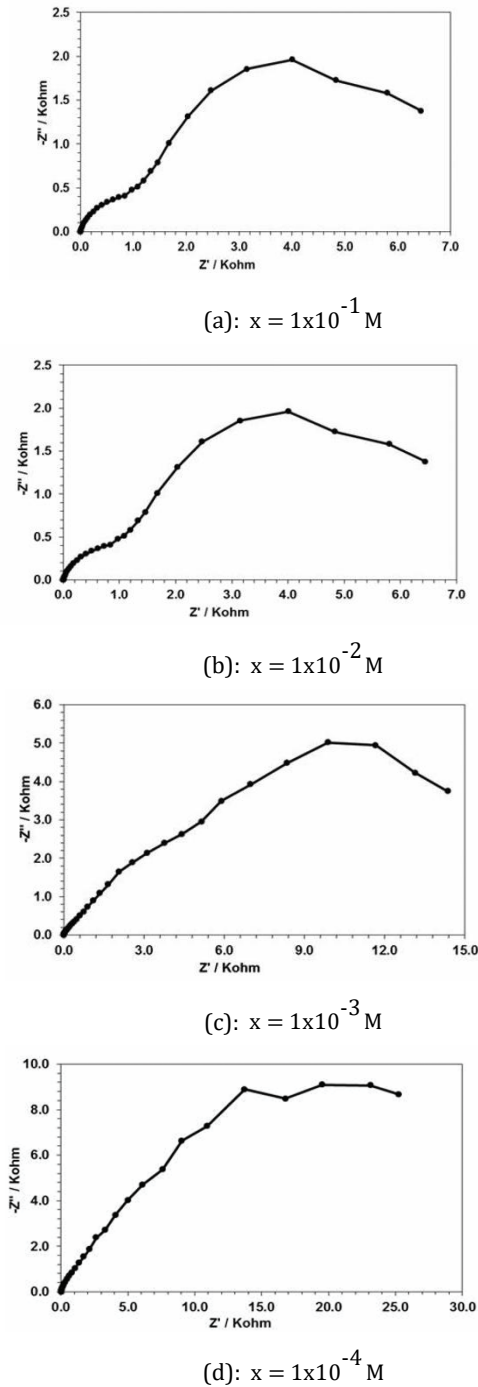
(d): $x = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$



(d): $x = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$

Şekil 3: Bakırın; xM askorbik asit çözeltisinde elde edilen Nyquist diyagramları.

Şekil 4: Bakırın; xM askorbik asit çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrileri.



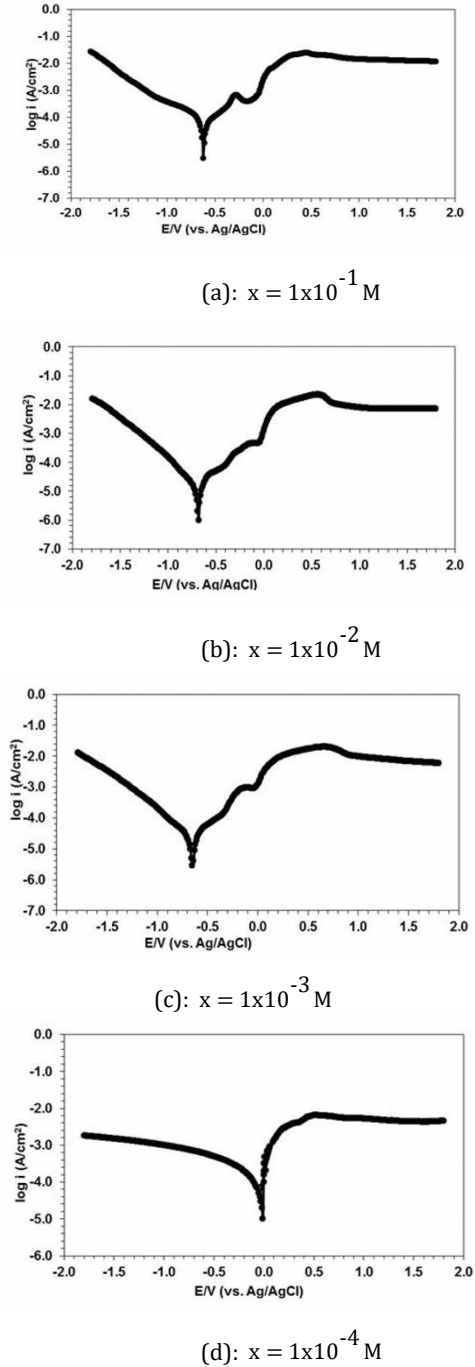
Şekil 5: Bakırın; %3.5 NaCl + x M askorbik asit çözeltisinde elde edilen Nyquist diyagramı.

Bu sonuçlardan %3.5 NaCl çözeltisi içerisinde askorbik asit derişiminin azalması ile grafiklerden belirlenen polarizasyon direncinin arttığı görülmektedir. Ortama eklenen inhibitörün derişiminin azalmasıyla metal yüzeyinde moleküllerin adsorpsiyon hızı artmaktadır. Buna bağlı olarak metal yüzeyinde oluşan filmin kapattığı yüzey kaplanma kesri artmaktadır. Metal yüzeyine adsorplanan inhibitör moleküllerinin oluşturduğu tabaka, metalin çözeltiyle etkileşimini azaltması sonucu korozyon hızının azalmasına neden olmaktadır. Bakır için inhibisyon etkinliği derişimin azalmasıyla artmaktadır [10],[11].

3.3.2 Akım-Potansiyel eğrileri

298 K'de, pH'sı 9.0 olan %3.5 NaCl + x M askorbik asit içeren ortamlarda kaydedilen akım-potansiyel grafikleri Şekil 6a-d'de verilmiştir. Askorbik asit derişiminin azaltılması ile korozyon potansiyelleri artmakta olup anodik yönde kaydığı belirlenmiştir. Örneğin;

- $E_{\text{CORR}} = -0.233$ V, $E_{i=0} = -0.681$ V;
- $E_{\text{CORR}} = -0.225$ V, $E_{i=0} = -0.649$ V;
- $E_{\text{CORR}} = -0.211$ V, $E_{i=0} = -0.621$ V;
- $E_{\text{CORR}} = -0.205$ V, $E_{i=0} = -0.010$ V; dur (Tablo 1).



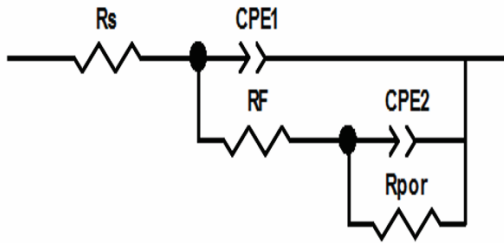
Şekil 6: Bakırın; %3.5 NaCl + x M askorbik asit çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrileri.

3.4 Alternatif akım impedans parametrelerinin değerlendirilmesi

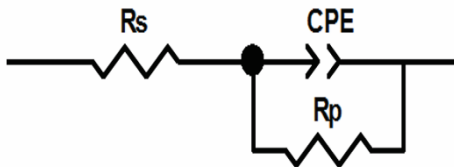
Bakırın korozyon davranışlarını belirlemek için; %3.5 NaCl, askorbik asit ve %3.5 NaCl + askorbik asit içeren ortamlarda

elektrotların 25 sa. bekletilmesi sonunda $10^5 \square 10^{-3}$ Hz frekans bölgesinde 5 mV genlik uygulanarak impedans diyagramları (Nyquist eğrileri) elde edilmiştir. Şekil 7'de inhibitörlü ortamlarda önerilen eşdeğer devre modelinin inhibitörsüz ortamda önerilen eşdeğer devre modelinden farklı olduğu görülmektedir. %3.5 NaCl ve %3.5 NaCl+ Askorbik asit içeren ortamlardaki eşdeğer devre modelinde (Şekil 7a); çözelti direnci (Rs), film direnci (RF), por direnci (Rpor = Rct + Rd + Ra) ve sabit faz elementi (CPE1 ve CPE2) bulunmaktadır. Polarizasyon direnci (Rp) iki kısımdan oluşmaktadır. Birincisi por direnci (Rpor), polarizasyon direncinin bir bölümü olarak tanımlanmıştır. Por direnci; yük transfer direnci, difüzyon direnci ve akümülayon 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 7).

Askorbik asitli ortamlarda; Şekil 7b'de verilen eşdeğer devre, Şekil 8a'da önerilen devreden farklıdır. Askorbik asit içeren ortamda, yük biriktirme kapasitesi (CPE) Şekil 7b'de görülmektedir. Bu elemanların değerleri yüzey filminin özelliklerine bağlı olarak değişir. Diğer taraftan, Şekil 7b'de görülen direnç, polarizasyon direnci (Rp) olarak verilmiştir. İnhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlarda 2.5 sa. bekleme süresi sonunda elde edilen impedans diyagramlarının ideal yarım daire şeklinde olmadığı belirlenmiştir (Şekil 2a, 3a, 3b, 3c, 3d, 5a, 5b, 5c, 5d).

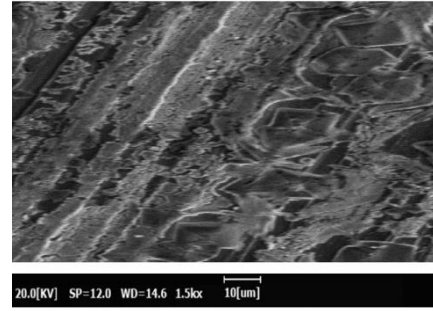


(a): %3.5 NaCl ve %3.5 NaCl+ Askorbik asit,

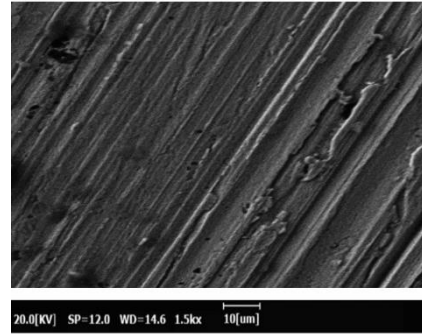


(b): Askorbik asit.

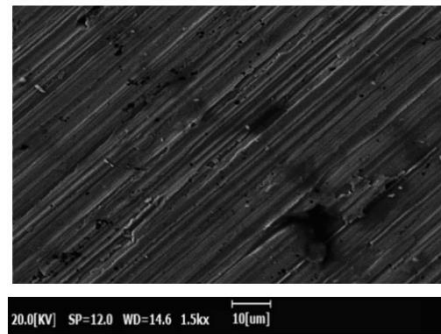
Şekil 7: Eşdeğer devre.



(a): %3.5 NaCl



(b): 1×10^{-4} M Askorbik asit



(c): %3.5 NaCl + 1×10^{-4} M Askorbik asit

Şekil 8: Bakırın; (a): %3.5 NaCl, (b): 1×10^{-4} M Askorbik asit ve (c): %3.5 NaCl + 1×10^{-4} M askorbik asit çözeltisinde elde edilen SEM görüntüleri.

3.5 Bakırın yüzey analizleri

Şekil 8'de görüldüğü gibi %3.5 Cl⁻ iyonu içeren ortamlarda bakır yüzeyinde küçük çukurcukların oluştuğu görülmektedir. Askorbik asit ve NaCl + Askorbik asit içeren ortamlarda, çıplak bakır yüzeyinin bir film tabakası ile kaplandığı çok açık ve net olarak görülmektedir.

Elektrokimyasal yöntemlerle belirlenen korozyon akımları değerlendirilerek Denklem 5'te verilen bağıntı ile inhibisyon etkinliği hesaplanabilir. Aynı zamanda, elektrokimyasal impedans spektroskopisi kullanılarak belirlenen polarizasyon dirençleriyle de Denklem 6'da verilen bağıntı yardımıyla inhibisyon etkinliği hesaplanabilir [12],[13]. Denklem 6 bağıntısı ile hesaplanan inhibisyon etkinlikleri Tablo 1'de verilmiştir. İnhibisyon etkinlik yüzdeleri incelendiğinde;

$$I = \frac{i_{\text{corr}} - i_{\text{corr(inh)}}}{i_{\text{corr(inh)}}} \times 100 \quad (5)$$

$$I = \frac{R_{p(\text{inh})} - R_p}{R_{p(\text{inh})}} \times 100 \quad (6)$$

ortama askorbik asit eklenmesiyle bakır yüzeyinde bir filmin oluştuğu ve inhibitör derişimindeki azalmayla birlikte inhibisyon etkinliğinde artış görülmektedir (Şekil 8).

3.6 Adsorpsiyon izotermi

Metal yüzeyi ile inhibitör arasındaki ilişkiyi açıklamak, adsorpsiyon mekanizmasının hangi izotermle oluştuğunu saptamak için Temkin, Freundlich, Frumkin ve Langmuir adsorpsiyon izotermi test edilmiştir. Ortalama yüzey kaplama kesirlerinden çizilen grafikler incelendiğinde en doğru R² değeri, Langmuir adsorpsiyon izotermi ile bulunmuştur. İnhibitörün, bakır yüzeyindeki adsorpsiyon mekanizmasının Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğuna karar verilmiştir. Bu izoterm bulguları; bakır yüzeyinde askorbik asidin fiziksel adsorpsiyonla film oluşturarak korozyon hızını azalttığını göstermektedir. Askorbik asidin, bakır yüzeyinde film oluşturması aynı zamanda metal-çözelti arayüzeyinde adsorplandığını göstermektedir. Genellikle organik moleküllerin adsorpsiyonu metal yüzeyinde en düşük miktarda su moleküllerinin adsorbe olduğu koşulları sağlayan sıfır yük potansiyelinde oluşmaktadır. Organik bileşikler sahip olduğu polar grup ve/ya da π elektronları ile bakır yüzeyine adsorplanmaktadır. Denklem 7 ile askorbik asit moleküllerinin bakır yüzeyindeki adsorpsiyon karakteristiği belirlenmiştir [14].

$$K_{\text{ads}} C_{\text{inh}} = \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (7)$$

Bu bağıntıda, K_{ads} adsorpsiyon denge sabiti, C_{inh} ise inhibitör konsantrasyonu olup, θ potansiyodinamik polarizasyon ölçümleriyle saptanan kaplanma kesridir. θ, Denklem 8'de verilen bağıntıyla hesaplanmıştır.

$$\theta = \frac{R_{p(\text{inh})} - R_p}{R_{p(\text{inh})}} \quad (8)$$

Ayrıca 8 No.lu bağıntı ile belirlenen kaplanma kesri, Denklem 7'de yerine yazılarak Langmuir izotermi yeniden düzenlenmesiyle Denklem 9'da verilen bağıntı türetilebilir.

$$\frac{C_{\text{inh}}}{\theta} = \frac{1}{K_{\text{ads}}} + C_{\text{inh}} \quad (9)$$

Bu bağıntı incelendiğinde C_{inh}/θ ile C_{inh} arasında lineer (R_L=1) bir ilişki olduğu görülmektedir. Deneysel çalışmalar sonucu xM Askorbik asit ve %3.5 NaCl + xM Askorbik asit (x = 1x10⁻¹ - 1x10⁻⁴ M) içeren ortamlarda saptanan potansiyodinamik parametreler Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2'deki parametreler Denklem 9'da kullanılarak C_{inh}/θ-C_{inh} ilişkisini gösteren (Şekil 9a, b) grafikler çizilmiştir.

Grafiklerde; C_{inh}/θ eksenini kesim noktası ile tayin edilen adsorpsiyon denge sabitleri Denklem 10 ve 11'de yerine yazılarak, askorbik aside ait bakır yüzeyindeki adsorpsiyon serbest entalpisi (ΔG⁰) belirlenmiştir:

$$K_{\text{ads}} = \frac{1}{C_{\text{çözücü}}} \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) \quad (10)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln(55,5 K_{\text{ads}}) \quad (11)$$

Denklem 10'da; C_{çözücü} = 55,5 molL⁻¹, R = 8,314 Jmol⁻¹,

T = 298 K, olup xM askorbik asitli ortamlarda ΔG⁰ = -28,783 kJmol⁻¹, %3.5 NaCl + xM askorbik asitli ortamlarda ΔG⁰ = -15,958 kJmol⁻¹ olarak hesaplanmıştır [15].

Bir tepkimenin, kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmediği tepkime serbest entalpisi ile açıklanır. Serbest entalpi sıfırdan küçük olduğunda tepkimenin istemli olduğunu gösterir. Çalışılan ortamda, (ΔG⁰) değerleri negatiftir. (ΔG⁰)'nin sıfırdan küçük olması, bakır yüzeyinde inhibitör moleküllerinin tutunmalarının, kendiliğinden olduğunu kanıtlamaktadır [16],[17].

3.7 Katodik reaksiyonlar

Bakırın teorik tersinir denge potansiyeli, aşağıdaki dengeler gereği aktiflikler (a_i) ~ 10⁻⁶ M kabul edilirse;



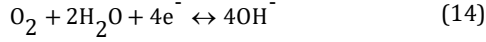
$$E^0 = 0,337 + 0,0295 \log a_{\text{Cu}^{2+}} \quad (13)$$

E⁰ = 0,160V / SHE olarak hesaplanabilir.

Tablo 2: Adsorpsiyon izotermi belirlenmesi için elde edilen termodinamik parametreler.

Ortam (298 K, pH=9.0)	R _p (x10 ³) ohm	θ	C _{inh} (x10 ²) (molL ⁻¹)	$\frac{C_{\text{inh}}}{\theta}$ (x10 ²)
%3.5 NaCl	3.162	-	-	-
1x10 ⁻⁴ M askorbik asit	199.526	0.984	0.010	0.010
1x10 ⁻³ M askorbik asit	79.432	0.960	0.100	0.104
1x10 ⁻² M askorbik asit	79.430	0.960	1.000	1.042
1x10 ⁻¹ M askorbik asit	31.622	0.900	10.000	11.111
%3.5 NaCl + 1x10 ⁻⁴ M askorbik asit	7.943	0.601	0.010	0.017
%3.5 NaCl + 1x10 ⁻³ M askorbik asit	7.498	0.578	0.100	0.173
%3.5 NaCl + 1x10 ⁻² M askorbik asit	6.520	0.515	1.000	1.942
%3.5 NaCl + 1x10 ⁻¹ M askorbik asit	5.875	0.462	10.000	21.645

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



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

$$E^0_{O_2/OH^-} = 0,401 + 0,0591pOH \quad (16)$$

$$E^0_{H^+/H_2} = 0,000 - 0,0591pH \quad (17)$$

pH'a bağlı olduğundan, O_2 indirgenmesi hidrojenden 1,23 V daha soy potansiyelerde gerçekleşmektedir. Katodik tepkimelerin (O_2 ve/veya H^+) tersinir elektrot potansiyelleri sırası ile pH=9,0 için $E^0_{O_2/OH^-} = 0,697V$;

$$E^0_{H^+/H_2} = -0,532V \text{ olarak hesaplanır.}$$

pH=9.0'da teorik olarak hesaplanan denge potansiyeli (0.047 V), açık devre potansiyelleri (-0.233 – -0.205 V) ve sıfır akım potansiyelleri (-0.681-0.010V) 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 [18], [19], [20]. 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 [21], [22], [23], [24].

Katodik akım-potansiyel eğrilerinde düşük aşırı gerilimlerde oksijen, yüksek aşırı gerilimlerde ise iyonları indirgenir. Katodik akım-potansiyel eğrilerinde, sınır akımındaki değişimler ortamdaki iyon türünden ileri gelir. Klorür gibi aktifleyici iyonlar sistemi polarizasyon karakterini değiştirmektedir. Bakır; korozyon potansiyelinden itibaren katodik yöne polarize edildiğinde, ortam pH'ına bağlı olarak ilk önce molekülleri, sonra iyonu indirgenme tepkimeleri gerçekleşir. Bakırın korozyon hızı, katodik tepkimede etkin olan molekülleri ve iyonunun indirgenme hızı ile değişir [25],[26].

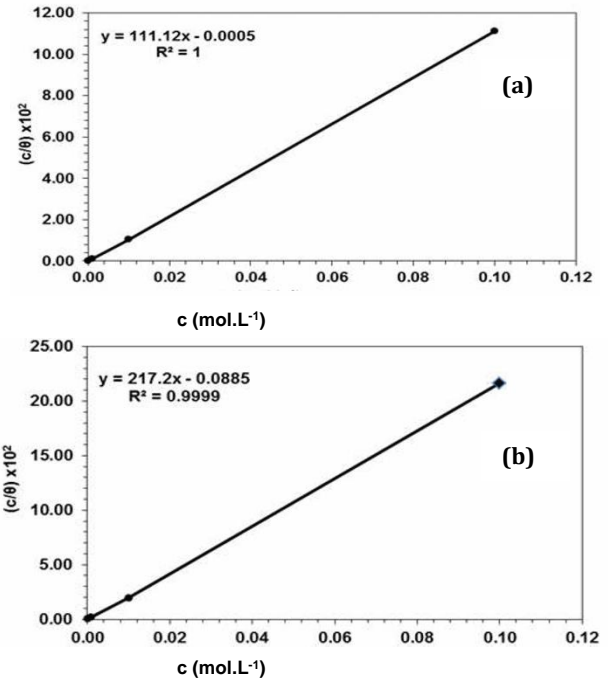
4 Sonuçlar ve öneriler

Bakırın; klorür, askorbik asit ve klorür + askorbik asit içeren ortamlardaki korozyonu ile ilgili olarak yapılan araştırmalardan elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

1. Deneysel veri analizleri, elektron alan hidroksil grubu varlığı nedeniyle derişimin yükselmesiyle korozyon sürecini, askorbik asit bileşiğinin inhibitör konsantrasyonu azaldıkça iyi inhibitör özelliği gösterdiğini ortaya koymuştur. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi ölçümleri, askorbik asidin korozyon ürünlerinin stabilizasyonu ile ilgili yük transfer direnci, film direnci ve faradayik direncin

yükselmesiyle oluşan korozyon sürecini engelleyerek denetlediğini göstermiştir,

2. Askorbik asit adsorpsiyonunun, inhibisyon işleminin adsorpsiyon yoluyla gerçekleştiğini gösteren Langmuir adsorption izotermine uyduğu bulunmuştur. Adsorpsiyonu kolaylaştırmak için π elektronları rezonansı artmasıyla bağlanan hidroksil grubu varlığı nedeniyle klorür çözeltisinde bakır için askorbik asitin konsantrasyonu en yüksek inhibisyon etkinliği göstermiştir,
3. İnhibisyon etkinliği askorbik asit derişimindeki azalma ile artmıştır,
4. Isıtma ve soğutma sistemlerinde kullanılan bakır ve alaşımlarını askorbik asit molekülleri ile koruma uygulamalarının sabit sıcaklıkta (298 K) ve pH=9.0'da ve düşük konsantrasyonlarda yapılması önerilir,
5. Bir inhibitörün etkinliği genellikle derişimin artmasıyla artar. pH=9.0'da inhibitör etkinliği derişimin azalmasıyla artmaktadır. Bir inhibitörün en düşük konsantrasyonda kullanılması ekonomik açıdan tercih edilir. Tavsiye edilen derişimlerin altında ve üstünde korozyon hızında artış gözlenebileceği göz önünde bulundurulmalıdır,
6. Klorür bulunmayan ortamlarda, pH=9.0'da hem sade inhibitörlü ortamda hem de klorür ilave edilen ortamda katodik yöne kayma gözlenmiş ve askorbik asidin katodik inhibitör olduğu kanısına varılmıştır.



Şekil 9: (a): xM askorbik asit ve b) %3.5 NaCl + xM askorbik asit ($x = 1 \times 10^{-1} - 1 \times 10^{-4}$ M) içeren ortamlarda belirlenen $c/\theta - c$ grafiği.

5 Teşekkür

Bu çalışma; Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir (Proje numarası: FEF 2011YL10).

6 Kaynaklar

- [1] Kalay M, Sangün MK, Ayas D, Göçer M. "Chemical composition and some trace element levels of thinlip mullet, liza ramada caught from mersin gulf- mersin körfezi'nden yakalanan liza ramada türü balıkların kimyasal kompozisyonu ve bazı eser element düzeyleri". *Ekoloji*, 17(68), 11-16, 2008.
- [2] Ayas D, Kalay M, Sangün MK. "Determinante of Cr, Cd and Pb levels in surface water and patella species (Patella caerulea, Patella rustica) collected from mersin bay-mersin körfezi'nden örneklene yüzey suyu ve patella türlerindeki (Patella caerulea, Patella rustica) Cr, Cd ve Pb Düzeylerinin Belirlenmesi". *Ekoloji*, 18, 32-37, 2009.
- [3] Kılınççeker G. "The effect of acetate ions on electrochemical behavior of brass in chloride solutions". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 329, 112-118, 2008.
- [4] Bockris JOM, Reddy AKN. *Modern Electrochemistry*. 2nd ed. New York, NY, USA, Plenum Press, 1977.
- [5] Kılınççeker G, Çelik S. "Electrochemical adsorption properties and inhibition of copper corrosion in chloride solutions by ascorbic acid: experimental and theoretical investigation". *Ionics*, 19(11), 1655-1662, 2013.
- [6] Kılınççeker G, Demir H. "The inhibition effects of cysteine on the corrosion behaviour of copper in 3.5% NaCl solution". *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 60(3), 134-142, 2013.
- [7] Evans GP. *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, Weinheim, Germany, VCH, 1, 1-74, 1990.
- [8] Kılınççeker G, Galip H. "Electrochemical behaviour of zinc in chloride and acetate solutions". *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 45, 232-240, 2009.
- [9] Fontana MG, Greene ND. *Corrosion Engineering*. New York, USA, McGraw Hill, 1978.
- [10] Granese SL, Rosales BM, Oviedo C, Zerbino JO. "The inhibition action of heterocyclic nitrogen organic compounds on Fe and steel in HCl media". *Corrosion Science*, 33, 1439-1453, 1992.
- [11] Abdallah M. "Rhodanine azosulpha drugs as corrosion inhibitors for corrosion of 304 stainless steel in hydrochloric acid solution". *Corrosion Science*, 44, 717-728, 2002.
- [12] Raicheva SN, Sokolova EI. "Influence of inhibitor structure and metal/solution interface on the corrosion resistance of the protected metal". *Russian Journal of Electrochemistry*, 42(11), 1213-1223, 2006.
- [13] Lipkowski J, Ross PN. *Adsorption of molecules at metal electrodes*. New York, USA, VCH, 1992.
- [14] Rozenfeld IL, Hardin R. *Corrosion inhibitors*. New York, NY, USA, McGraw-Hill, 1981.
- [15] Damaskin BB, Petrii OA, Batrakov VV. *Adsorption of Organic Compounds on Electrodes*. New York, NY, USA, Plenum Press, 1971.
- [16] Abdallah M. "Antibacterial drugs as corrosion inhibitors for corrosion of aluminum in hydrochloric solution". *Corrosion Science*, 46, 1981-1996, 2004.
- [17] Abd el-maksoud SA, Fouda AS. "Some pyridine derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel in acidic medium". *Materials Chemistry and Physics*, 93, 84-90, 2005.
- [18] Kılınççeker G, Galip H. "The effect of acetate ions on electrochemical behavior of copper in chloride solutions". *Materials Chemistry and Physics*, 110, 380-386, 2008.
- [19] Özcan M, Dehri İ, Erbil M. "Organic sulphur-containing compounds as corrosion inhibitors for mild steel in acidic media: correlation between inhibition efficiency and chemical structure". *Applied Surface Science*, 236, 155-164, 2004.
- [20] Pourbaix M. *Atlas of Electrochemical Aqueous Solutions*, New York, USA, Pergamon Press, 1, 384-392, 1966.
- [21] Yoshimura M, Honda K, Kondo T, Rao TN, Tryk DA, Fujishima A. "Electrochemical examination of the ascorbic acid radical anion in non-aqueous electrolytes". *Electrochimica Acta*, 47(27), 4387-4392, 2002.
- [22] Kılınççeker G, Demir H. "The inhibition effects of methionine on corrosion behavior of copper in 3.5% NaCl solution at pH = 8.5". *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 49(6), 788-797, 2013.
- [23] Erbil M. "Alternatif akım (A.C.) impedansı yöntemiyle korozyon hızı belirlenmesi". *Doğa*, 3, 100-111, 1987.
- [24] Kılınççeker G, Menekşe C. "The effect of acetate ions on the corrosion of reinforcing steel in chloride environments". *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 51(4), 659-666, 2015.
- [25] Kılınççeker G, Yazıcı B, Yılmaz AB, Erbil M. "The effect of phosphate ions on the electrochemical behavior of copper in sulphate solutions". *British Corrosion Journal*, 37, 23-30, 2008.
- [26] Erbil M. "The inhibition of benzene (1.4) biphosphonic acid on corrosion of iron in aqueous solutions". *Chimica Acta Turcica*, 12, 97-105, 1984.