

Araştırma Makalesi / Research Article

Klorürlü Ortamlarda (pH=7,0) Bakırın Korozyon Davranışlarına Askorbik Asidin İnhibisyon Etkisinin BelirlenmesiSema Çelik¹, Güray Kılınççeker^{2*}^{1,2} Çukurova Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 01330 Balcalı, Sarıçam, Adana¹e-posta: semacelik84@hotmail.com²e-posta: gkilinc@cu.edu.tr

*Sorumlu Yazar: Güray Kılınççeker

Geliş Tarihi: 13.05.2016 ; Kabul Tarihi: 26.01.2017

Özet**Anahtar kelimeler**"Bakır",
"Elektrokimyasal
Teknikler", "Korozyon",
"Adsorpsiyon izoterm".

Bu çalışmada, bakırın korozyon davranışlarına Askorbik asidin inhibisyon etkisi %3.5 Cl⁻ iyonu içeren ortamlarda potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) kullanılarak araştırılmıştır. Askorbik asidin farklı derişimlerde akım-potansiyel ve Nyquist eğrileri elde edilmiştir. Askorbik asit içeren ve içermeyen %3.5 NaCl çözeltilerinde bakır elektrotun taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile yüzey görüntüleri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, Askorbik asit %3.5 NaCl çözeltisinde bakırın korozyonunu engellemektedir. İnhibisyon etkinliğinin askorbik asit konsantrasyonundaki azalma ile arttığı tespit edilmiştir.

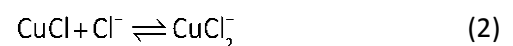
Determination Of Inhibition Effects Of Ascorbic Acid On The Corrosion Behavior Of Copper In Chloride Medium (pH=7.0)**Abstract****Keywords**"Copper",
"Electrochemical
techniques",
"Corrosion",
"Adsorption isotherm".

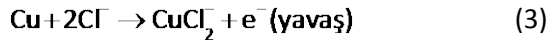
In this study, the inhibition effects of Ascorbic acid on copper corrosion behavior in 3.5% Cl⁻ ions solution was investigated using potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The current-potential curves at different concentrations of ascorbic acid and Nyquist curves were obtained. Ascorbic acid with and without scanning of the copper electrode in 3.5% NaCl solution electron microscope (SEM) images of the surface is determined. According to the results of the ascorbic acid prevents the corrosion of copper in 3.5% NaCl solution. The inhibitory efficiency was found to increase with decrease in the ascorbic acid concentration.

1. Giriş

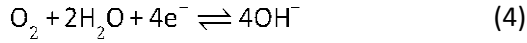
Bakır, balıklar için kuvvetli bir zehirdir. Sert sularda toksik etkisi daha azdır. Suda bulunan diğer tuzlar Cu²⁺ iyonunun toksik etkisini azaltmaktadır. 2.5 mg/L Cu²⁺ iyonu sulu ortamlarda yaşayan bitkilere zarar vermez. İçme suyunda en fazla 0.05 mg/L Cu²⁺ iyonu bulunmalıdır. Cu²⁺ iyonunun canlılar üzerindeki etkisi, çeşitli doku ve organlarda birikmesi ile olur. Balıklar; Cu²⁺ iyonunu besin zinciri, solungaçları ve deri aracılığı ile almaktadır. Balıkların doku ve organlarındaki metal birikiminin araştırılması, ağır metallerin vücuttaki biyotransformasyonu, atılımı ve kontaminasyonu bakımından önemlidir (Kalay *et al.*, 2008; Ayas *et al.*, 2009).

© Afyon Kocatepe Üniversitesi
Bakır ve alaşımları, üretiminin ekonomikliğı nedeniyle sanayide geniş kullanım alanına sahiptir. Ancak en fazla korozyona uğrayan yapı malzemeleri içerisinde ilk sırada bulunur. Bakır ile ilgili literatürde verilen korozyon çalışmaları, daha çok anodik polarizasyon davranışları üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu çalışmalara göre; nötr ve nötre yakın ortamlarda bakır yüzeyinin CuO ve Cu(OH)₂ filmleriyle örtüldüğü belirtilmektedir. Klorürlü ortamda film oluşumu bakırın korozyon davranışlarını etkilemektedir (Kılınççeker, 2008). Literatürde bakırın klorürlü ortamdaki çözünme mekanizması aşağıdaki gibi önerilmektedir:





Katodik tepkimeyi de oksijen moleküllerinin indirgenmesi;



oluşturur. Elektrot yüzeyinde film oluşturan CuO ve Cu(OH)₂ bileşikleri, Cu²⁺ ve oksijen moleküllerinin indirgenmesiyle açığa çıkan OH⁻ iyonları oluşum tepkimelerinin hızını azaltmaktadır. Pek çok araştırmada, Cl⁻ iyonu içeren çözeltilerde, korozyon ürünü CuCl₂⁻ kompleksi şeklinde olduğu bildirilmektedir. Cu²⁺ iyonu oluşma hızı, CuCl₂⁻'nin çözeltiye difüzyonuyla artmaktadır. Klorür derişiminin düşük olduğu ortamlarda ilk önce CuCl oluşmakta daha sonra CuCl₂⁻ halinde korozyon gerçekleşmektedir. Yüzeyi kaplayan korozyon ürünlerinin oksijen indirgenmesini önleyemeyeceği anlatılmıştır.

Cl⁻ iyonu ihtiva eden alkali (pH=9.0) çözeltilerde bakırın anodik polarizasyon (1.500 V - +0.150 V) grafiklerinde en az üç potansiyel aralığının olduğu kaydedilmiştir. Birinci potansiyel aralığında OH⁻ ve Cl⁻ iyonlarının elektrot yüzeyine adsorpsiyonu ile yüzeyde film oluştuğu, ikinci potansiyel aralığında yüzeyde biriken CuOH_{ads} ve CuCl_{ads}'nin yüzeyden ayrılarak çözeltiye geçmesi sonucu metalin CuCl₂⁻ halinde korozyona uğradığı ve üçüncü potansiyel aralığında ise elektrot yüzeyinde çukurların açığa çıktığı belirtilmektedir (Bockris *et al.*, 1977).

Yüzeye adsorpsiyonla gelen iyon ya da moleküller korozyon hızını etkilemektedir. Korozif ortama eklendiklerinde, metalin çözünme hızını yavaşlatan veya sonlandıran maddeler inhibitör olarak adlandırılır. Alternatif metal kullanımının ekonomik olmadığı hallerde, ortamın korozif özelliğini azaltmak amacıyla inhibitörler kullanılmaktadır. Genellikle ısıtma-soğutma sistemlerinde, inhibitör uygulaması ekonomik olduğundan tercih edilmektedir.

Sanayide organik inhibitör uygulamaları hızla yayılmaktadır. Organik inhibitörler, metal yüzeyine adsorplanarak anodik ve katodik tepkimelerin hızını

azaltırlar. Metali korumak için kullanılacak inhibitörün seçiminde; metali hangi oranda koruduğu ve inhibitörün çevreye etkisi dikkate alınmalıdır. Çünkü bazı inhibitörler korozyon hızını azaltmasına karşın toksik özellik gösterebilirler. Sahip oldukları toksik özelliklerinin canlılara olan etkilerinin yok edilmesi için, doğaya atılmadan hemen önce, bunların ek arıtma süreçlerinden geçirilmesi gerekmektedir (Kılınççeker *et al.*, 2013).

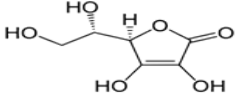
Diğer yandan aynı metali koruyabilmek için, belirli ortamda kullanılacak inhibitör seçenekleri varsa, bunlardan canlı yapısına zararlı etkileri olmayanın seçilmesi daha akıllıca olacaktır, son yıllarda toksik özelliği olmayan organik maddelerin bu amaç doğrultusunda belirlenmesi ve araştırılması çabaları hız kazanmıştır.

İnhibisyon mekanizmasının ilk basamağını metal/çözelti arayüzeyine adsorpsiyon oluşturur. Adsorpsiyon inhibitörleri N, S veya O içeren polar gruplar içeren konjuge sistemlerdir. Organik molekülün yapısında bulunan polar gruplar, inhibisyon hızını artırmaktadır. Organik molekülde; -OH-, -CHO-, -COOH-, -CN-, -SN-, CO-, -NH₃, SO₃ gibi gruplar, ya da çift bağ üçlü bağ, çiftleşmemiş elektronlar varsa, inhibitör ile metalin kolayca etkileşeceği sıfır yük potansiyelini değiştirerek etkinliği arttırdıkları bilinmektedir (Kılınççeker *et al.*, 2013a). Organik moleküldeki polar grupların etkisi, elektron yoğunluğu ile 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 (Robert *et al.*, 1978).

Askorbik asit kuvvetli bir indirgeyici ajandır. Bu özellik enediol (C-2, C-3) hidroksil gruplarından hidrojen atomlarının ayrışmasına bağlıdır. Yüksek polaritesi nedeniyle suda kolayca çözünürken apolar solventlerde çözünmezler. 0.280 V'luk düşük bir redoks potansiyeline sahip olması, diğer okside olan serbest radikallerle reaksiyona girme eğiliminin var olduğu anlamına gelir.

Askorbik asit; pH kontrolü amacıyla bir asit düzenleyici, oksijeni absorplaması sayesinde tepe



Şekil 1. Askorbik Asidin açık molekül yapısı.

boşluğu olan ürünlerde antioksidan olarak görev yapmaktadır (Kılınççeker *et al.*, 2009; Fontana *et al.*, 1978). Askorbik asit bütün canlı dokularda bulunur. Doğada çok yaygın şekilde bulunan bu vitaminin en zengin kaynaklarını taze meyve ve sebzeler ve çığ et oluşturur. Meyveler arasında en çok askorbik asit içerenler; limon, portakal, greyfurt, kivi, ananas, çilek ve frenk üzümüdür.

Bu çalışmada; bakırın nötr ortamlardaki korozyonu üzerine Askorbik asidin inhibisyon etkisi araştırılmıştır. Askorbik asidin; adsorpsiyon izoterm türünün belirlenmesi, toksik özelliği olmayan ve uygulamaya yönelik bir inhibitörün bulunması amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metod

Bakırın korozyon davranışları, %3.5 NaCl, Askorbik Asit ve %3.5 NaCl+ Askorbik Asit içeren ortamlarda; sabit sıcaklıkta (298 K) pH'ın 7.0 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 (İvium 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 saat beklenmiştir. Polarizasyon direnci değerleri Alternatif akım impedansı tekniği kullanılarak hesaplanmıştır. Nyquist diyagramları 10⁵-10³ Hz frekans bölgesinde 5 mV genlikle kaydedilmiştir. Ölçümler karma potansiyelde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen Nyquist eğrilerinden ilgili impedans parametreleri hesaplanmıştır.

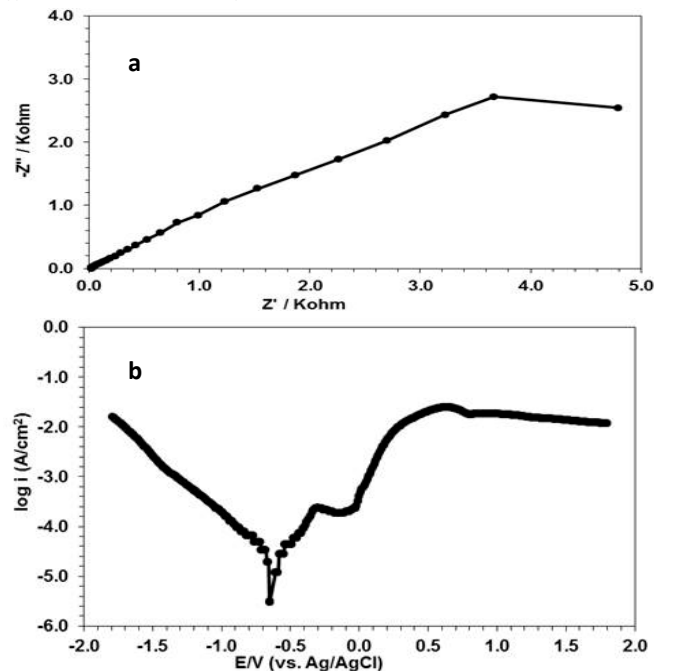
Çalışma elektrotları, Gümüş-gümüş klorür elektroda karşı ölçülen denge potansiyelinden itibaren 0.01 V.s⁻¹ hızla önce katodik sonra da anodik yönde polarize edilerek akım-potansiyel grafikleri çizilmiştir (-1.8 V + 1.8 V aralığında). Elde edilen akım değerleri, elektrodun yüzey alanı dikkate alınarak Microsoft Excel programı ile akım yoğunluğuna dönüştürülmüş ve yarı logaritmik akım-potansiyel grafikleri çizilmiştir. Yüzey analizleri için SEM kullanılmıştır.

3. Bulgular

3.1. Bakırın; %3.5 NaCl İçeren Ortamlardaki Korozyon Davranışları

3.1.1. Nyquist Diyagramı ve Akım-Potansiyel Eğrisi
%3.5 NaCl içeren ortamlarda elde edilen Nyquist Diyagramı ve akım-potansiyel eğrisi Şekil 2a ve b'de verilmiştir.

Korozyon potansiyeli %3.5 Cl⁻ iyonu içeren ortamda -0.137 V, sıfır akım potansiyeli -0.649 V polarizasyon direnci 4771 Ω olarak ölçülmüştür (Şekil 2a, b; Tablo 1).



Şekil 2. %3.5 NaCl içeren ortamlarda elde edilen Nyquist diyagramı (a) ve akım-potansiyel grafiği (b).

3.2. Bakırın; xM Askorbik Asit İçeren Ortamlardaki Korozyon Davranışları

3.2.1. Nyquist Diyagramları

Askorbik Asit içeren ortamlarda elde edilen Nyquist Diyagramları Şekil 3a-d'de verilmiştir.

Nyquist diyagramlarında görüldüğü gibi polarizasyon direnci sırası ile 26.581 Ω (a), 35.811 Ω (b), 31622 Ω (c) ve 50111 Ω (d) olarak ölçülmüştür (Tablo 1). Askorbik asidin derişiminin artırılması ile polarizasyon direncinin azaldığı kaydedilmiştir. Direncin azalması sonucu korozyon hızı artmaktadır (Erbil, 2012; Kılınççeker *et al.*, 2013a).

3.2.2. Akım-Potansiyel Eğrileri

298 K'de, pH'sı 7.0 olan Askorbik Asit içeren ortamlarda elde edilen akım-potansiyel eğrileri Şekil 4a-d' de verilmiştir.

Askorbik asit derişiminin artırılması ile hem korozyon potansiyelleri (E_{corr}) hem de sıfır akım potansiyelleri ($E_{i=0}$) daha negatif (*katodik*) yöne kaydığı belirlenmiştir. Metalin negatif yöne polarizlenmesi sonucu korozyon hızı artmaktadır (Erbil, 2012; Kılınççeker *et al.*, 2013a).

Örneğin;

- $E_{corr}=-0.191$ V, $E_{i=0}=-0.498$ V;
- $E_{corr}=-0.178$ V, $E_{i=0}=-0.475$ V;
- $E_{corr}=-0.053$ V, $E_{i=0}=-0.411$ V;
- $E_{corr}=0.049$ V, $E_{i=0}=-0.004$ V'dur (Tablo 1).

3.3. Bakırın; %3.5 NaCl+ Askorbik Asit Askorbik Asit İçeren Ortamlardaki Korozyon Davranışları

3.3.1. Nyquist Diyagramları

%3.5 NaCl + Askorbik Asit içeren ortamlarda elde edilen Nyquist diyagramları Şekil 5a-d'de verilmiştir. Nyquist diyagramlarında görüldüğü gibi polarizasyon dirençleri ve yüzde inhibitör etkinliği (% IE) sırası ile a) 7943 Ω , 39.935 b) 8754 Ω , 45.499 c) 9521 Ω , 49.890 d) 40631 Ω , 88.258 olarak ölçülmüştür (Tablo 1).

Bu sonuçlardan %3.5 NaCl çözeltisi içerisinde Askorbik asit derişiminin azalması ile polarizasyon direncinde büyüme, buna bağlı olarak da inhibisyon etkinliği arttığı görülmektedir. İnhibitörün derişiminin azalmasıyla metal yüzeyinde

moleküllerin adsorpsiyon hızı artmaktadır. Buna bağlı olarak metal yüzeyinde oluşan filmin yüzey kaplanma kesri artmaktadır (Erbil, 2012; Kılınççeker *et al.*, 2013b).

İnhibitör moleküllerinin oluşturduğu film, metalin çözeltiyle etkileşimini azaltarak korozyon hızının düşmesine neden olmaktadır (Granese *et al.*, 1992; Abdallah, 2002).

3.3.2. Akım-Potansiyel Eğrileri

%3.5 NaCl + Askorbik Asit içeren ortamlarda elde edilen akım-potansiyel eğrileri Şekil 6a-d'de verilmiştir. Askorbik asit derişiminin azaltılması ile birlikte korozyon potansiyelleri daha pozitif (anodik), sıfır akım potansiyelleri ise ($E_{i=0}$) daha negatif (katodik) yöne kaydığı belirlenmiştir. Sıfır akım potansiyellerinin negatif yönde kayması, askorbik asit moleküllerinin katodik inhibitör özelliği sergilediğinin kanıtıdır. Ayrıca metalin pozitif yöne kayması sonucu korozyon hızı azalmaktadır (Erbil, 2012; Kılınççeker *et al.*, 2013b). Örneğin;

- $E_{corr}=-0.215$ V, $E_{i=0}=-0.196$ V;
- $E_{corr}=-0.212$ V, $E_{i=0}=-0.631$ V;
- $E_{corr}=-0.205$ V, $E_{i=0}=-0.574$ V;
- $E_{corr}=-0.197$ V, $E_{i=0}=-0.475$ V'dur (Tablo 1).

3.4. Bakırın Yüzey Analizleri

Şekil 7a'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 (4771 Ω ; Tablo 1) azalmakta ve bunun sonucu metalin çukur korozyonuna uğramasını kolaylaştırmaktadır (Erbil, 2012; Kılınççeker, 2008). Şekil 7b'de Askorbik Asitli ortamlarda metal yüzeyinde bir ince bir film oluşmaktadır. Film oluşumu düşük derişimlerde (1×10^{-4} M) daha hızlı olmaktadır. Film metal/çözelti etkileşimini azaltmaktadır. Ayrıca film oluşumu polarizasyon direncini (50111 Ω) de artırmaktadır. Bunun sonucu olarak da korozyon hızı azalmaktadır (Kılınççeker *et al.*, 2013c).

Şekil 7c'de Askorbik Asit ve NaCl + Askorbik Asit içeren koşullarda çıplak bakır yüzeyinde oluşan çukurların ince bir film tabakası ile örtüldüğü çok

net olarak görülmektedir. Film oluşumu metal/çözelti etkileşiminin azaltmakta ve film

Tablo 1. Bakırın; %3.5 NaCl, xM Askorbik Asit ve %3.5 NaCl + xM Askorbik Asit ($x = 1 \times 10^{-1} - 1 \times 10^{-4} \text{ M}$) 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=7.0) | 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 | -0.137 | 5.449 | -0.649 | 4.771 | 0 |
| $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ Askorbik asit | 0.049 | 0.529 | -0.004 | 50.111 | 90.479 |
| $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ Askorbik asit | -0.053 | 0.822 | -0.411 | 31.622 | 84.912 |
| $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ Askorbik asit | -0.178 | 0.726 | -0.475 | 35.811 | 86.667 |
| $1 \times 10^{-1} \text{ M}$ Askorbik asit | -0.191 | 0.978 | -0.498 | 26.581 | 82.051 |
| % 3.5 NaCl + $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ Askorbik asit | -0.197 | 0.639 | -0.475 | 40.631 | 88.258 |
| % 3.5 NaCl + $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ Askorbik asit | -0.205 | 2.731 | -0.574 | 9.521 | 49.890 |
| % 3.5 NaCl + $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ Askorbik asit | -0.212 | 2.970 | -0.631 | 8.754 | 45.499 |
| % 3.5 NaCl + $1 \times 10^{-1} \text{ M}$ Askorbik asit | -0.215 | 3.273 | -0.296 | 7.943 | 39.935 |

direnci (40631 Ω) klorür iyonlarının seçimli olarak yüzeyde adsorplanmasını bloke etmektedir. Askorbik asit molekülleri ortamdaki hidroksil iyonları ile çukurları örtmektedir. Böylece korozyon hızı azalmaktadır (Bockris *et al.*, 1977; Rozenfeld *et al.*, 1981; Evans, 1990; Kılınççeker *et al.*, 2013a). Elektrokimyasal yöntemlerle belirlenen korozyon akımları değerlendirilerek Eşitlik 5'de verilen bağıntı ile inhibisyon etkinliği hesaplanabilir. Aynı zamanda, elektrokimyasal impedans spektroskopisi kullanılarak belirlenen polarizasyon dirençleriyle de Eşitlik 6'da verilen bağıntı yardımıyla inhibisyon etkinliği hesaplanabilir (Lipkowski *et al.*, 1992; Popova *et al.*, 1996). Eşitlik 6 ile hesaplanarak bulunan inhibisyon etkinlikleri Tablo 1'de verilmiştir.

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

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

İnhibisyon etkinlik yüzdeleri incelendiğinde; ortama Askorbik asit eklenmesiyle bakır yüzeyinde bir ince bir filmin oluştuğu ve inhibitör derişimindeki azalma ile birlikte inhibisyon etkinliğinde artış görülmektedir (Şekil 7).

Freundlich, Frumkin ve Langmuir adsorpsiyon izotermi test edilmiştir. Ortalama yüzey kaplama kesirlerinden çizilen grafikler incelendiğinde en doğru R^2 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 metal yüzeyinde organik moleküllerin adsorpsiyonu, su moleküllerinin adsorpsiyon hızının yavaşlamasıyla sağlayan sıfır yük potansiyelinde oluşmaktadır. Organik bileşikler sahip olduğu polar grup ve/ya da π elektronları ile bakır yüzeyine adsorplanmaktadır. Eşitlik 7 ile Askorbik asit moleküllerinin bakır yüzeyindeki adsorpsiyon karakteristiği belirlenmiştir (Rozenfeld *et al.*, 1981).

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

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

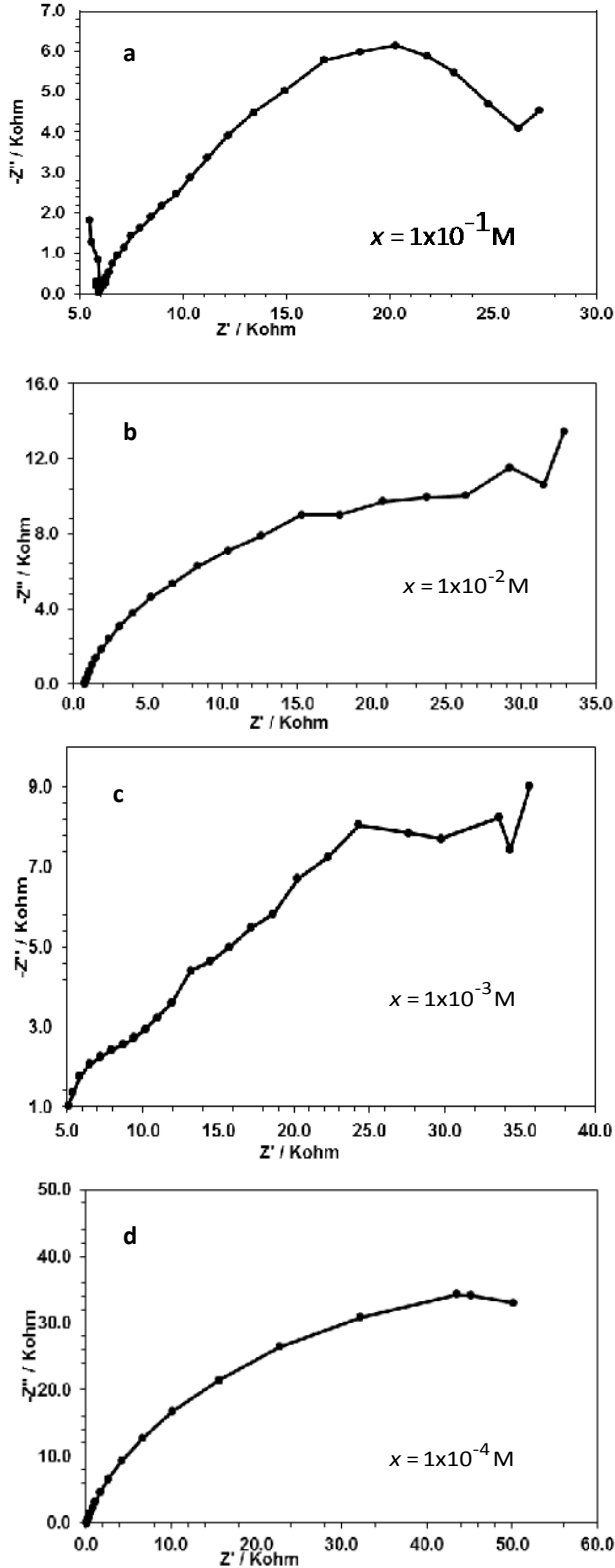
$$\theta = \frac{R_{P(inh)} - R_p}{R_{P(inh)}} \quad (8)$$

3.5. Adsorpsiyon İzotermi

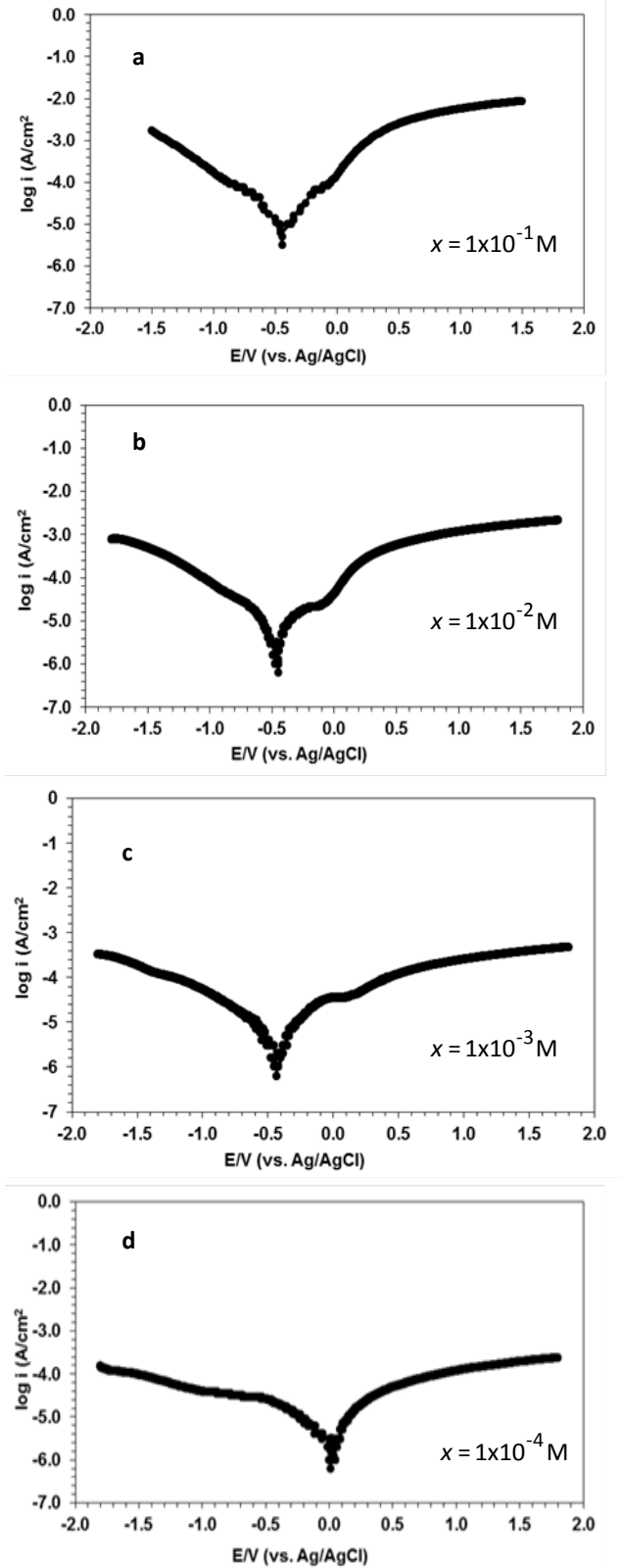
Metal yüzeyi ile inhibitör arasındaki ilişkiyi açıklamak, adsorpsiyon mekanizmasının hangi izotermle oluştuğunu saptamak için Temkin, Ayrıca 8 nolu bağıntı ile belirlenen kaplanma kesri, Eşitlik 7'de yerine yazılarak Langmuir izotermi yeniden

düzenlenmesiyle Eşitlik 9'da verilen bağıntı türetilir.

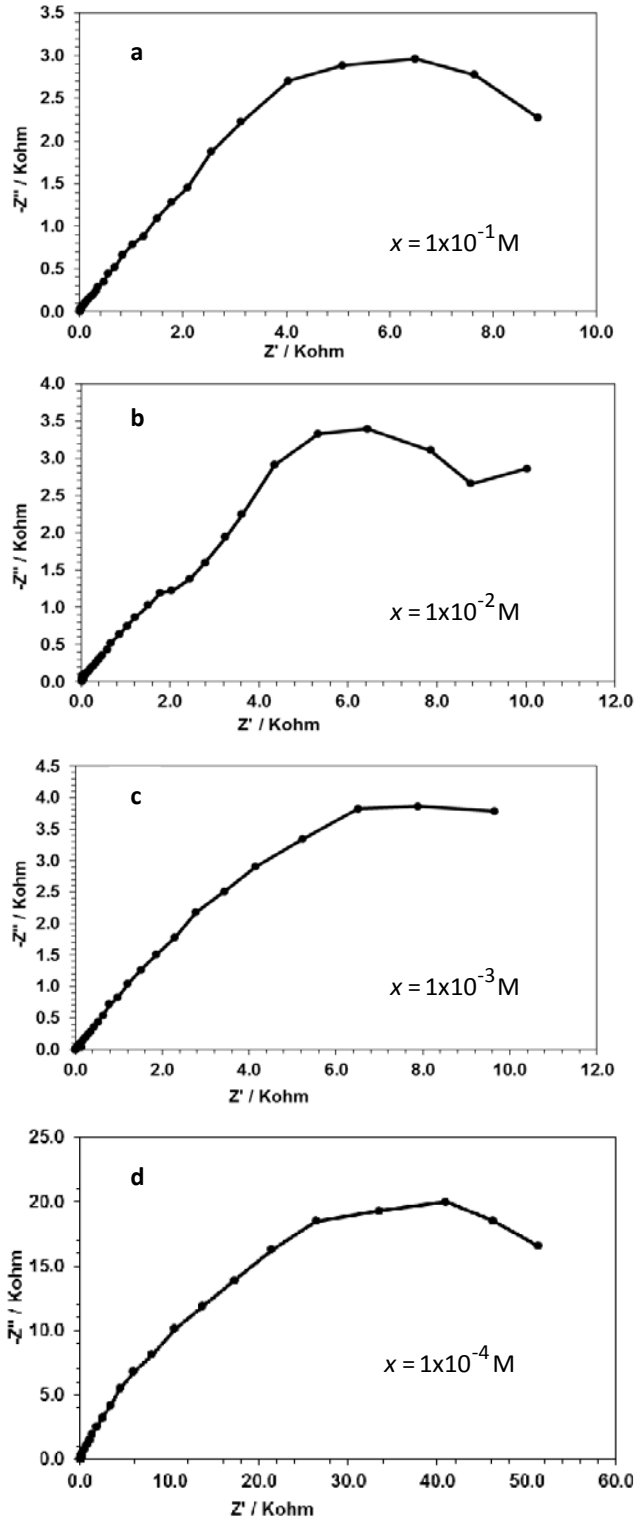
$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad (9)$$



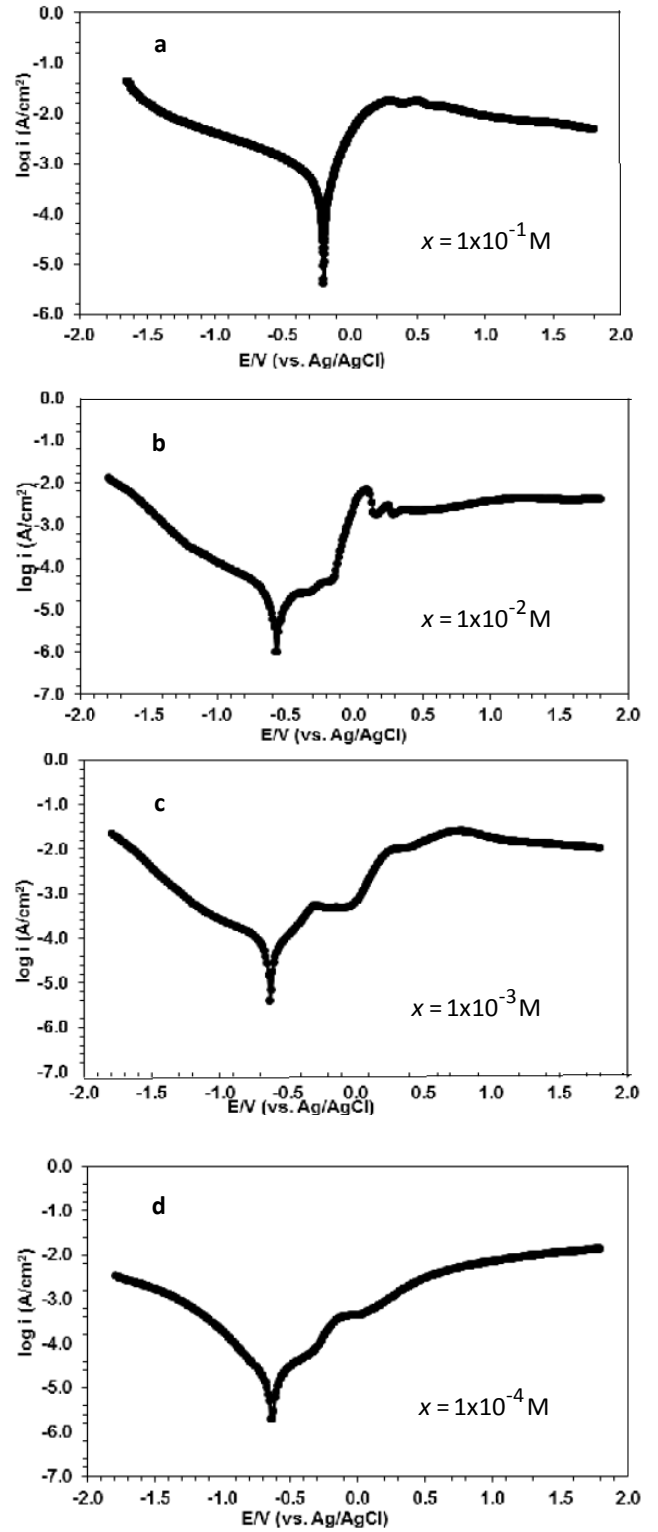
Şekil 3. xM Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen Nyquist diyagramlar



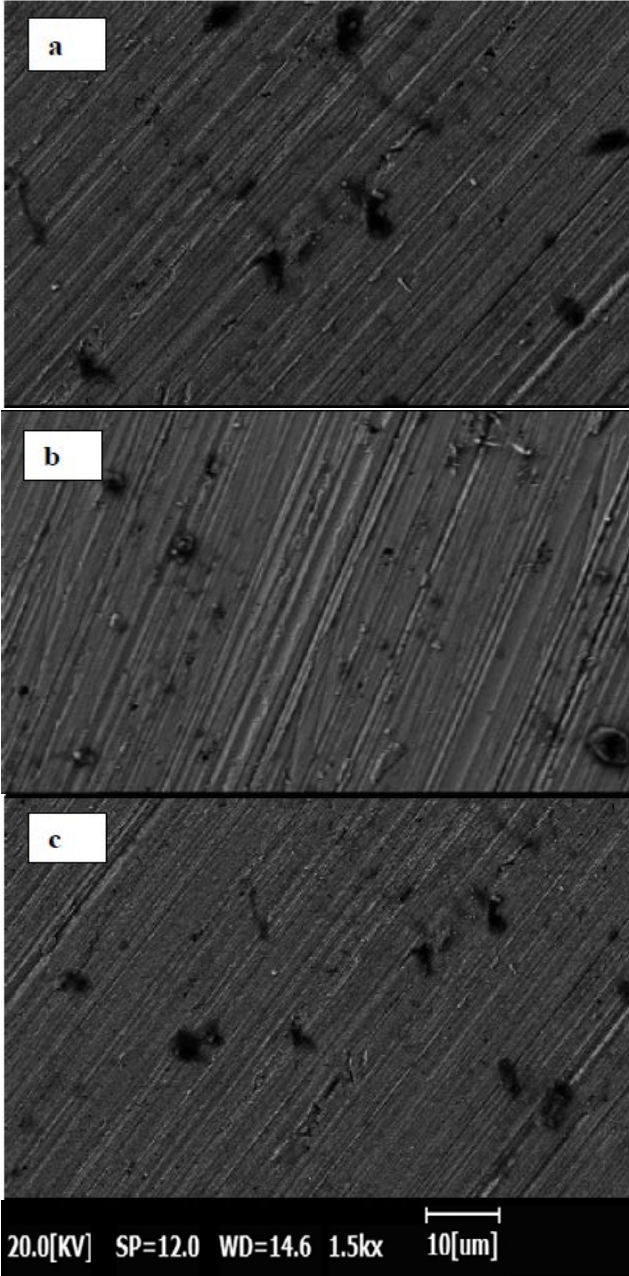
Şekil 4. xM Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrileri.



Şekil 5. %3.5 NaCl + xM Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen Nyquist diyagramları.



Şekil 6. %3.5 NaCl + xM Askorbik Asit çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrileri.



Şekil 7. Bakırın; a) %3.5 NaCl, b) 1×10^{-4} M Askorbik Asit ve c) 1×10^{-4} M Askorbik Asit + %3.5 NaCl çözeltilerinden elde edilen SEM görüntüleri.

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 ortamlarda elde edilen potansiyodinamik parametreler Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2’deki parametreler Eşitlik 9’da kullanılarak $C_{inh}/\theta - C_{inh}$ ilişkisini gösteren (Şekil 8a, b) grafikler çizilmiştir. Grafiklerde; C_{inh}/θ eksenini kesim noktası ile tayin edilen adsorpsiyon denge sabitleri

Eşitlik 10 ve 11’de yerine yazılarak, Askorbik aside ait bakır yüzeyindeki adsorpsiyon serbest entalpi (ΔG^0) belirlenmiştir:

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

$$\Delta G^0 = -RT \ln(55.5 K_{ads}) \quad (11)$$

Eşitlik 10’da;

$$C_{\text{Çözücü}} = 55.5 \text{ molL}^{-1}, R = 8.314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$T = 298 \text{ K}$ olup, xM Askorbik asitli ortamlarda $\Delta G^0 = -19.340 \text{ kJmol}^{-1}$, %3.5 NaCl + xM Askorbik asitli ortamlarda $\Delta G^0 = -15.163 \text{ kJmol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır (Damaskin *et al.*, 1971).

Bir tepkimenin, istemli olup olmayacağı tepkime serbest entalpi ile açıklanır. Serbest entalpi sıfırdan küçük olduğunda tepkimenin istemli olduğunu gösterir. İnhibitörlü ortamlarda, ΔG^0 değerleri negatiftir. Sıfırdan küçük olması, bakır yüzeyinde inhibitör moleküllerinin istemli olarak adsorbe olduğunu kanıtlamaktadır. Ayrıca kaplanma kesri (θ); inhibitör derişiminin azaltılması ile artmaktadır (Tablo 2). θ ’nın artması, metal yüzeyine tutunan inhibitör moleküllerinin düşük derişimlerde daha hızlı adsorplanmasından kaynaklanmaktadır. Başka bir deyişle, inhibitör molekülleri düşük derişimde ($1 \times 10^{-4} \text{ M}$) daha hızlı hareket etmektedir (Abdallah, 2004; Abd El-Maksoud *et al.*, 2005; Kılınççeker *et al.* 2013a).

3.6. Katodik Reaksiyonlar

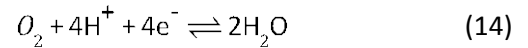
Bakırın teorik tersinir denge potansiyeli, aşağıdaki dengeler gereği aktiflikler (a_i) $\sim 10^{-6} \text{ M}$ kabul edilirse;



$$E^0 = 0.337 + 0.0295 \log a_{\text{Cu}^{2+}} \quad (13)$$

$E^0 = 0.160 \text{ V/SHE}$ olarak hesaplanabilir.

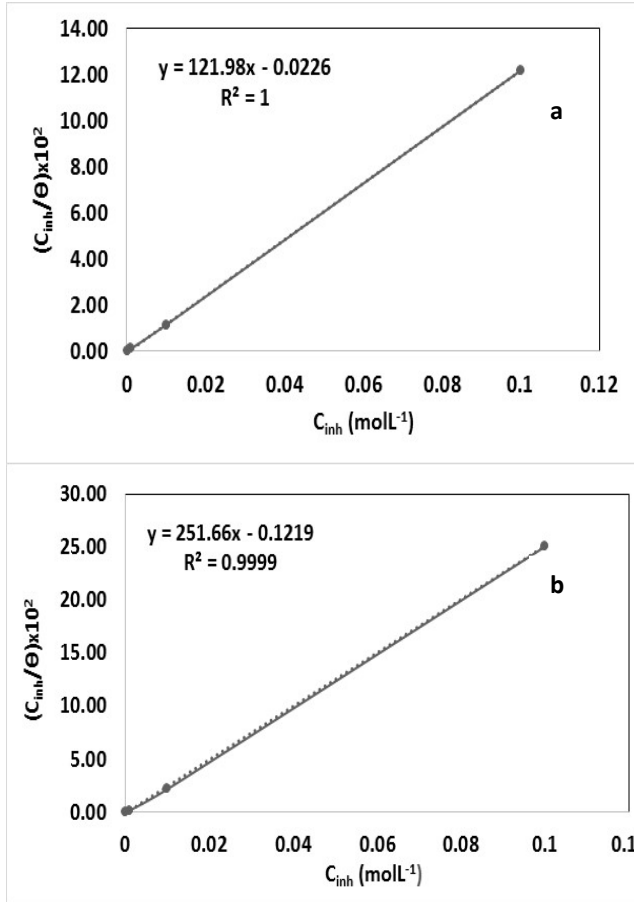
Katodik polarizasyon şartlarında, beklenen katodik reaksiyonlar oksijen ve/ya da hidrojen indirgenmeleridir:



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

$$E_{O_2/H_2O}^0 = 1.228 - 0.0591 \text{pH} \quad (16)$$

$$E_{H^+/H_2}^0 = 0.000 - 0.0591 \text{pH} \quad (17)$$



Şekil 8. a) xM Askorbik asit b) %3.5 NaCl + xM Askorbik asit ($x = 1 \times 10^{-1} - 1 \times 10^{-4} M$) içeren ortamlarda elde edilen $C_{inh}/\theta/C_{inh}$ grafiği (pH=7.0).

ortamın pH'sıyla değişmektedir. O_2 molekülleri, hidrojen iyonlarından 1.230 V daha soy potansiyellerde indirgenmektedir.

Katodik tepkimelerin (O_2 ve/veya H^+) tersinir elektrot potansiyelleri sırası ile pH=7.0 için

$$E_{O_2/H_2O}^0 = 0.814 V; \quad E_{H^+/H_2}^0 = -0.414 V \quad \text{olarak}$$

hesaplanır.

pH=7.0'da teorik olarak hesaplanan denge potansiyeli (0.160 V), açık devre potansiyelleri (-0.215 – -0.049 V) ve sıfır akım potansiyelleri (-0.649 – -0.004 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 (Kılınççeker *et al.*, 2008; Özcan *et al.*, 2004; Pourbaix, 1966). 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 (Yoshimura *et al.*, 2002; Kılınççeker *et al.*, 2013b; Erbil, 1987).

Katodik akım-potansiyel eğrilerinde düşük aşırı gerilimlerde oksijen, yüksek aşırı gerilimlerde ise H^+ 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 O_2 molekülleri, sonra H^+ iyonu indirgenme tepkimeleri gerçekleşir. Bakırın korozyon hızı, katodik tepkimede etkin olan O_2 molekülleri ve H^+ iyonunun indirgenme hızı ile değişir (Kılınççeker *et al.*, 2015; Kılınççeker *et al.*, 2008; Erbil, 1984).

Tablo 2. Adsorpsiyon İzotermini belirlemek için hesaplanan termodinamik parametreler.

| Ortam (298 K, pH=7.0) | $R_p (x10^3) \text{ohm}$ | θ | $C_{inh} (x10^2) (\text{mol}^{-1})$ | $\frac{C_{inh}}{\theta} (x10^2)$ |
|---|--------------------------|----------|-------------------------------------|----------------------------------|
| % 3.5 NaCl | 4.771 | - | - | - |
| $1 \times 10^{-4} M$ Askorbik asit | 50.111 | 0.905 | 0.010 | 0.011 |
| $1 \times 10^{-3} M$ Askorbik asit | 31.622 | 0.849 | 0.100 | 0.118 |
| $1 \times 10^{-2} M$ Askorbik asit | 35.811 | 0.867 | 1.000 | 1.153 |
| $1 \times 10^{-1} M$ Askorbik asit | 26.581 | 0.821 | 10.000 | 12.180 |
| % 3.5 NaCl + $1 \times 10^{-4} M$ Askorbik asit | 40.631 | 0.883 | 0.010 | 0.011 |
| % 3.5 NaCl + $1 \times 10^{-3} M$ Askorbik asit | 9.521 | 0.499 | 0.100 | 0.200 |

| | | | | |
|---|-------|-------|--------|--------|
| % 3.5 NaCl + 1×10^{-2} M Askorbik asit | 8.754 | 0.455 | 1.000 | 2.198 |
| % 3.5 NaCl + 1×10^{-1} M Askorbik asit | 7.943 | 0.399 | 10.000 | 25.063 |

4. Tartışma ve Sonuç

Bakırın; klorür, askorbik asit ve klorür + askorbik asitli ortamlardaki elektrokimyasal ve adsorpsiyon sonuçları aşağıda özetlenmiştir:

1. Klorür iyonunu içeren (pH=7.0) ortamlarda bakır korozyonu, çukur korozyonu şeklinde gerçekleşmektedir.
2. Nötr ortamlarda korozyon prosesinin hızı, askorbik asit bileşiğinin (inhibitör) derişiminin azaltılması ile düştüğünü 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.
3. Askorbik asit adsorpsiyonunun, inhibisyon işleminin adsorpsiyon yoluyla gerçekleştiğini gösteren Langmuir adsorption izotermine uyduğu bulunmuştur. Adsorpsiyonu kolaylaştırmak için π elektronları rezonansı artmasıyla bağlanan hidroksil grubu varlığına katkı olarak, klorür çözeltisine askorbik asit molakülleri ilavesi inhibisyonu kolaylaştırmıştır.
4. İnhibisyon etkinliği, askorbik asit derişimindeki azalma ile artmıştır. İnhibisyon etkinliğindeki artış: askorbik asit içeren çözeltilerde %82,05'den %90,48'e, klorür + askorbik asit içeren çözeltilerde ise %39,94 den %88,26 olarak belirlenmiştir.
5. Isıtma-soğutma sistemlerinde kullanılan bakır ve alaşımlarını askorbik asit molekülleri ile koruma uygulamalarının sabit sıcaklıkta (298 K) ve pH=7.0'da ve düşük konsantrasyonlarda yapılması önerilir.
6. İnhibitör derişiminin 1×10^{-4} M'in altında ve/ya da üstünde olması halinde korozyon hızında artış gözlenebileceği göz önünde bulundurulmalıdır.
7. pH=7.0 olduğu koşullarda, askorbik asidin katodik inhibitör gibi davrandığı belirlenmiştir.

Teşekkür

FEF 2011YL10 nolu proje ile bu çalışmayı maddi olarak destekleyen Çukurova Üniversitesi bilimsel araştırma projeleri koordinasyon birimine (ÇÜBAP)'a teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- Kalay, M., Sangün, M.K., Ayas, D. and Göçer, M., 2008. "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**, 11-16.
- Ayas, D., Kalay, M. and Sangün, M.K., 2009. "Determinate of Cr, Cd and Pb Levels in Surface Water and Patella Species (Patella caerulea, Patella rustica) Collected from Mersin Bay-Mersin Körfezi'nden Örneklenen Yüzey Suyu ve Patella Türlerindeki (Patella caerulea, Patella rustica) Cr, Cd ve Pb Düzeylerinin Belirlenmesi", *Ekoloji*, **18**, 32-37.
- Robert, C. and Melvin, J., 1978. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 59th edition, CRC Press, INC. p. C-129.
- Kılınççeker, G., 2008. "The effect of acetate ions on electrochemical behavior of brass in chloride solutions", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **329**, 112-118.
- Bockris, J.O.M. and Reddy, A.K.N., 1977. "Modern Electrochemistry", Vol.2, Plenum Press, New York.
- Kılınççeker, G. and Çelik, S., 2013(a). "Electrochemical adsorption properties and inhibition of copper corrosion in chloride solutions by ascorbic acid: experimental and theoretical investigation", *Ionics*, **19**(11), 1655-1662.
- Erbil, M., 2012. "Korozyon, İlkeler-Önlemler", Korozyon Derneği Yayını, Ankara.
- Kılınççeker, G. and Demir, H., 2013(b). "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.

- Evans, G.P., 1990. "Advances in Electrochemical Science and Engineering", 1, 1-74, VCH, Weinheim.
- Kılınççeker, G. and Galip, H., 2009. "Electrochemical behaviour of zinc in chloride and acetate solutions", *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 45, 232-240.
- Fontana, G.M. and Grenene, D.N., 1978. "Corrosion Engineering", Mc Graw-Hill.
- Granese, S.L., Rosales, B.M., Oviedo, C. and Zerbino, J.O., 1992. "The Inhibition Action of Heterocyclic Nitrogen Organic Compounds on Fe and Steel in HCl Media", *Corrosion Science*, 33, 1439-1453.
- Abdallah, M., 2002. "Rhodanine azosulpha drugs as corrosion inhibitors for corrosion of 304 stainless steel in hydrochloric acid solution", *Corrosion Science*, 44, 717-728.
- Popova, A.K., Raicheva, S.N., Sokolova E.I. and Christov M.V., 1996. A. Chem. Soc. Langmuir. A-G1:005.
- Lipkowski, J. and Ross, P.N., 1992. "Adsorption of molecules at metal electrodes", VCH, New York.
- Rozenfeld, I.L. and Hardin, R., 1981. "Corrosion inhibitors", McGraw-Hill, New York.
- Damaskin, B.B., Petrii, O.A. and Batrakov, V.V., 1971. "Adsorption of organic compounds on electrodes", Plenum Press, New York.
- Abdallah, M., 2004. "Antibacterial drugs as corrosion inhibitors for corrosion of aluminum in hydrochloric solution", *Corrosion Science*, 46, 1981-1996.
- 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*, 93, 84-90.
- Kılınççeker, G. and Galip, H., 2008. "The effect of acetate ions on electrochemical behavior of copper in chloride solutions", *Materials Chemistry and Physics*, 110, 380-386.
- 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*, 236, 155-164.
- Pourbaix, M., 1966. "Atlas of Electrochemical Aqueous Solutions", Pergamon Press.
- 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*, 47(27), 4387-4392.
- Kılınççeker, G. and Demir, H., 2013(c). "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.
- Erbil, M., 1987. "Alternatif Akım (A.C.) İmpedansı Yöntemiyle Korozyon Hızı Belirlenmesi", *Doğa*, 3, 100-111.
- 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*, 51, 4, 659-666.
- 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*, 37, 23-30.
- Erbil, M., 1984. "The Inhibition of Benzene (1,4) Biphosphonic Acid on Corrosion of Iron in Aqueous Solutions", *Chimica Acta Turcica*, 12, 97-105.