

**TERSİYER AMİN METAKRİLAT BAZLI POLİMERLERİN
KOROZYON İNHİBİTÖRÜ OLARAK KULLANILMASI**

Hüseyin Yasin ÇİÇEK

DANIŞMAN

Doç. Dr. Aysel BÜYÜKSAĞIŞ

KİMYA

ANABİLİM DALI

Temmuz, 2014

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TERSİYER AMİN METAKRİLAT BAZLI POLİMERLERİN
KOROZYON İNHİBİTÖRÜ OLARAK KULLANILMASI

Hüseyin Yasin ÇİÇEK

DANIŞMAN

Doç. Dr. Aysel BÜYÜKSAĞIŞ

KİMYA

ANABİLİM DALI

Temmuz, 2014

TEZ ONAY SAYFASI

Hüseyin Yasin ÇİÇEK tarafından hazırlanan “**Tersiyer Amin Metakrilat Bazlı Polimerlerin Korozyon İnhibitörü Olarak Kullanılması**” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 14/07/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Aysel BÜYÜKSAĞIŞ

Başkan : Doç Dr. Meltem DİLEK
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Üye : Doç. Dr. Aysel BÜYÜKSAĞIŞ
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi

Üye : Doç. Dr. Levent ÖZCAN
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun
...../...../..... tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

.....
Prof. Dr. Yılmaz YALÇIN

Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI
Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

14/07/2014

Hüseyin Yasin ÇİÇEK

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TERSİYER AMİN METAKRİLAT BAZLI POLİMERLERİN KOROZYON İNHİBİTÖRÜ OLARAK KULLANILMASI

Hüseyin Yasin ÇİÇEK

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Aysel BÜYÜKSAGİŞ

Bu çalışmada, yeni sentezlenmiş suda çözünür poli[2-(dimetilamino)etil metakrilat] (**PDMA**), poli[2-(dietilamino)etilmetakrilat] (**PDEA**), poli[2-(diizopropilamino)etil metakrilat] (**PDPA**) homopolimerleri ve farklı moleküler ağırlıktaki poli[2-(dimetilamino)etil metakrilat]-b-poli[metil metakrilat] (**PDMA-PMMA**), poli[2-(dietilamino)etil metakrilat]-b-poli[metil metakrilat] (**PDEA-PDMA**) ve poli[2-(diizopropilamino)etilmetakrilat]-b-poli[2-(dimetilamino)etil metakrilat] (**PDPA-PDMA**) diblok kopolimerlerin, farklı derişimde polimerler içeren (1×10^{-2} M, 1×10^{-3} M, 1×10^{-4} M, 1×10^{-5} M) 10^{-3} M HCl ve çift distile su içindeki (pH=7,6) AISI 304 paslanmaz çeliğin korozyonu üzerine inhibitör etkinlikleri potansiyodinamik polarizasyon, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji saçınımlı X-ışınları analizi (EDX), atomik kuvvet mikroskobu (AFM), indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) kullanılarak incelenmiştir. Polarizasyon eğrileri tüm çalışılan polimerlerin karma tip inhibitör olarak davrandığını göstermiştir. Bütün elektrokimyasal ölçümler inhibisyon etkinliğinin artan inhibitör derişimi ile arttığını göstermiştir. Derişim ile inhibitör etkinliğinin artması polimerlerin metal yüzeyine adsorpsiyonundan kaynaklanmaktadır ve adsorpsiyon izotermi Langmuir adsorpsiyon denklemine uymaktadır. Adsorpsiyon parametreleri olan adsorpsiyon denge sabiti (K_{ads}) ve adsorpsiyon serbest enerjisi (ΔG_{ads}), çizilen adsorpsiyon izoterminden faydalanılarak hesaplanmıştır.

İnhibitör etkinliğindeki değişim başlıca inhibitör molekülünde mevcut substitüentlerin doğasına ve tipine bağlıdır ve ayrıca inhibitörün molekül ağırlığına bağlıdır. Asidik ortamda en iyi inhibisyonu VB84 homopolimeri, çift distile su ortamında en iyi inhibisyonu VB207 diblok kopolimeri göstermiştir.

SEM, EDX ve AFM ile elde edilen görüntüler inhibitörlerin metal çözünmesini azalttığı ve korozyonu önlediğini göstermektedir. ICP-OES sonuçları metalin çözünmesinin çift distile su ortamına göre 10^{-3} M HCl ortamında daha çok arttığını göstermiştir.

2014, xvi + 134 sayfa

Anahtar kelimeler: Korozyon, Polimer, AISI 304 paslanmaz çelik, Adsorpsiyon, İnhibitör

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

TERTIARY AMIN METHACRYLATE BASE POLYMERS USE CORROSION INHIBITOR

Hüseyin Yasin ÇİÇEK

Afyon Kocatepe University
Graduate School and Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Aysel BÜYÜKSAĞIŞ

In this study, the inhibitive performance of novel synthesised water soluble poly [2-(dimethylamino)ethyl methacrylate] (**PDMA**), poly [2-(diethylamino)ethyl methacrylate] (**PDEA**), poly [2-(diisopropylamino)ethyl methacrylate] (**PDPA**) homopolymers and poly [2-(dimethylamino) ethyl methacrylate]-b- poly[methyl methacrylate] (**PDMA-PMMA**), poly [2-(diethylamino) ethyl methacrylate]-b- poly[methyl methacrylate] (**PDEA-PDMA**) and poly [2-(diisopropylamino)ethyl methacrylate]-b- poly [2-(dimethylamino)ethyl methacrylate] (**PDPA-PDMA**) of different molecular weight diblock copolymers – on the corrosion behaviour of AISI 304 stainless steel in 10^{-3} M HCl and double distilled water (pH=7,6) containing various concentrations polymers (1×10^{-2} M, 1×10^{-3} M, 1×10^{-4} M, 1×10^{-5} M) were investigated using potentiodynamic polarisation, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), scanning electron microscopy(SEM), energy dispersive X-ray analysis (EDX), atomic force microscopy (AFM) and inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES). Polarisation curves indicate that all studied polymers were acting as mixed type inhibitors. All electrochemical measurements show that inhibition efficiencies increases with increasing inhibitor concentration. It's determined that the increase of inhibitor efficiency by concentration results from the adsorption of polymers to metal surface, and the adsorption fits to Langmuir adsorption equation. Adsorption equilibrium constant (K_{ads}) and free energy of adsorption(ΔG_{ads}), which are thermodynamic parameters of adsorption has been calculated by benefiting from the drawn adsorption isotherms.

The variation in inhibitive efficiency mainly depends on the type and the nature of the substituents present in the inhibitor molecule and also depends on the molecular weight of the inhibitors. The best inhibition in acidic medium show that VB84 homopolymer, in double distilled water show that VB207 diblock copolymer.

Surface images obtained with SEM, EDX and AFM determined by verifying these results that inhibitors decrease the dissolution of metal, prevent the corrosion. Results of ICP-OES shows that metal dissolution increases in 10^{-3} M HCl medium than double distilled water.

2014, xvi + 134 pages

Keywords: Corrosion, Polymer, AISI 304 stainless steel, Adsorption, Inhibitor

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Doç. Dr. Aysel BÜYÜKSAĞIŞ yönetiminde hazırlanarak Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü' ne yüksek lisans tezi olarak sunulmuştur.

Yüksek lisans çalışmamın seçimi, planlanması ve yürütülmesi sırasında ilgi ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, bilgi ve hoşgörülerinden yararlandığım, göstermiş olduğu sonsuz sabrından dolayı Sayın Hocam Doç. Dr. Aysel BÜYÜKSAĞIŞ' e saygı ve şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmalarım boyunca bana laboratuvar imkanı sağlayan başta Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. İbrahim EROL olmak üzere tüm Kimya Bölümü öğretim elemanlarına sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca deneysel çalışmalarımda kullandığım polimerleri sentezleyen Sayın Prof. Dr. Vural BÜTÜN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam ve öğrenim hayatım boyunca maddi manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve her zaman yanımda olan aileme sonsuz teşekkür ederim.

Hüseyin Yasin ÇİÇEK

AFYONKARAHİSAR, 2014

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xv
RESİMLER DİZİNİ.....	xvi
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ.....	3
2.1 Korozyonun Tanımı ve Oluşumu.....	3
2.2 Korozyonun Önemi.....	4
2.3 Korozyon Çeşitleri.....	5
2.3.1 Üniform Korozyon (Homojen Korozyon).....	5
2.3.2 Çukur Korozyonu.....	6
2.3.3 Galvanik Korozyon.....	7
2.3.4 Çatlak (Aralık) Korozyonu.....	7
2.3.5 Kabuk Altı Korozyonu.....	8
2.3.6 Filiform Korozyonu.....	8
2.3.7 Seçimli Korozyon.....	9
2.3.8 Taneler Arası Korozyon.....	9
2.3.9 Erozyonlu Korozyon.....	10
2.3.10 Aşınmalı Korozyon.....	10
2.3.11 Gerilmeli Korozyon.....	11
2.3.12 Yorulmalı Korozyon.....	11
2.3.13 Kaçak Akım Korozyon.....	12
2.3.14 Mikrobiyolojik Korozyon.....	12
2.4 Korozyon Hızı.....	12
2.5 Korozyon Hızını Belirleme Yöntemleri.....	14

ÇİZELGELER DİZİNİ (DEVAM)

2.5.1	Elektrokimyasal Olmayan Yöntemlerle Korozyon Hızının Belirlenmesi.....	14
2.5.1.1	Kütle Kaybının Belirlenmesi Yöntemi.....	14
2.5.1.2	Delinme Hızının Belirlenmesi Yöntemi.....	15
2.5.1.3	Direnç Ölçerek Korozyon İncelemelerin İzlenmesi....	16
2.5.2	Elektrokimyasal Yöntemle Korozyon Hızının Belirlenmesi.....	17
2.5.2.1	Tafel Eğrilerini Ekstrapolasyonu Yöntemi.....	17
2.5.2.2	Polarizasyon Direnci Yöntemi.....	18
2.5.2.3	Alternatif Akım (A.C.) İmpedansı .Yöntemi.....	19
2.6	Adsorpsiyon.....	21
2.6.1	Adsorpsiyon İzotermeleri.....	22
2.7	İnhibitörler.....	25
2.7.1	İnhibitörlerin sınıflandırılması.....	26
2.7.2	Organik inhibitörlerin etkinliği.....	27
2.7.2.1	Organik inhibitörlerin etkinliğine yapısının etkisi.....	29
2.7.3	İnhibitörlerin yapısı.....	30
2.8	Tez Çalışmasında Kullanılan İnhibitörler.....	31
2.8.1	Homopolimerler.....	37
2.8.1.1	Poli[2-(diizopropilamino)etil metakrilat] (PDPA)	37
2.8.1.2	Poli[2-(dimetilamino)etil metakrilat] (PDMA).....	37
2.8.1.3	Poli[2-(dietilamino)etil metakrilat] (PDEA).....	38
2.8.1.4	Polimetil metakrilat (PMMA).....	39
2.8.2	Diblok Kopolimerler.....	40
2.8.2.1	Poli[2-(dimetilamino)etil metakrilat]- <i>b</i> -poli[metil metakrilat] (PDMA-PMMA).....	40
2.8.2.2	Poli [2-(dimetil amino) etil metakrilat]- <i>b</i> -poli [2-(dietil amino) etil metakrilat] (PDEA-PDMA).....	41
3.	MATERYAL ve METOT.....	43
3.1	Kullanılan Elektrotlar ve Polimerler.....	43
3.2	Deneylerde Kullanılan Cihazlar.....	44

ÇİZELGELER DİZİNİ (DEVAM)

3.3	Deneylerde Kullanılan Yöntemler.....	45
3.3.1	Tafel ekstrapolasyonu ve Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS).....	45
3.3.2	Yüzey Analizleri.....	45
3.3.3	İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) Çözelti Analizleri.....	46
4.	DENEYSEL BULGULAR ve TARTIŞMA	48
4.1	Elektrokimyasal Bulgular.....	52
4.2	Termodinamik Adsorpsiyon Bulguları.....	80
4.3	Çözelti (ICP-OES) Analiz Bulguları.....	87
4.4	SEM - EDX Analiz Bulguları.....	90
4.5	AFM Analiz Bulguları	110
5	SONUÇLAR.....	116
6	KAYNAKLAR.....	117
	ÖZGEÇMİŞ.....	134

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
DLS	Dinamik Işın Saçılması
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
PDI	Polimer Ağırlık Dağılımı İndeksi
E_{kor}	Korozyon Potansiyeli (V)
β_a	Anodik Tafel Eğimi (V/decade)
β_c	Katodik Tafel Eğimi (V/decade)
i_{kor}	Korozyon akım yoğunluğu (A/cm^2)
R_p	Polarizasyon Direnci (Ω)
R_c	Elektrolit direnci (Ω)
ΔI	Uygulanan akım (A)
ΔE	Uygulanan potansiyel (V)
ΔG	Gibbs Serbest Enerjisi (J/mol)
R	İdeal gaz sabiti (J/molK)
θ	Yüzey kaplanma kesri
Z_{real}	Görünen empedans
$-Z_{image}$	Hayali empedans
ICP-OES	İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi
EDX	Enerji saçınımlı X ışınları analizi
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
K_{ads}	Adsorpsiyon denge sabiti
ΔG_{ads}	Adsorpsiyon Gibbs serbest enerjisi

Kısaltmalar

PDEA	Poli[2-(dietilamino)etil metakrilat]
PMEMA	Poli[2-(N-morfolino)etilmetakrilat]
PDPA	Poli[2-(diizopropilamino)etil metakrilat]
DMA	2-(dimetilamino)etil metakrilat
MEMA	2-(N-morfolino)etilmetakrilat
PDMA-PMEMA	Poli[2-(dimetilamino)etil metakrilat-b- Poli[2-(N-morfolino)etil metakrilat]
PDMA-PDEA	Poli[2-(dimetilamino)etil metakrilat-b- Poli[2-(dietilamino)etil metakrilat]
PDMA-PDPA	Poli[2-(dimetilamino)etil metakrilat-poli[2-(diizopropilamino)etil metakrilat]
PMMA	Poli[metil metakrilat]
PDMA-PMMA	Poli[2-(dimetilamino)etil metakrilat]-b-poli[metil metakrilat]
PDEA-PDMA	Poli[2-(dimetilamino)etil metakrilat]-b-poli[2-(dietilamino)etil metakrilat]
MMA	Metil metakrilat
DPA	2-(diizopropilamino)etil metakrilat
DKE	Doygun Kalomel Elektrot
EIS	Elektrokimyasal impedans spektrumu
GTP	Grup transfer polimerizasyonu
LCST	Düşük kritik çözelti sıcaklığı
VB 361	PDEA
VB371	PDPA
VB84	PDMA
VB501	PDPA-b-PDMA (30/70) ^a
VB510	PDPA-b-PDMA (21/79)
VB511	PDPA-b-PDMA (23/92)
VB206	β DMA-b-PMMA (80/20)
VB207	BzDMA-b-PMMA (80/20)
VB406	PDEA-b-PDMA (25/100)
VB258	PDMA-st-PMMA (80/20)
VB201	PDMA-b-PMMA (80/20)
Çds	Çift distile su

^a : Kopolimer bileşimlerin teorik değerleri

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1	Korozyona uğramış metal yüzey.....	3
Şekil 2.2	Homojen korozyonun şematik şekilde gösterimi.....	6
Şekil 2.3	Oyuklaşma ile oluşan bir korozyon hücresi	6
Şekil 2.4	Galvanik korozyonun şematik gösterimi.....	7
Şekil 2.5	Aralık korozyonunun şematik gösterimi	8
Şekil 2.6	Filiform korozyonun şematik gösterimi.....	7
Şekil 2.7	Seçimli korozyonun şematik gösterimi.....	7
Şekil 2.8	Taneler arası korozyonun meydana geldiği bölge.....	8
Şekil 2.9	Erozyonlu korozyonun şematik gösterimi.....	10
Şekil 2.10	Gerilmeli korozyonun şematik gösterimi	11
Şekil 2.11	Yorulmalı korozyonun şematik gösterimi	12
Şekil 2.12	Tafel ekstrapolasyonu ile korozyon hızının bulunması	18
Şekil 2.13	Potansiyel enerji-reaksiyon koordinatı değişimi	22
Şekil 2.14	Gibbs serbest enerjisi-reaksiyon koordinatı değişimi	23
Şekil 2.15	θ 'nın çözeltideki derişim (c^0) ile değişimi	25
Şekil 2.16	Bazı tersiyer amin metakrilat monomerlerin molekül yapıları.....	34
Şekil 3.1	Deney elektrotu.....	43
Şekil 4.1	AISI 304 çeliğin 10^{-3} M HCl + x M VB 361 ortamındaki elektrokimyasal eğrileri	54
Şekil 4.2	AISI 304 çeliğin 10^{-3} M HCl + x M VB 371 ortamındaki elektrokimyasal eğrileri	55

ŞEKİLLER DİZİNİ (DEVAM)

	Sayfa
Şekil 4.3	AISI 304 çeliğin 10^{-3} M HCl + x M VB 84 ortamındaki elektrokimyasal eğrileri 56
Şekil 4.4	AISI 304 çeliğin çift distile su + x M VB 501 ortamındaki elektrokimyasal eğrileri 60
Şekil 4.5	AISI 304 çeliğin çift distile su + x M VB 510 ortamındaki elektrokimyasal eğrileri 61
Şekil 4.6	AISI 304 çeliğin çift distile su + x M VB 511 ortamındaki elektrokimyasal eğrileri 62
Şekil 4.7	AISI 304 çeliğin çift distile su + x M VB 406 ortamındaki elektrokimyasal eğrileri 65
Şekil 4.8	AISI 304 çeliğin çift distile su + x M VB 201 ortamındaki elektrokimyasal eğrileri 66
Şekil 4.9	AISI 304 çeliğin çift distile su + x M VB 258 ortamındaki elektrokimyasal eğrileri 67
Şekil 4.10	AISI 304 çeliğin çift distile su + x M VB 206 ortamındaki elektrokimyasal eğrileri 72
Şekil 4.11	304 çeliğin çift distile su + x M VB 207 ortamındaki elektrokimyasal eğrileri 73
Şekil 4.12	AISI 304 çeliğin 10^{-3} M HCl + x M VB 206 ortamındaki elektrokimyasal eğrileri 75
Şekil 4.13	AISI 304 çeliğin 10^{-3} M HCl + x M VB 207 ortamındaki elektrokimyasal eğrileri 76
Şekil 4.14	AISI 304 çeliğin 10^{-3} M HCl + x M VB 406 ortamındaki elektrokimyasal eğrileri 77
Şekil 4.15	10^{-3} M HCl + xM polimer ortamlarından elde edilen Langmuir adsorpsiyon izotermeleri 82
Şekil 4.16	Çds + xM polimer ortamlarından elde edilen Langmuir adsorpsiyon izotermeleri 84

ŞEKİLLER DİZİNİ (DEVAM)

		Sayfa
Şekil 4.17	10^{-3} M HCl ve çds ortamında bir hafta bekletilen AISI 304 SS'in SEM görüntüleri.....	90
Şekil 4.18	10^{-3} M HCl çözeltisinde bir hafta bekledikten sonra AISI 304 SS'in EDX Spektrumu	91
Şekil 4.19	Çds'de bir hafta bekledikten sonra AISI 304 SS'in EDX Spektrum.....	91
Şekil 4.20	10^{-3} M HCl + 10^{-2} M polimer (VB84, VB361, VB371) ortamlarında bir hafta bekletilen AISI 304 SS'in SEM görüntüleri.	93
Şekil 4.21	10^{-3} M HCl+ 10^{-2} M VB 84 çözeltisinde bir hafta bekledikten sonra AISI 304 SS'in EDX Spektrumu	94
Şekil 4.22	10^{-3} M HCl+ 10^{-2} M VB 361 çözeltisinde bir hafta bekledikten sonra AISI 304 SS'in EDX Spektrumu	94
Şekil 4.23	10^{-3} M HCl+ 10^{-2} M VB 371 çözeltisinde bir hafta bekledikten sonra AISI 304 SS'in EDX Spektrumu	95
Şekil 4.24	Çds + 10^{-2} M polimer (VB510, VB511, VB501, VB 207) ortamlarında bir hafta bekletilen AISI 304 SS'in SEM görüntüleri.....	97
Şekil 4.25	Çds + 10^{-2} M VB 501 çözeltisinde bir hafta bekledikten sonra AISI 304 SS'in EDX Spektrumu.....	98
Şekil 4.26	Çds + 10^{-2} M VB 510 çözeltisinde bir hafta bekledikten sonra AISI 304 SS'in EDX Spektrumu.....	99
Şekil 4.27	Çds + 10^{-2} M VB 511 çözeltisinde bir hafta bekledikten sonra AISI 304 SS'in EDX Spektrumu.....	99
Şekil 4. 28	Çds + 10^{-2} M VB 207 çözeltisinde bir hafta bekledikten sonra AISI 304 SS'in EDX Spektrumu.....	100
Şekil 4.29	Çds + 10^{-2} M polimer (VB406, VB251, VB258, VB206) ortamlarında bir hafta bekletilen AISI 304 SS'in SEM görüntüleri.....	102
Şekil 4.30	Çds + 10^{-2} M VB 201 çözeltisinde bir hafta bekledikten sonra AISI 304 SS'in EDX Spektrumu.....	103
Şekil 4.31	Çds + 10^{-2} M VB 206 çözeltisinde bir hafta bekledikten sonra AISI 304 SS'in EDX Spektrumu.....	104

ŞEKİLLER DİZİNİ (DEVAM)

	Sayfa
Şekil 4.32 Çds +10 ⁻² M VB 258 çözeltisinde bir hafta bekledikten sonra AISI 304 SS'in EDX Spektrumu.....	104
Şekil 4.33 Çds +10 ⁻² M VB 406 çözeltisinde bir hafta bekledikten sonra AISI 304 SS'in EDX Spektrumu.....	105
Şekil 4.34 10 ⁻³ M HCl + 10 ⁻² M polimer (VB206, VB207, VB406) ortamlarında bir hafta bekletilen AISI 304 SS'in SEM görüntüleri.....	106
Şekil 4.35 10 ⁻³ M HCl +10 ⁻² M VB 206çözeltisinde bir hafta bekledikten sonra AISI 304 SS'in EDX Spektrumu.....	107
Şekil 4.36 10 ⁻³ M HCl +10 ⁻² M VB 2 07çözeltisinde bir hafta bekledikten sonra AISI 304 SS'in EDX Spektrumu.....	107
Şekil 4.37 10 ⁻³ M HCl +10 ⁻² M VB 406çözeltisinde bir hafta bekledikten sonra AISI 304 SS'in EDX Spektrumu.....	108
Şekil.4.38 10 ⁻³ M HCl ortamında bir hafta bekletilen AISI 304 paslanmaz çeliğin AFM yüzey görüntüleri.....	111
Şekil 4.39 10 ⁻³ M HCl +10 ⁻² M VB 84 ortamında bir hafta bekletilen AISI 304 paslanmaz çeliğin AFM yüzey görüntüleri.....	112
Şekil 4.40 Çds ortamında bir hafta bekletilen AISI 304 paslanmaz çeliğin AFM yüzey görüntüleri.....	113
Şekil 4.41 Çds +10 ⁻² M VB 207 ortamında bir hafta bekletilen AISI 304 paslanmaz çeliğin AFM yüzey görüntüleri.....	114

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1	Bölgesel korozyon..... 5
Çizelge 2.2	İnhibitörlerin sınıflandırılması ve örnekleri..... 27
Çizelge 3.1	304 çeliğinin % (wt) kimyasal bileşimi..... 43
Çizelge 4.1	Çalışmada kullanılan polimerlerin bileşimi, sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n),PDI değerleri..... 51
Çizelge 4.2	10^{-3} M HCl + x M homopolimerler (VB361, VB371, VB84) için elde edilen korozyon karakteristikleri..... 57
Çizelge 4.3	Çift distile su + x M diblok kopolimerler (VB510,VB501,VB511) için elde edilen korozyon karakteristikleri..... 63
Çizelge 4.4	Çift distile su+ x M diblok kopolimerler (VB406, VB201,VB258) için elde edilen korozyon karakteristikleri..... 68
Çizelge 4.5	Çift distile su + x M diblok kopolimerler (VB206,VB207) için elde edilen korozyon karakteristikleri..... 74
Çizelge 4.6	10^{-2} M HCl + x M diblok kopolimerler (VB206, VB207, VB406) için elde edilen korozyon karakteristikleri..... 78
Çizelge 4.7	Polimerlerin 10^{-3} M HCl ve çift distile su ortamlarında Tafel ekstrapolasyonu yöntemiyle elde edilen termodinamik adsorpsiyon parametreleri..... 87
Çizelge 4.8	ICP-OES çözelti analizleri..... 88
Çizelge 4.9	10^{-3} M HCl + 10^{-2} M polimer ortamında bir hafta bekletilen AISI 304 SS'in EDX % atom değerleri..... 96
Çizelge 4.10	Çds + 10^{-2} M polimer ortamında bir hafta bekletilen AISI 304 SS'in EDX % atom değerleri..... 100

RESİMLER DİZİNİ

	Sayfa
Resim 3.1 Deney düzeneği.....	44
Resim 3.2 SEM cihazı	46
Resim 3.3 AFM cihazı	46
Resim 3.4 Spectro Genesis Fee model indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi.....	47

1.GİRİŞ

Korozyon, metal ve alaşımların buldukları ortam ile verdikleri istenmeyen reaksiyonlar sonucu tahrip olmaları olarak tanımlanır (Perez 2004, Uhlig and Revie 2008, Kılıç 2012). Koroziif ortam işletme koşullarına bağılı olarak; atmosfer, sulu çözeltiler, ya da su içeren organiklerin ve çeşitli iyonların yer aldığı kompleks bir yapıda olabilir. Bu nedenle, korozyonun denetim altına alınabilmesi için, öncelikle ortam koşullarının iyi analiz edilmesi ve malzemenin korozyonuna neden olan süreçlerin dolayısıyla mekanizmanın iyi analiz edilmesi zorunludur. Korozyonun önlenmesi çalışmalarında, kullanılan teknikler içerisinde inhibitör kullanımı çoğu kez yalnız başına yeterli olmakla birlikte, bazı durumlarda diğer tekniklerle birlikte de uygulanmaktadır. Koruma için hangi tekniğin nasıl uygulanacağı belirlenirken korozyonun doğası, sistemin özellikleri ve çevre koşulları göz önünde bulundurulur (Erbil 1985, Üneri 1998, Cum 2012).

Korozyon kayıpları ülkelerin gayri safi milli hâsılasının yaklaşık %3,5-4,4'ü kadardır. Bu değerin korozyonla mücadelenin henüz yetersiz olduğu ülkemizde daha büyük olması beklenmektedir. Korozyon kayıplarının ancak belli bir yüzdesini (yaklaşık % 30'a kadar) önlemek mümkün olabilmektedir (Elyiğit 2011). Korozyon, sebep olduğu maddi kayıplar yanında çevreyi kirleten, kazalara neden olarak insan hayatını tehlikeye sokan bir değişimdir. Korozyon ve korozyondan korunmanın ilkelerini metal kullanan herkesin yanında öncelikle teknik elemanların bilmesi büyük önem taşımaktadır (Uhlig and Revie 2008, Kılıç 2012).

İnhibitörler, metal yüzeyinde film oluşturarak ya da metalin bulunduğu ortamda, bazı değişimlere olanak sağlayarak metalin korozyonuna engel olan kimyasallardır. Korozyona neden olan çözünmüş oksijen miktarını ve pH gibi faktörleri metal lehine değiştiren inhibitörler sanayinin hemen her alanında kullanılmaktadır.

Sentetik suda çözünür polimerler endüstriyel alanda sayısız uygulama alanına sahiptir. Örneğin kozmetik endüstrisinde şampuanlar ve sıvı makyaj malzemelerinde emülsiyonlar için süspansiyon ajanı, pigmentler içinse dispersant olarak

kullanılmaktadır (Baines 1995). Bir polimerin suda çözünebilmesi için bu polimerin -C=O, -OH, NH₂, -NHR₂, -NH₂R, -NHR₃, -CONH₂, -CH₂CH₂O-, COOH, -SO₃H gibi polar gruplara sahip olması gerekmektedir. Ayrıca bu polimerlerin sudaki yapısı üzerine pek çok etkiler söz konusu olup, son derece karmaşık ve çözünme davranışı şartlara bağlı olarak oldukça hassaslık göstermektedir (Budd 1996). Suda çözünür polimerlerin avantajları; geri dönüşüme elverişli olmaları, yüzeyler üzerine adsorbe olabilmeleri, ayrıca iyonik olmayan ya da sulu çözelti içerisinde anyonik yada katyonik karakter gösteren iyonlaşabilen gruplara sahip polielektrolit özelliklere sahip olmalarıdır.

Bu tez çalışmasında tersiyer amin metakrilat bazlı homopolimer ve diblok kopolimerlerin AISI 304 paslanmaz çelik üzerinde korozyonu önleme özellikleri 10⁻³ M HCl ve çift distile su (pH=7,6) ortamlarında elektrokimyasal yöntemlerle (Tafel ekstrapolasyonu ve elektrokimyasal impedans spektrumu) incelenmiştir. AISI 304 paslanmaz çeliğin yüzey görüntüleri 10⁻³ M HCl+10⁻² M polimer ve çift distile su + 10⁻² M polimer ortamlarında bir hafta bekletildikten sonra taramalı elektron mikroskobu (SEM), yüzeyde bulunan element analizleri EDX ile belirlenmiştir. 10⁻³ M HCl, çift distile su (pH=7,6), 10⁻³ M HCl + 10⁻² M VB 84 , çds+10⁻² M VB 207 çözeltilerinde 1 hafta bekletilen AISI 304 paslanmaz çeliğin atomik kuvvet mikroskobu (AFM) görüntüsü Parksistem AFM cihazında (Resim 3.3) 50 µm x 50 µm XY tarama hızında, 0,02 nm çözünürlükte görüntülenmiştir. Bir hafta bekleme sonrası çözeltiliye geçen element analizleri indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometre (ICP-OES) cihazında tayin edilmiştir. SEM, EDX, AFM görüntüleri inhibitörlü ortamda metal yüzeyinin daha homojen olduğunu göstermektedir. ICP-OES analizleri asidik ortamda metallerin daha çok çözüldüğünü göstermektedir. Çift distile ortamında en iyi inhibisyonu VB 207 polimeri, asidik ortamda en iyi inhibisyonu VB 84 polimeri göstermiştir.

2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

2.1 Korozyonun Tanımı ve Oluşumu

Korozyon, metallerin ve metal alaşımlarının çevresiyle verdikleri kimyasal veya elektrokimyasal reaksiyonun bir sonucudur (Marek 1987). Metaller kimyasal tepkimelere dayanıklı olmayıp normal kokular altında bile korozyona uğrayabilirler. Korozyon kavramını bu denli karmaşık ve dolayısıyla içinden çıkılmaz hale getiren sebep, metallerin minimum enerji seviyesinde kalma istekleridir. Yani tüm metaller doğada mineral olarak buldukları hale dönüşme eğilimindedirler.

Mineraller söz konusu metallerin en düşük enerji taşıyan halidir. Bu mineraller, özel metalürjik metotlarla ve enerji harcanarak metal haline getirilir. Ama bu durum geçicidir. Metallerin çoğu element halinde termodinamik olarak kararlı değildir. Uygun bir ortam bulunması halinde üzerinde taşıdığı enerjiyi geri vererek doğada bulunduğu eski haline dönmeye çalışır. Bu sebeple korozyon olayı enerji açığa çıkararak kendiliğinden yürür. Bazı soy metaller hariç teknolojik öneme sahip bütün metal ve alaşımlar korozyona uğrayabilir. Demirin paslanması, alüminyumun oksitlenmesi korozyona örnek olarak verilebilir (Üneri 1998, Erbil 2012).



Şekil 2.1 Korozyona uğramış metal yüzeyi (İnt.Kyn.1).

Bir korozyon olayının gerçekleşebilmesi için bazı koşulların bir araya gelmesi gerekir. Bunları dört maddede toplayabiliriz;

1. Anot ve katot bölgeleri olmalı
2. Anot ve katot arasında potansiyel bir fark bulunmalı
3. Anot ve katodu birleştiren elektronik iletken bir yol bulunmalı
4. Anot ve katot elektriksel iletken olan yani iyonlarına ayrılmış bulunan bir elektrolit içine daldırılmış olmalıdır (Üneri 1998).

Korozyon olayı elektriksel ara yüzey olarak adlandırılan elektrot/elektrolit ara yüzeyinde gerçekleşmektedir. Elektrokimyasal korozyon mekanizmasında, elektron alışverişi ara yüzeyde meydana gelir. Bu mekanizmanın gerçekleşebilmesi için; aralarında potansiyel fark bulunan malzemelerin aynı ortamda olması ve elektron akısının sağlanabileceği bir elektrolit olması gereklidir. Çelik bir sacın yüzeyi kalay (Sn) ile kaplandığında, kaplama tabakasının altında kalan çelik sac korozyona uğrar. Bu durumda, çelik sac anot, Sn ise katot olarak davranmaktadır. Oluşan anot-katot reaksiyonu sonucunda çelik sac korozyona uğrar. Çelik sacın yüzeyi çinko (Zn) kaplandığında ise çelik sac katot, Zn ise anot olarak davranır ve Zn kaplama tabakası korozyona uğrar. Bunun nedeni galvanik seride Zn^{2+} 'nin potansiyelinin çeliğe göre daha düşük olmasıdır.

Elektrokimyasal korozyonda elektron alışverişini gerçekleştiren bir elektrolit ve iki tane de elektrot vardır. Katot reaksiyonu bir indirgenme reaksiyonudur. Anot ise bir yükseltgenme reaksiyonudur. Sonuç olarak anodik davranış gösteren malzeme korozyona uğrarken, katodik davranış gösteren malzeme ise korunur.

2.2 Korozyonun Önemi

Korozyon, metalik malzeme kullanılan her alanda beklenen doğal bir olaydır. Sebep olduğu maddi kayıplar yanında çevreyi kirleten, insan hayatını tehlikeye sokan bir değişimdir. Korozyon olayı endüstrinin her dalında kendini gösterir. Atmosfer şartlarına açık tanklar, depolar, direkler, korkuluklar, taşıtlar, yeraltı boru hatları, betonarme demirleri, iskele ayakları, gemiler, fabrikalarda kimyasal madde doldurulan tanklar,

borular, depolar ve birçok makine parçası korozyon olayı ile karşı karşıyadır. Bütün bu yapılar korozyon sebebiyle beklenenden daha kısa sürede işletme dışı kalmakta ve büyük ekonomik kayıplar meydana gelmektedir.

Metallerin korozyona uğramaları yani kendi doğal yapılarına dönmelerinin termodinamik açıdan normal olduğu düşünülürse, yeryüzünde meydana gelen korozyonun ne kadar büyük boyutta olduğu anlaşılabilir. Korozyonun doğrudan sebep olduğu malzeme ve işçilik kaybına, korozyon sebebiyle ortaya çıkan diğer kayıpların da dahil edilmesi gerekir.

2.3 Korozyon Çeşitleri

Mühendislik açısından daha önemli olan bölgesel korozyon 3 ana başlık altında incelenir:

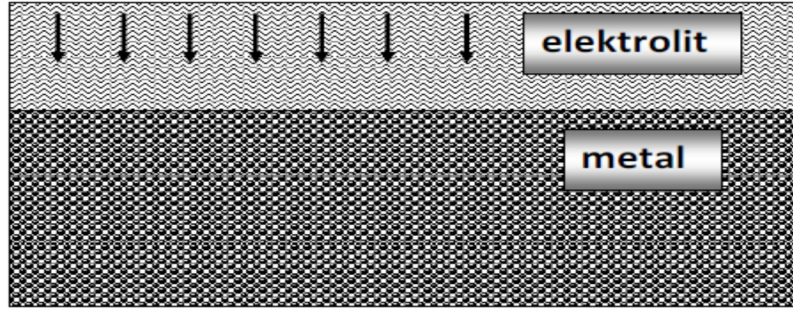
- Gözle görülebilen korozyon (makro korozyon)
- Mikroskopla görülebilen korozyon (mikro korozyon)
- Karışık korozyon (mikro + makro korozyon)

Çizelge 2.1 Bölgesel korozyon (sınıflandırılmış olarak) (Bilhan 2003)

I – Makro Korozyon	II – Mikro Korozyon	III - Makro + Mikro Korozyon
a) Galvanik korozyon	a) Taneler arası korozyon	a) Erozyonlu korozyon
b) Seçimli korozyon	b) Gerilmeli korozyon	b) Titreşimli korozyon
c) Kabuk altı korozyonu	c) Yorulmalı Korozyon	c) Hidrojen çatlaması
d) Aralık korozyonu		
e) Çukur korozyonu		
f) Filiform korozyonu		

2.3.1 Üniiform Korozyon (Homojen Korozyon)

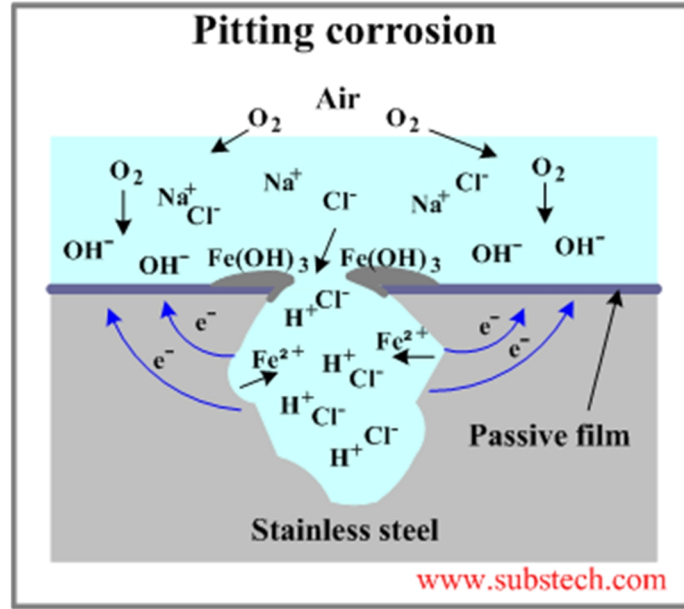
Metal yüzeylerinin her noktasında aynı hızla yürüyen korozyon çeşididir. Normal olarak korozyon olayının bu şekilde yürümesi beklenir. Üniiform korozyonu sonucu metal kalınlığı her noktada aynı derecede kalır (Küçükkara 2008).



Şekil 2.2 Homojen korozyonun şematik şekilde gösterimi (Bilhan 2003)

2.3.2 Çukur Korozyonu

Metal yüzeyinin bazı noktalarında çukur oluşturarak meydana gelen korozyon türüdür. Bu tip korozyon olayında anot ve katot bölgeleri birbirinden kesin şekilde ayrılmıştır. Anot, yüzeyin herhangi bir noktasında açılan çukurun içindeki dar bir bölge, katot ise çukurun çevresindeki çok geniş bir alandır. Korozyon sonucunda çukur gittikçe büyüyerek metalin o noktasından kısa sürede delinmesine neden olur. Bu nedenle çukur tipi korozyon çok tehlikeli bir korozyon türü olarak kabul edilir (Küçükpara 2008). Çeliğin NaCl ortamında çukur korozyonu Şekil 2.3' de verilmiştir.

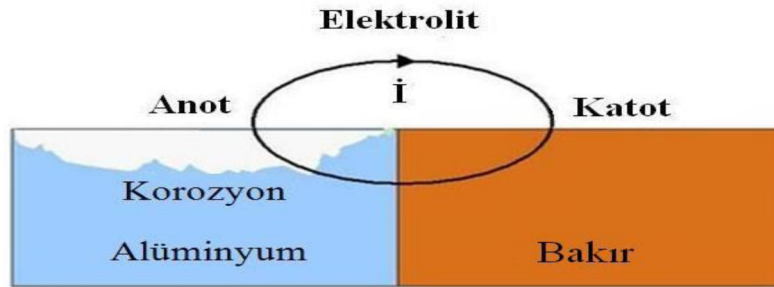


Şekil 2.3 Oyuklaşma ile oluşan bir korozyon hücresi (İnt. Kyn. 2).

Çukurun dibi bir anot görevi görürken, çukur ağzındaki yüzeyler katot görevi görmektedirler. İyonik akım elektrolitten geçerken, elektronik akım metalden geçer (Şekil 2.3) (Bilhan 2003).

2.3.3 Galvanik Korozyon

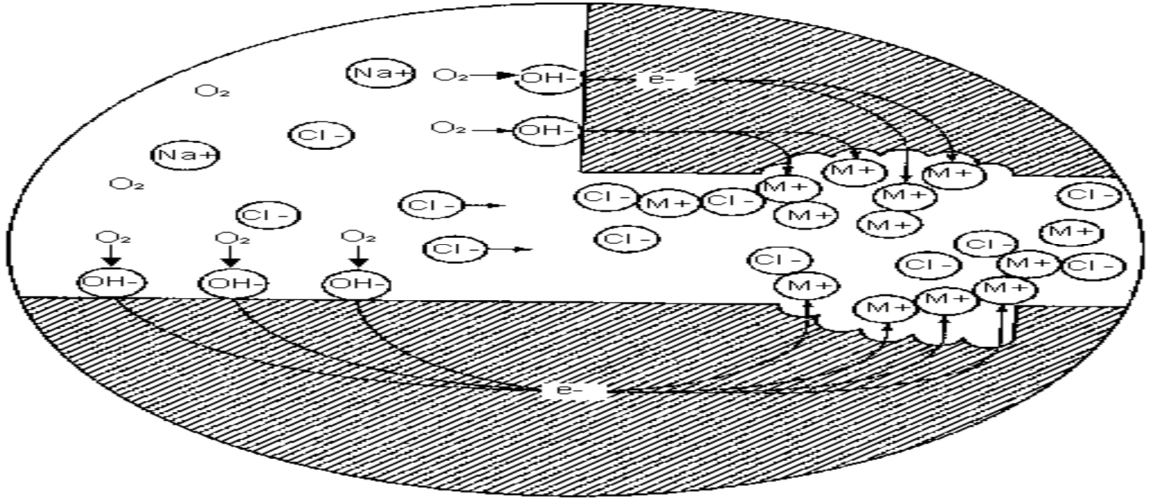
İki farklı metalin bağlantısından ileri gelen bir korozyon çeşididir. Metallerden daha soy olanı katot, daha aktif olanı ise anot olur. Böylece bir korozyon hücresi meydana gelir. Bu hücrede yalnız anot olan metal korozyona uğrar (Küçükara 2008).



Şekil 2.4 Galvanik korozyonun şematik gösterimi (Palta 2009)

2.3.4 Çatlak (Aralık) Korozyonu

Metal yüzeyinde bulunan çatlak, aralık veya cep gibi çözeltinin durgun halde kaldığı bölgelere oksijen transferi gerçekleşir. Bunun sonucu olarak bu bölgeler anot, çatlak çevresindeki metal yüzeyleri katot olur. Çatlak korozyonu yalnız metal yüzeylerinde bulunan bir çatlakta değil, metal olmayan bir malzeme ile metal yüzeyi arasında da meydana gelebilir (Üneri 1998).



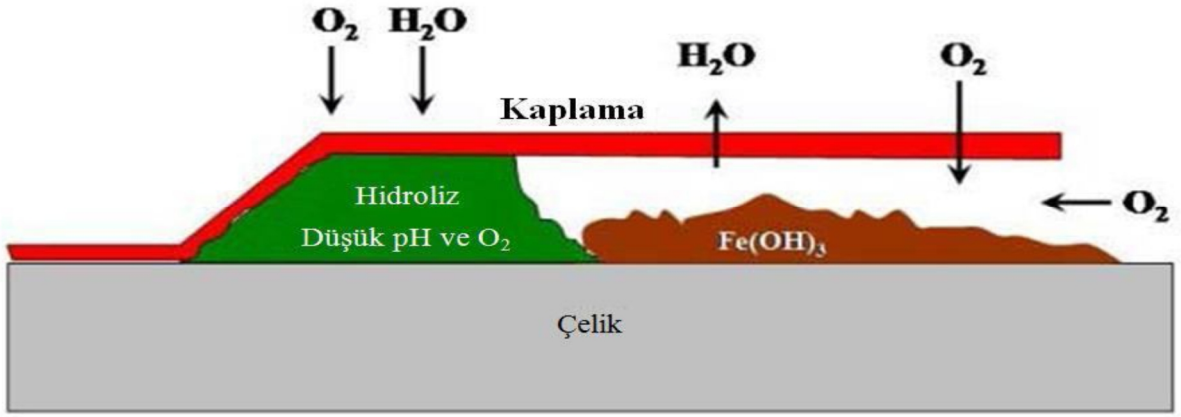
Şekil 2.5. Aralık korozyonunun şematik gösterimi (Bilhan 2003).

2.3.5 Kabuk Altı Korozyonu

Metal yüzeyinde korozyon ürünlerinin oluşturduğu veya başka bir nedenle oluşan bir kabuk (birikinti) altında meydana gelen korozyona kabuk altı korozyonu denir. Bu korozyon kabuk altının rutubetli olmasından ve yeteri kadar oksijen alamamasından kaynaklanır. Çünkü kabuk altında sıvı hareketi yoktur. Bu durum çatlak korozyonuna benzer bir ortam oluşturur. Kabuğun altı anot, kabuk çevresi ise katot olur (Küçükpara 2008).

2.3.6 Filiform Korozyonu

Metal yüzeyinde bulunan boya veya kaplama tabakası altında yürüyen bir korozyon olayıdır. Filiform korozyonu, çatlak korozyonunun bir türü olarak kabul edilebilir (Küçükpara 2008).



Şekil 2.6 Filiform korozyonun şematik gösterimi (Palta 2009)

2.3.7 Seçimli Korozyon

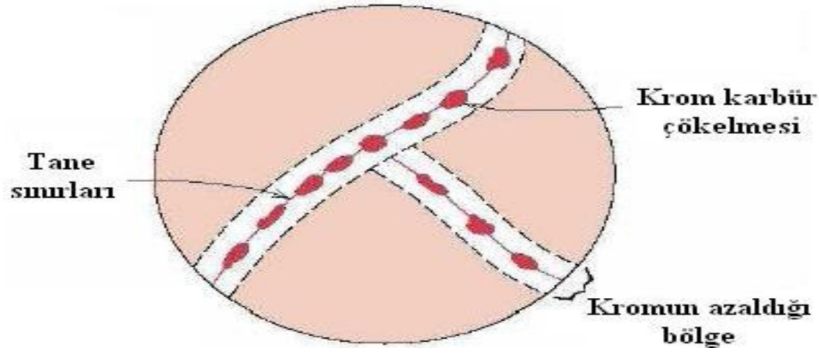
Bir alaşım içinde bulunan elementlerden birinin korozyona uğrayarak uzaklaşması sonucu oluşan korozyon olayıdır (Şekil 2.7). Bu tip korozyona en iyi örnek, pirinç alaşımı içinde bulunan çinkonun bakırdan önce korozyona uğramasıdır (Küçükpara 2008).



Şekil 2.7 Seçimli korozyonun şematik gösterimi (Palta 2009).

2.3.8 Taneler Arası Korozyon

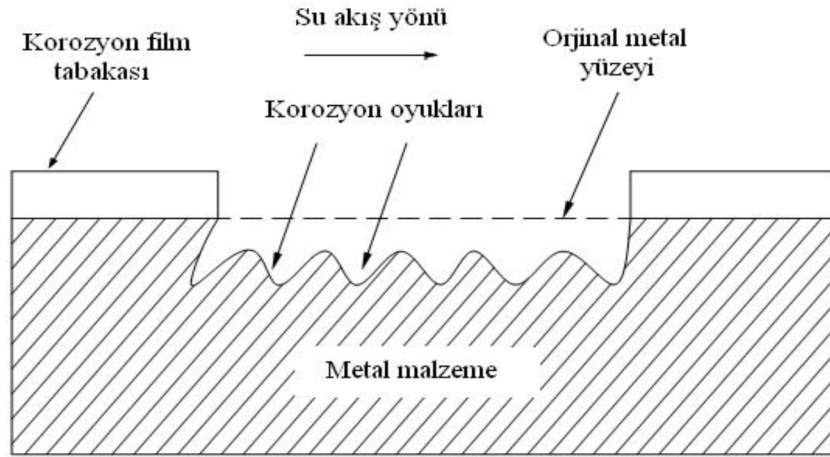
Bir metalin kristal yapısında tanelerin sınır çizgisi boyunca meydana gelen korozyona taneler arası korozyon denir. Taneler arası korozyonun en tipik örneği paslanmaz çeliklerde görülür (Şekil 2.8) (Küçükpara 2008).



Şekil 2.8 Taneler arası korozyonun meydana geldiği bölge (İnt.Kyn.3)

2.3.9 Erozyonlu Korozyon

Korozif çözeltilerin metal yüzeyinden hızla akması halinde, korozyon olayı yanında erozyon da meydana gelir (Şekil 2.9). Bu durum korozyon hızının da artmasına neden olur. Bunun nedeni, oluşan korozyon ürünlerinin akışkan tarafından sürüklenerek götürülmesidir. Erozyonlu korozyon olayı daha çok hareketli akışkanların bulunduğu ekipmanlarda, (borular, dirsekler, valfler vb.) söz konusu olabilir (Küçükara 2008).



Şekil 2.9 Erozyonlu korozyonun şematik gösterimi (Palta 2009)

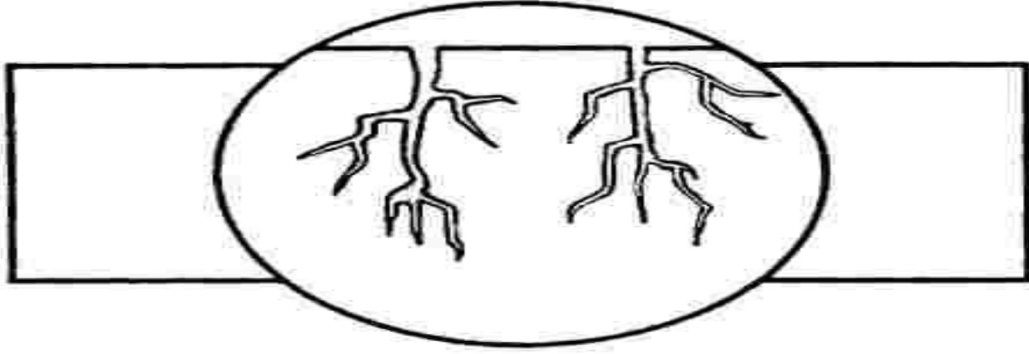
2.3.10 Aşınmalı Korozyon

Birbiri üzerinde kayan iki yüzeyin aşınması ile birlikte yürüyen korozyon olaylarına aşınmalı korozyon denir. Aşınmalı korozyon daha çok metallerin yığın halinde uzun

mesafelere taşınmaları sırasında ve gevşek bağlantı yapılmış elemanlar arasında görülür (Küçükpara 2008).

2.3.11 Gerilmeli Korozyon

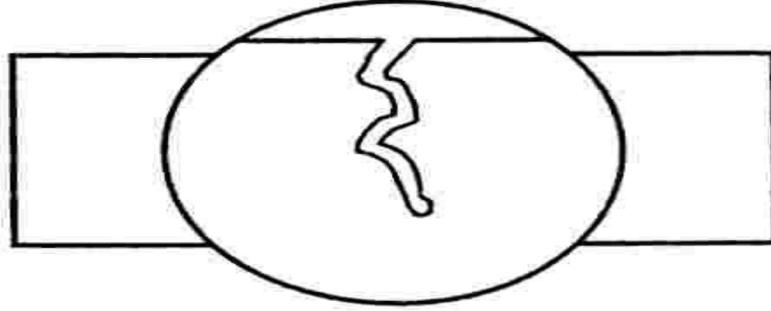
Korozif ortamda bulunan bir metal aynı zamanda statik bir gerilme altında ise, metalin çatlayarak kırılması, korozyonun başlaması için uygun bir ortam oluşur. Normal halde korozyon ürünleri metal yüzeyinde koruyucu bir kabuk oluşturduğu halde, stres altında iken kabuk oluşturmaz. Bunun sonucu olarak korozyon hızla devam ederek metalin o bölgede çatlamasına neden olur (Küçükpara 2008).



Şekil 2.10 Gerilmeli korozyonun şematik gösterimi (İnt. Kyn.4) .

2.3.12 Yorulmalı Korozyon

Periyodik olarak yükleme-boşaltma şeklinde etkiyen dinamik bir stres altında bulunan bir metal zamanla yorulur. Yorulmuş halde bulunan metal, normalden daha küçük gerilmelerin etkisiyle çatlayabilir. Yorulma ve korozyonun birlikte etkisi metalin kısa sürede çatlamasına neden olur (Küçükpara 2008).



Şekil 2.11 Yorulmalı korozyonun şematik gösterimi (İnt. Kyn.4) .

2.3.13 Kaçak Akım Korozyonu

Doğru akım ile çalışan raylı taşıt araçları, doğru akım taşıyan yüksek voltajlı elektrik hatları ve kaynak makineleri zemin içine kaçak akım yayarlar. Bu kaçak akımlar çevrede bulunan metalik yapılara girerek korozyona neden olurlar (Küçükpara 2008).

2.3.14 Mikrobiyolojik Korozyon (MIC)

MIC (mikrobiyolojik etkiden kaynaklanan korozyon veya mikrobiyolojik korozyon), mikroplar, bakteriler ve mantarlar tarafından başlatılan veya hızlandırılan korozyondur. Mikrobiyolojik korozyon, normal korozyon olaylarından farklı yapıda olmayıp, bazı mikro canlıların korozyonun reaksiyon hızını artırması şeklinde kendini gösterir (Küçükpara 2008).

2.4 Korozyon Hızı

Metal ve alaşımların korozyon dayanımları hakkında fikir edinmek için her birinin nicel olarak hesaplanan korozyon hızlarına bakılmalıdır. Korozyon hızı, metalin birim zamandaki çözünme miktarıdır. Bölgesel korozyonun olduğu bölgelerde korozyon hızı, korozyonun derinliğine ilerlemesi biçiminde verilir. Korozyon hızının en kısa sürede ölçülmesi elektrokimyasal yöntemlerle mümkün olmaktadır. Bu yöntemlerde hız, akım yoğunluğu olarak verilmektedir (Erbil 1985). Elektrokimyasal olarak yürüyen korozyon olayı metal yüzeyinde veya metal/çözelti ara yüzeyinde yürür. Korozyon sırasındaki

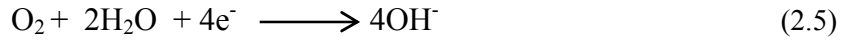
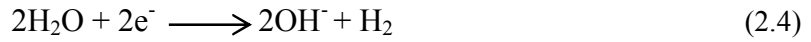
anodik ve katodik tepkimeler, tepkimenin olduğu yerler arasındaki serbest entalpi farkından dolayı yürür. Korozyona uğrayan metal, kısa devre yapan bir pile benzer. Korozyon hücresinde M metalinin anot tepkimesinde korozyona uğraması genel olarak şu şekilde gösterilebilir (Üneri 1998, Erbil 2012, Doruk 2014).



Asitli ortamlarda meydana gelen korozyonda, katot bölgesinde yürüten iki indirgenme reaksiyonu, H₂ gazı oluşması ve oksijenin indirgenmesidir.



Nötr ve alkali ortamlarda ise suyun ve çözülmüş oksijenin indirgenme reaksiyonlarıdır.



Ayrıca, metal iyonun indirgenmesi,



ve metal çökmesi,



Tepkimeleri de söz konusudur (Üneri 1998, Erbil 2012, Doruk 2014).

2.5 Korozyon Hızını Belirleme Yöntemleri

Metalin birim zamandaki çözünme hızına korozyon hızı denir. Korozyon hızı ölçme yöntemleri elektrokimyasal ve elektrokimyasal olmayan yöntemler olmak üzere ikiye ayrılır. Elektrokimyasal olmayan yöntemler çok zaman almalarına rağmen bu yöntemlerle saptanan etkinlikler teknikte uygulanan koşullara daha yakın olması sebebi ile daha anlamlı ve doğrudur. Ancak, bazı avantajlarından dolayı elektrokimyasal yöntemler özellikle son yıllarda oldukça yaygın olarak uygulanmaktadır.

2.5.1 Elektrokimyasal Olmayan Yöntemlerle Korozyon Hızının Belirlenmesi

2.5.1.1 Kütle Kaybının Belirlenmesi Yöntemi

Kütle azalması metalin korozif ortamda kalma süresi ve yüzey alanının büyüklüğü ile doğrudan ilişkilidir. Bu nedenle, kütle kaybına bağlı korozyon hızı, birim alan başına birim zamanda kütle azalması olarak verilir (Erbil 1985).

$$\text{Korozyon hızı} = \frac{\text{Kütle Azalması}}{\text{Metalin Yüzey Alanı} \times \text{Zaman}} \quad (2.8)$$

Kütle, yüzey ve zaman birimleri keyfi olarak seçilebilir. Ancak, en çok kullanılan uluslararası birimler kütle için gram veya miligram, yüzey alanı için m² ya da dm² ve zaman için yıl ya da gündür. Metal yüzeyinin her yanında aynı hızla çözünmenin olduğu koşullarda korozyon hızı kütle azalması olarak verilmesi anlamlı olur.

Yukarıdaki bağıntıda gösterildiği gibi, korozif bir ortama bırakılan metalin yüzey alanı ve bu ortamda kalma süresi bilinmelidir. Bunun için doğal veya laboratuvarlarda oluşturulan benzeri ortamlarda yüzey alanı iyi bilinen metal örnekleri belirli süreler bırakılarak korozyon hızı belirlenebilir. Korozyon hızı belirlenecek metal örneğin, doğal veya laboratuvarlarda oluşturulan korozif ortama bırakılmadan önce yüzey alanı

saptanır. Temizlenip duyarlı bir terazide dikkatle tartılır. Belli bir süre korozif ortamda bekletildikten sonra çıkartılıp dikkatle temizlenir, kurutulur ve yine duyarlı bir terazide tartılarak kütle azalması belirlenir. Ölçülen ağırlık azalması geçen zamana ve yüzey alanına bölünerek birim zaman ve birim alan başına ağırlık azalması hesaplanır.

Bu işlemler daha çok örnekle yapıлып, korozif ortamda farklı sürelerde bekletilen örneklerin kütle azalmalarının korozyon hızının zamanla değişimini de saptamak olanaklıdır. Metal yüzeyinin düzgün korozyonu sonucu kalınlığın giderek azalması, ya da metal yüzeyinin belirli bölgelerinde başlayıp derinliğine ilerleyen (pitting) türdeki korozyonlar için korozyon hızını kütle kaybı olarak vermek fazla anlamlı değildir. Özellikle bölgesel başlayıp derinliğine ilerleyen korozyon olaylarında kütle azalması çok önemsiz olmasına rağmen hatta bazı durumlarda önemsenmeyecek kadar az olmasına karşın metalin bir yerden delinmesi sistemi kullanılmaz hale getirebilir. Bu nedenle korozyon hızını, derinliğine ilerleme biriminde vermek daha anlamlıdır.

2.5.1.2 Delinme Hızının Belirlenmesi Yöntemi

Çukur korozyonu olan koşullarda ağırlık azalmasının az veya çok olması önemli olmamaktadır çünkü saptanmayacak kadar küçük bir ağırlık azalmasına karşın metalin bir noktada delinmesi malzemeyi kullanılmaz hale getirebilir. Bu nedenle en derin çukurun derinliklerinin zamanla değişimlerini veren basit bağıntılar mevcuttur. Bunlardan bir tanesi yılda mil olarak çukur derinliğini zamana bağlayan (Erbil 1985) ;

$$d = \frac{345 \times \Delta g}{\rho A t} \quad (\text{mpy}) \quad (2.9)$$

bağıntısıdır. Bu bağıntıda;

Δg : Ağırlık azalması (mg)

ρ : Örneğin yoğunluğu (g/cm^3)

A: Örneğin yüzey alanı (dm^2)

t: Zaman (gün)

Metal yüzeyinde oluşan çukurların yoğunluğu ve maksimum derinlikleri, ortamda bulunan etkin iyonların derişimine bağılı olduğu gibi yüzey genişliğine de bağılıdır. Korozif ortamda belirli süreler bekletilen örneklerden kesitler alarak çukur derinlikleri mikroskobik olarak ölçülebilir. Bu yolla birçok ortamda yapılan ölçmelerle türetilen bağıntılardan biri aşağıda verilmiştir.

$$d = kt^{1/3} \quad (2.10)$$

d : Maksimum oyuk derinliği

t : Zaman

k : Metal ve ortama bağılı bir sabit

Bu bağıntı yardımıyla, belirli bir süre (t_1) korozif ortamda bekletilen örnek üzerinde mikroskobik yöntemle ölçülen maksimum oyuk derinliğinden (d_1), malzemenin delinme zamanı (t_2) bulunabilir. Maksimum oyuk derinliği en çok metalin kalınlığı (d_2) kadar olacaktır.

$$t_2 = t_1 (d_2/ d_1)^3 \quad (2.11)$$

Çukur korozyonu olan koşullarda, kesitlerin mikroskopla incelenmesi ve çukur derinliklerinin zamana bağılı olarak izlenmesi, sonuçlar belli bağıntılara uymasa bile en güvenli yoldur (Erbil 1985).

2.5.1.3 Direnç Ölçerek Korozyon Hızlarının Belirlenmesi

Korozif ortamda, metalin aşınması ile bağlantılı olarak kalınlığındaki azalma direncinin de değişmesine neden olmaktadır. Dıştan ölçülen direnç değişmesi ile incelmanın miktarına, dolayısıyla zamana bağılı olarak korozyon hızını belirlemek olanaklı olmaktadır. Geniş bir yüzey için yapılacak bu işlem daha çok genel

korozyonun hızını vermektedir. Delinme noktalarının tespit edilmesi halinde, aynı yolla delinme hızı da belirlenebilmektedir (Erbil 1985).

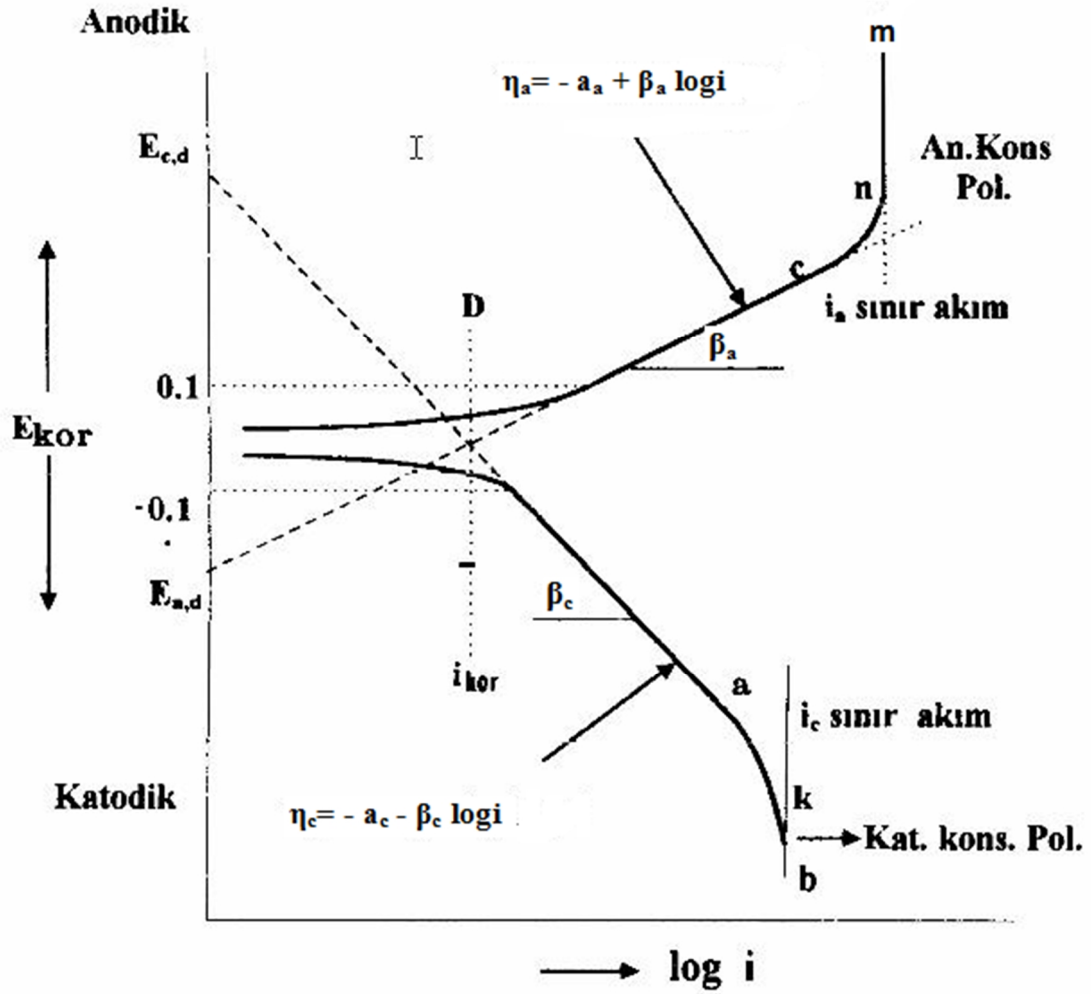
2.5.2 Elektrokimyasal Yöntem Kullanılarak Korozyon Hızının Belirlenmesi

Elektrokimyasal yoldan korozyon hızının belirlenmesi, korozyona uğrayan metal üzerindeki anot ve katot yüzeyleri arasındaki akımın ölçülmesidir. Gerçek korozyon olaylarına anot ve katot yüzeyleri birbirinden ayıramadığından, bu iki kutup arasından geçen ve korozyon hızı olarak adlandırılan akımın dolaylı yoldan ölçülmesi gerekir. Dolaylı yoldan korozyon hızı ölçülmesinin özü akım-potansiyel ölçülmesidir.

2.5.2.1 Tafel Eğrilerinin Ekstrapolasyonu Yöntemi

Korozyon potansiyelinden başlayarak anodik ve/veya katodik yönde çizilen yarı-logaritmik akım-potansiyel eğrileri, Tafel eğrileri olarak bilinir ve Tafel eğrilerinin çizgisel kısımları geriye doğru ekstrapole edildiğinde korozyon potansiyelinde kesişirler (Şekil 2.12). Teorik olarak, korozyon potansiyelinde kesiştikleri noktadaki akım korozyon akımıdır. Tafel eğrileri her zaman düzgün elde edilemediği için, Tafel eğrilerinin her ikisi de birbirini korozyon potansiyelinde kestiğine göre, düzgün elde edilebilen bir tanesinin ekstrapolasyonu da yeterlidir.

Tafel eğrilerinin ekstrapole edilecek doğrusal kısmı çok önemlidir ve bu bölgenin güvenli olması için, korozyon potansiyelinden en az 40-50 mV sonra başlamalı ve akımın en az 10 kat artmasına kadar sürmelidir (Erbil 1985). Bu yöntem yalnız bir indirgenme tepkimesi olan sistemlerde iyi sonuç vermektedir. Birden fazla indirgenme olayı olan sistemlerde bozucu etkenlerin fazlalığı nedeni ile kesin ya da düzgün bir Tafel bölgesi elde edilmemektedir (Şengil 1992). Tafel eğrilerinin ekstrapolasyonu yöntemi, aktivasyon denetimli tepkimeler için geçerlidir. Difüzyon denetimli tepkimelerde korozyon akımı katodik sınır akımı büyüklüğündedir. Metalin pasif olduğu koşullarda ise korozyon akımı pasiflik akımına eşittir. Sözü edilen son iki durumda korozyon hızının ölçülmesi için, katodik sınır akımının ya da pasiflik akımının ölçülmesi yeterlidir.



Şekil 2.12 Tafel ekstrapolasyonu ile korozyon hızının bulunması (İnt. Kyn.5)

E_{kor} : Korozyon Potansiyeli (V)

β_a : Anodik Tafel Eğimi (V/decade)

β_c : Katodik Tafel Eğimi (V/decade)

i_{kor} : Korozyon akım yoğunluğu (A/cm^2)

2.5.2.2 Polarizasyon Direnci Yöntemi

Elektrokimyasal yöntemlerle korozyon hızının belirlenmesi için Tafel eğrilerinin ekstrapolasyonu yöntemi laboratuvar koşullarında kolayca uygulanabildiği halde eğrilerin çizimi sırasında büyük akım geçeceğinden işletme koşullarında doğrudan

uygulanması sakıncalıdır. Oysa, Stern ve Geary'ye göre akım-potansiyel eğrilerinin korozyon potansiyelinden dolayı çizgiseldir. Çizgisel olan ± 10 mV'luk aralığın eğimi ile korozyon akımı arasında aşağıdaki bağıntı vardır.

$$i_{kor} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c)} \left(\frac{\Delta I}{\Delta E} \right) = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c)} \left(\frac{1}{R_p} \right) = \frac{B}{R_p} \quad (2.12)$$

Burada;

β_a : Anodik Tafel eğimi (V/decade)

β_c : Katodik Tafel eğimi (V/decade)

ΔI : Uygulanan akım farkı (A)

ΔE : Uygulanan potansiyel farkı (V)

i_{kor} : Korozyon akım yoğunluğu (A/cm²)

Çalışılan çok küçük potansiyel aralığında geçen akım çok küçüktür ve çözelti içindeki direnç polarizasyonu, $E_\Omega = IR$ ihmal edilebilir. Bu denklemlerle korozyon hızını hesaplamak için, ayrı ayrı anodik ve katodik Tafel eğrilerinden β_a ve β_c belirlenir. Aynı bir metal ve ortam için bu sabitler değişmeyeceği için hepsi bir başka sabit, B, halinde gösterilebilir.

Deneysel olarak polarizasyon direnci ($\Delta E / \Delta i$) ya da tersi ($\Delta i / \Delta E$) belirlenerek korozyon akımı (2.12) bağıntısından hesaplanır. Uygulanan gerilimin en küçük olduğu ve bu nedenle yüzey olaylarının en az etkilendiği polarizasyon direnci yöntemi uygulanabilir niteliktedir.

2.5.2.3 Alternatif Akım (A.C.) İmpedansı Yöntemi

Elektrokimyasal bir yöntem olan A.C. yöntemi ile metal yüzeyine uygulanan küçük genlikli alternatif akım yüzey yapısını fazla değiştirmeyeceğinden daha doğru sonuç vermektedir. Ayrıca yüksek dirençli ortamlarda da ölçme yapılabilmesi, diğer yöntemlere göre bir üstünlük sağlamaktadır. Yöntemin özü, metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan çift tabakanın uygulanan alternatif akım impedansının ölçülmesine

dayanmaktadır. Elektrot yüzeyine değişik frekans aralığında küçük genlikli, düşük frekanslı alternatif akım belli sürelerde uygulanmaktadır. A.C. impedans tekniği ile ölçülen polarizasyon direnci toplam dirence eşittir. A.C. tekniği ile belirlenen polarizasyon direnci, yük transfer direncine (R_t) ek olarak düfuz tabaka direncini (R_d) de içermektedir (Erbil 1987). Voltajın $V(f)$, akıma $i(t)$ oranı frekansa bağlı impedans, $Z(f)$ olarak tanımlanır. $Z(f)$ bir kompleks sayıdır. İki bileşenden oluşmaktadır. Reel impedans (Z_r veya Z') ve sanal impedans (Z_i veya Z'')

$$Z(f) = Z_r(f) + Z_i(f) \quad (2.13)$$

İmpedans modülü $|Z|$ aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$Z^2 = (Z_r)^2 + (Z_i)^2 \quad (2.14)$$

$Z_r(f)$ ve $Z_i(f)$, akımın faz açısıyla $\Phi(f)$ ifade edilirse;

$$Z_r(f) = |Z| \cos(\Phi(f)) \quad , \quad Z_i(f) = |Z| \sin(\Phi(f)) \quad (2.15)$$

Yönteminin uygulanmasında, çift tabaka kapasitesi ve metal yüzeyi ile çözeltinin iç kısmı arasındaki dirençlerden oluşan bir "elektronik eşdeğer devre" tasarlanarak polarizasyon direnci belirlenir. Basit bir korozyon sisteminde metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan elektrokimyasal çift tabakanın C kapasiteli bir kondansatöre eşdeğer olduğu varsayılır.

$$[Z_r - (R_c + R_p/2)]^2 + Z_i = (R_p/2)^2 \quad (2.16)$$

R_c : Elektrolit direnci

R_p : Polarizasyon direnci (Tangız 2003).

Denklem merkezi $(R_c + R_p/2, 0)$ ve yarıçapı $R_p/2$ olan bir çember denklemdir. Bu denklem grafiği Z_r yatay eksen ve Z_i dikey eksen üzerinde gösterilerek bir grafik çizilirse Nyquist diyagramı elde edilir. Nyquist diyagramında büyük çaplı yarım

daireler, polarizasyon direncinin sayısal olarak dairenin çapına eşit olduğunu gösterir bu durumda korozyon hızı küçük olmalıdır. Genellikle, diğer tekniklerle ölçülen korozyon hızları A.C. impedans tekniği ile ölçülen hızlardan daha yüksektir. Bir başka deyişle, reel polarizasyon direnci, A.C. impedans tekniği ile ölçülenden daha düşük olmalıdır (Tüken 2000).

Yüksek frekanslarda çift tabaka bozulur ve sadece çözelti direnci ölçülebilir. Yüksek frekanslarda çift tabakadan söz edilemeyeceği için yüksek frekans bölgesinde yarım daireden sapmanın meydana gelmesi doğaldır. Uygulanan küçük frekanslarda ise difüz tabaka etkisi daha çok artacağı için ölçüm sırasında sapmalar meydana gelir (Erbil 1987, Erbil 2012).

2.6 Adsorpsiyon

Katı veya sıvı yüzeyinde tutunma olan adsorpsiyon, fiziksel çekim kuvvetleri veya yüzeyde olan kimyasal tepkime sonucu olur. Bunlar sırası ile fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olarak adlandırılır. Fiziksel adsorpsiyonda, adsorpsiyon serbest enerjisi -20 kJmol^{-1} 'den küçük kimyasal adsorpsiyonda ise bu değer -40 kJmol^{-1} 'den büyüktür. Kimyasal adsorpsiyondaki serbest entalpi, kimyasal tepkimelerin tepkime serbest entalpileri büyüklüğündedir. Bu nedenle kimyasal adsorpsiyon çok sağlam bir tutunmayı ifade eder.

Yüzeydeki adsorpsiyon, adsorplananın çözeltideki derişimine (c^0) ve sıcaklığa bağlıdır. Bu şu şekilde ifade edilebilir.

$$C_{ads}=f(C,T) \quad (2.17)$$

Genellikle sabit sıcaklıktaki adsorplanan miktarla ilgilenilir. Bu durumda adsorpsiyon derişimi için,

$$C_{ads}=f(C)_T \quad (2.18)$$

yazılır.

Yüzeyde tutunanın derişimi ile çözeltideki derişimi arasındaki ilişkiyi veren bağıntılara adsorpsiyon izotermi denir. Bu bağıntı, çözeltiden katı fazdan geçişteki adsorpsiyon entalpisi veya adsorpsiyon serbest entalpisindeki değişimler gözönüne alınarak

çıkartılır. Adsorpsiyon denince gazlar (H₂, Cl₂, O₂, N₂) organik moleküller (örneğin alkol) asitler veya iyonlar (örneğin Cu⁺) söz konusu olabilir.

2.6.1. Adsorpsiyon İzotermi

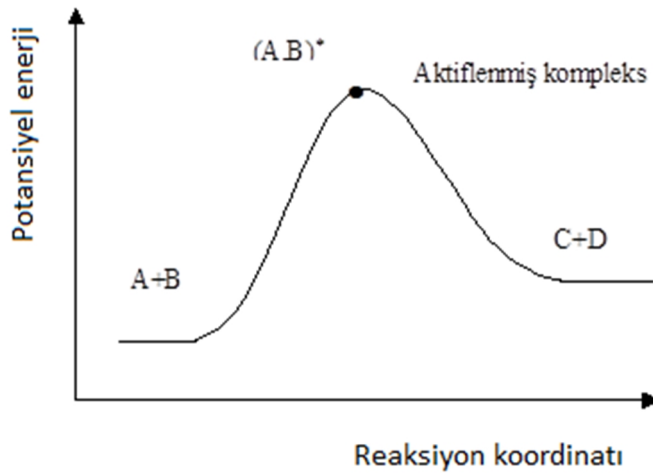
Çözelti ve yüzeydeki derişimler arasındaki en basit bağıntılar, yüzeyin monomoleküler tabakayla kaplandığı zamanki durum gözönüne alındığı zaman çıkarılır. Yüzeyin her tarafı kaplı olabilir ve bu durum komşu bölgelerin kaplı olup olmamasından bağımsızdır. Adsorplanan kısımlar, diğer boş bölgelerdeki adsorplanmaya etki etmez. Ayrıca elektrot potansiyeli de bu duruma etki etmez. Elektrot yüzeyinde desorpsiyon da kaplanma kesrinden bağımsızdır.

θ kaplanma kesri, kaplı kısmın toplam yüzeye oranıdır. Burada yapılan kabuller, adsorpsiyon serbest entalpisinin kaplanma kesrinden bağımsız olduğunu ifade eder. Yani bütün bölgelerin adsorpsiyon serbest entalpileri aynıdır. Bu durum ise, ancak kaplanma kesri çok büyük veya çok küçük olduğu zaman geçerli olur. Adsorpsiyon izotermi çıkarılmasında, aktiflenmiş kompleks teorisinden yararlanılır. Bu teoriye göre, tepkimede bir ara ürün oluşur. Örneğin;



Ara ürün (kompleks)

Bu tepkime için potansiyel enerji-reaksiyon koordinatı değişimi şu şekildedir.



Şekil 2.13 Potansiyel enerji-reaksiyon koordinatı değişimi

Arhenius eşitliğine göre, ileri reaksiyon hız sabiti

$$k_i = k_i^o e^{\frac{-\Delta G_i^o}{RT}} = k_i^o \exp\left(\frac{-\Delta G_i^o}{RT}\right) \quad (2.20)$$

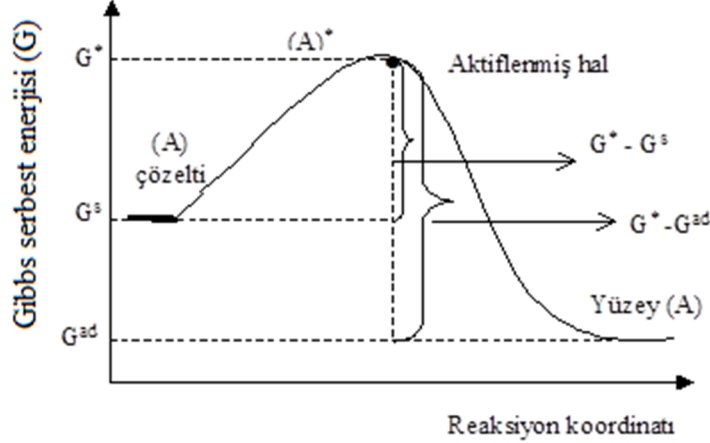
$$I_i = k_i \cdot c_A \cdot c_B = k_i^o \cdot c_A \cdot c_B \exp\left(\frac{-\Delta G_i^o}{RT}\right) \quad (2.21)$$

Adsorpsiyon da bir tepkime gibi düşünülebilir. Eğer adsorplananın çözeltideki derişimi c^o , aktiflenmiş kompleksin molar serbest entalpisi G^* ise, çözeltideki molar serbest entalpi G^s ise, adsorpsiyon hızı,

$$V_{ads} = \text{sabit} \cdot c^o \cdot (1 - \theta) \cdot \exp\left(-\frac{G^* - G^s}{RT}\right) \quad (2.22)$$

Burada θ kaplanma kesri olup, yüzeyden desorplanma hızı;

$$V_{des} = \text{sabit} \cdot \theta \cdot \exp\left(-\frac{G^* - G^{ads}}{RT}\right) \quad (2.23)$$



Şekil 2.14 Gibbs serbest enerjisi-reaksiyon koordinatı değişimi

olup, burada G^{ads} adsorplanmış halin molar serbest entalpisini ifade etmektedir.

Dengede, adsorplanma hızı, desorplanma hızına eşit olur ve,

$$V_{ads} = V_{des} \quad (2.24)$$

yazılır. Buna göre,

$$\text{sabit} \cdot c^o \cdot (1 - \theta) \cdot \exp\left(-\frac{G^* - G^s}{RT}\right) = \text{sabit} \cdot \theta \cdot \exp\left(-\frac{G^* - G^{ads}}{RT}\right) \quad (2.25)$$

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \text{sabit} \cdot c^{\circ} \cdot \exp\left(-\frac{G^{ads} - G^s}{RT}\right) \quad (2.26)$$

olur.

Burada $G^{ads} - G^s = \Delta G_{ads}$ molar adsorpsiyon serbest entalpisidir. Yukarıdaki bağıntı Langmuir adsorpsiyon izotermini ifade eder.

$$\log \frac{\theta}{1-\theta} = a \log c + b \quad (2.27)$$

Langmuir adsorpsiyon izoterminde θ kaplanma kesri çekilecek olursa,

$$\theta = \frac{kc^{\circ} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}}{RT}\right)}{1 + kc^{\circ} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}}{RT}\right)} \quad (2.28)$$

bağıntısı bulunur. Bu bağıntı Langmuir adsorpsiyon izoterminin başka bir yazılış biçimidir.

c° çok küçükse, bağıntı

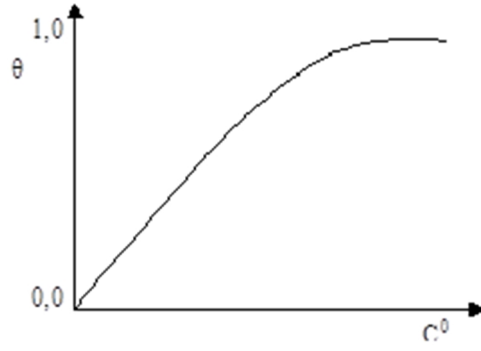
$$\theta = c^{\circ} \cdot \exp\left(-\frac{G_{ads}}{RT}\right) \quad (2.29)$$

olur ve θ kaplanma kesri çözümlerdeki derişimle (c°) orantılı olur. c° çok büyük ise, $\theta = 1$ olur. Yani yüzey tamamen kaplıdır. Orta kaplanma kesrinde, θ 'nın adsorpsiyon serbest entalpisine etkisi gözönüne alınmalıdır. Bu durumda

$$G_{ads} = G^{\circ}_{ads} - \gamma\theta \quad (2.30)$$

olur.

Burada G°_{ads} , adsorplanmanın etkilediği zamanki molar adsorpsiyon serbest entalpisini ifade etmektedir.



Şekil 2.15 θ 'nın çözeltideki derişim (c^0) ile değişimi

$G_{ads} = G^o_{ads} - \gamma\theta$ değeri alınıp bağıntılar yeniden yazılırsa, şu eşitlik bulunur

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \text{sabit} \cdot c^o \cdot \exp\left(-\frac{G^o_{ads} - \gamma\theta}{RT}\right) \quad (2.31)$$

Bu eşitlik Frumkin adsorpsiyon izotermi olarak ifade edilir.

$$ac = \frac{\theta}{1-\theta} \cdot \exp\left(-\frac{\gamma\theta}{RT}\right) \quad (2.32)$$

$\theta = 0,5$ ise $\frac{\theta}{1-\theta} = 1$ olur ve 2.31 bağıntısı şu hale gelir.

$$1 = \text{sabit} \cdot c^o \cdot \exp\left(-\frac{G^o_{ads} - \gamma\theta}{RT}\right) \quad (2.33)$$

Bu ise Temkin adsorpsiyon izotermi olarak ifade edilir ($\theta = a \log c$).

İyonlar veya büyük dipol momentli olan moleküllerin adsorplanmasında, ΔG_{ads} molar adsorpsiyon entalpisi potansiyele bağlı olup, bu etki ihmal edilemez. Bu durum gözönüne alınarak adsorpsiyon izoterm bağıntıları düzeltilir (Büyüksağiş 2003).

2.7. İnhibitörler

Korozyona karşı koruma yöntemleri; malzeme seçimi, dolayın değiştirilmesi, inhibitörler, dizayn, metal yüzeylerinin ön işlemi, kaplamalar, anodik koruma, katodik koruma olarak sıralanabilir. Tez çalışmamızda korozyonu önleme yöntemlerinden olan inhibitörleri kullandığımız için sadece inhibitörler hakkında bilgi verilmiştir.

İnhibitör az miktarda ortama eklendiğinde metalin çevresiyle reaksiyonunu kontrol altına alan, engelleyen veya azaltan kimyasal maddelerdir. Etkisi anodik, katodik veya her iki tepkimenin hızını; diğer bir deyimle korozyon hızını yavaşlatma biçimindedir. İnhibitörler; soğutma sistemleri, metal temizleme banyoları, çeşitli rafineri birimleri, petrol boru yolları, kimyasal işlemler, buhar jeneratörleri, dengeleme tankları, yağ ve gaz üretme ve depolama yerleri gibi sistemlerde etkili olarak kullanılmaktadır (Üneri 1998).

2.7.1. İnhibitörlerin sınıflandırılması

İnhibitörler, elektrot reaksiyonuna göre anodik, katodik veya karma inhibitörler olarak; yapılarına göre inorganik, organik inhibitörler veya etkiye şekillerine göre pasifleştirici, çöktürme, buhar fazı, nötürleştirici ve adsorpsiyon inhibitörleri olarak sınıflandırılırlar (Aksüt 1982). İnhibitörlerin genel sınıflandırılması ve başlıca örnekleri Çizelge 2.2’de özetlenmiştir (Önal 2000).

İnorganik inhibitörlerden anodik inhibitörler korozyon potansiyelini soyaştırırken, katodik inhibitörler daha aktif yapmaktadır. Anodik inhibitörler kendileri oksitleyici olanlar veya sudaki çözülmüş oksijenin etkisiyle metali pasifleştirebilen oksitleyici olmayan anyon tipinde olmak üzere iki türdür. Anodik inhibitörler metallerin pasif film (Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 gibi) oluşturduğu pH’lar da etkilidir ve yeterli miktarda olmadığı zaman metal pasifleşmez ve metalin daha fazla korozyonuna neden olurlar. Katyonlardan oluşan katodik inhibitörler ise katot reaksiyonu üzerinde etkilidir. Karma inhibitörler korozyon potansiyelini değiştirmeden, hem anot hem de katot reaksiyonunu yavaşlatabilirler.

Korozif tüketiciler, çözeltideki korozif maddeyi harcarlar. Bu tip inhibitörler oksijen indirgenmesinin etkin olduğu katodik reaksiyonlarda etkilidirler. Buhar fazı inhibitörleri sublimasyon ve kondenzasyon yoluyla, metallerin atmosferik korozyonunu önlemede kullanılırlar. Yağda çözünen inhibitörler ise tozlaştırılarak hidrolik yağları, motor yağları içinde dağıtırlar.

Organik inhibitörler metal yüzeyinde adsorpsiyon yoluyla etkili olduğundan, adsorpsiyon inhibitörleri olarak da adlandırılır. Yüzeyde film oluşturabilen adsorpsiyon inhibitörleri üç gruba ayrılır:

- i. Proton kabul ederek katodik bölgede adsorplananlar,
- ii. Elektron kabul ederek anodik bölgede adsorplananlar;
- iii. Karma özellik göstererek anodik ve katodik reaksiyonları etkileyenler

Çizelge 2.2 İnhibitörlerin sınıflandırılması ve örnekleri

İnhibitör tipi	Örnekler	İleri sınıflandırma
anodik	kromat, nitrit	oksitleyerek pasifleştirici
anodik	fosfat, molibdat, tungustat, silikat benzoat	oksitleyici olmayan pasifleştirici
katodik	arsenatlar	katodik zehir
katodik	karbonatlar çinko sülfat	CaCO ₃ olarak çöktürücü Zn(OH) ₂ olarak çöktürücü
çöktürme	fosfat, silikat	anodik/katodik etkileyici
korozif tüketiciler	sülfid hidrazin	katodik etkileyici
uçucu/buhar fazı	sikloheksilaminler morfolin	pasifleştirici nötralleştirici
yağda çözünen	sülfonatlar , sodyum nitrit , lityum nitrit, aminler	pasifleştirici/adsorpsiyon
film oluşturan	aminler, organik nitritler, kükürtlü bileşikler, aromatik halkalı bileşikler, asetilen türevleri, asetilenik alkoller	organik/adsorpsiyon

2.7.2. Organik inhibitörlerin etkinliği

Organik maddelerin inhibitör olarak kullanılmasında molekülün sisteme uygunluğuna, çözünürlüğüne, çözeltinin pH'ına, sınır katmanı arasındaki difüzyon hızına ve ekonomik olmasına dikkat edilmelidir.

İnhibitörler başlıca şu yollarla etkirler.

- i. Metal yüzeyinde koruyucu bir tabaka oluşturarak,
- ii. Metalle reaksiyon verip, yüzeyde adsorplanarak,
- iii. Metalle reaksiyon vermeyip, yüzeyde adsorplanarak etkirler.

Bunlardan i ve ii'yi daha ziyade inorganik inhibitörler, iii' yi ise organik inhibitörler gösterir. Organik inhibitörler genel olarak yüzeyde adsorplanarak etkirler. Adsorpsiyon aşağıdaki özelliklere bağlı olarak, değişik biçimlerde olur. Bu özellikler;

- i. Moleküllerin kimyasal yapısı,
- ii. Çözeltinin kimyasal bileşimi,
- iii. Metal yüzeyinin yapısı,
- iv. Metal-çözelti ara yüzeyindeki elektrokimyasal potansiyel

Organik inhibitörler üç ayrı tipte adsorpsiyon gösterirler. Bunlar başlıca;

- i. π bağı orbital adsorpsiyonu,
- ii. Elektrostatik adsorpsiyon,
- iii. Kimyasal adsorpsiyon

Organik inhibitörler genel olarak, bu adsorpsiyon tiplerinden ikisini birlikte gösterirler. Organik inhibitörlerin etkinliği ise başlıca dört yolla olur.

- i. Metal yüzeyinde adsorplanarak;
- ii. Metalle organo metalik kompleks oluşturarak;
- iii. Aktif maddelerin etkisini azaltarak;
- iv. Aktif maddeleri adsorplayarak

Örneğin HCl ortamında yapılan korumada, hem organo-metal kompleksi hem de adsorpsiyon söz konusudur. Organik inhibitörler genel olarak az miktarda ilavede % 99'a yakın koruma sağlarlar. İnhibitörlerin organo-metalik kompleksler yoluyla etkinliği, oluşan bu komplekslerin yapısına bağlı olarak değişir. Eğer metalle inhibitör iç orbital kompleksi oluşturuyorsa, bu koşullarda metal korozyona uğramaz. Çünkü iç orbital komplekslerinde ($nd^2 nsp^3$) enerji düşük olduğundan bunları elektrot yüzeyinde atmak çok fazla enerji gerektirir. Oysa dış orbital kompleksi oluşturuyorsa (ki bunlarda

orbitalin baş kuantum sayısı daha büyüktür) daha düşük enerjiye sahip olacağından, metal yüzeyinden atılacağından daha kolay metalin korozyonu artar.

Örneğin Al, Fe, Cr ve Fe-Cr alaşımları Cl^- ile dış orbital kompleksleri oluştururlar ve bu nedenle Cl^- ortamında kolayca korozyona uğrarlar. Buna karşılık Ti, Ta, Mo ve Zr ise Cl^- ile iç orbital kompleksleri oluşturur. Bu nedenle bu metaller Cl^- ortamında korozyona güç uğrarlar. Yine dış orbital kompleksleri polar çözücülerde kolay çözünürler. Suda polar olduğundan bunlar kolayca çözülmeye geçerler. π bağının meydana gelmesi ihtimali olan komplekslerde daha ziyade iç orbital kompleksleri oluşur. Bu nedenle π bağı içeren inhibitörler daha etkin olurlar.

2.7.2.1. Organik inhibitörlerin etkinliğine yapısının etkisi

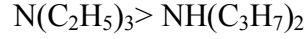
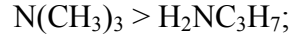
İnhibitörlerin değişik yollarla etkideği daha önce belirtildi. Bunların etkinliğine neden olan başlıca faktörler şunlardır.

- i. Organik bileşiğin hacmi,
- ii. Aromatik olup olmadığı,
- iii. Karbon zincirinin uzunluğu,
- iv. Metale bağlanma kuvveti,
- v. Fonksiyonel grupların sayısı ve bağ cinsi (π ve σ olabilir)
- vi. Organik bileşiğin ara kesit alanı
- vii. Metal yüzeyinde katı komplekslerin oluşması

Tüm bu özellikler önemlidir, bu nedenle inhibitör seçerken, bütün bu özellikler göz önüne alınmalıdır. İnhibitör iyi çözülmeli, bu yolla az miktardaki inhibitörle korozyonu önlemek olanaklı olup inhibitörlerin etkinliği molekül uzunluğu arttıkça artmaktadır. Örneğin aminlerde etkinlik sırası şöyledir.



Ara kesitin etkisi de vardır. Bu sıra şöyledir: aynı karbon sayısında etkinlik, dallanmış durumda daha fazladır. Örneğin ;



Tersiyer aminlerde etkinlik en fazla, sekonder aminlerde etkinlik biraz daha az, primer aminlerde ise en azdır.

2.7.3. İnhibitörlerin yapısı

Yukarıda organik inhibitörlerin 4 ayrı yolla etkidiklerini belirtmiştik, ancak bu güne kadar yapılan çalışmalar asıl etkinin adsorpsiyon yoluyla olduğunu ortaya koymuştur. Buna göre inhibitörler üç sınıfa ayrılırlar.

- i. Proton kabul eden inhibitörler
- ii. Elektron kabul eden inhibitörler
- iii. Karma özellik gösterenler (hem proton, hem de elektron kabul edenler)

i. Proton kabul edenler: Bu yapıdaki inhibitörlerin katodik bölgede adsorplandığı kabul edilir. Bunlar hidrojen iyonu veya proton kabul ederler ve katoda taşınırlar. Çeşitli asit çözeltileri içinde kullanılan inhibitörler bu yapıdadırlar. Örneğin anilinler, kinolinler, üreler ve alifatik aminler bu yapıdadır.

ii. Elektron kabul edenler: Bu yapıdaki inhibitörler genellikle anodik bölgede etkindirler. Bu nedenle bunlar anodik reaksiyonlara etkiyerek korozyonu azaltırlar. Anodik inhibitörlere ilaveten, pasifleştirici inhibitörler de bu yapıdadırlar. Örneğin organik peroksitler, organik tioller ve selenoller ve inorganik kromat ve nitritler bu yapıdadırlar.

iii. Karma özellik gösterenler: Bu yapıdaki inhibitörler hem proton kabul eden, hem de elektron kabul eden grupları içerir (Örneğin $-NH_2$ ve $-SH$). Bu yapıdaki inhibitörlerin başlıca özellikleri :

- i. Ayrı özellikteki grupları içerir (örneğin amin benzeniol),
- ii. Farklı özellikte gruplar içeren iki ayrı madde ile tuz oluşturur (örneğin benzen tiol ve anilin)
- iii. Asidik sistemde organik moleküllerin reaksiyon ürünleri, organik iyon oluşturular (örneğin piridin benzen bromür).

2.8. Tez Çalışmasında Kullanılan İnhibitörler

Suda çözünür polimerlerin avantajlarından biri de geri dönüşüme elverişli olmalarıdır. Bu uygulama kağıt kaplamada kullanılmaktadır. Geçmişte her ne kadar suda çözünmeyen yüzey örtücülerle kaplanan kağıdın (yumurta kartonları için kullanılan kağıtlar gibi) az bir derecede geri dönüşümü sağlanmış olsa da, suda çözünür polimerlerle kaplanan kağıtlar yüzey örtücülerden ayrılabilen ve daha yüksek derecede bir kağıt hamuruna dönüştürülebilmektedir (Lo *et al.* 1993). Suda çözünür polimerlerin bir çok uygulaması, polimerlerin çözünürlük derecesiyle saptanmaktadır. Bir polimerin su içindeki çözünme derecesi, bir polimer birçok uygulama alanında kullanılabilir diye, polimer ürünündeki oluşumun değişimiyle ayarlanabilmektedir. Suda çözünür polimerler materyal olarak kullanılabilirler. Fakat çoğu uygulamaları çözelti içerisindeki özelliklerine dayanmaktadır ki bu özellikleri, sulu bir ortamın reolojisini değiştiren ve çözüldüğü, parçacık ve yüzeylere adsorbe olabilen kabiliyetleridir.

Polimer moleküllerinin reolojik özelliklerine bakıldığında, bu maddelerin hidrodinamik hacimlerinin bir sonucu olarak viskoziteyi arttırdıkları görülmektedir. Bunun yanında viskozite, moleküller arasındaki etkileşimle de artabilmektedir (Budd 1996). Suda çözünen polimerler yüzeyler üzerine adsorbe olabilmektedirler. Çoğu ürün, bir fazı yaklaşık 1 nm ile 10 µm büyüklük aralığında dağılıma sahip olan kolloid ya da daha büyük parçacıkların dispersiyonlarıdır. Dispers haldeki bir parçacığın yüzeyi üzerine bir polimerin adsorbe olabilmesi, polimerin doğasına ve şu iki şarta bağlıdır: (1) Stabilizasyonla parçacıkların birlikteliği ve çökmesi önlenmeli (boyalarda, kozmetik ürünlerinde, deterjanlarda ve ilaçlarda vb.) ya da (2) parçacıklardaki kümeleşmenin ortamdaki daha kolay ayrılması sağlanmalıdır. Suda çözünür polimerler, iyonik olmayan ya da sulu çözelti içerisinde anyonik ya da katyonik karakter gösteren iyonlaşabilen gruplara sahip polielektrolit özelliklerine sahiptirler. Son yıllarda hidrofilik-hidrofilik ya da hidrofilik-hidrofobik suda çözünür diblok kopolimerlere akademik açıdan yoğun bir ilgi söz konusudur. Genellikle hidrofobik bileşen önemli ölçüde bir yüzey aktiflik gösterdiğinden, çoğu suda çözünür diblok kopolimer, etkili birer stabilizör, emülsiyon ve/veya dispersiyon yapıcı ajan olarak kullanılmaktadır (Baines 1995, Karabacak 2006).

İki grup altında incelenen suda çözünebilen blok kopolimerlerden birincisi, hidrofilik bloğun nötral, anyonik, katyonik veya betain yapılı olduğu hidrofilik hidrofobik blok kopolimerlerdir. Birçok çalışmada çeşitli hidrofilik komonomerler (anyonik metakrilik asit, bazik vinilpiridinler ve bunların katyonik türevleri gibi) kullanılarak hazırlanan polistiren esaslı, birçok hidrofilik-hidrofobik blok kopolimer sentezi ve sulu çözelti davranışları incelenmiştir (Xu *et al.* 1991a, 1991b, 1992; Wilhelm *et al.* 1991, Zhang *et al.* 1995, Khougaz *et al.* 1995, Astafieva *et al.* 1993, 1995; Munk *et al.* 1993, Selb and Gallot, 1981a, 1981b; Liu, *et al.* 1995, Nguyen, *et al.* 1994, Talinting *et al.* 1999). Yine benzer şekilde metakrilik monomere dayalı, 2-(dimetilamino)etil metakrilat-alkil metakrilatlar gibi, hidrofilik-hidrofobik kopolimerler, birçok araştırmacı tarafından araştırılmıştır (Baines *et al.* 1996a, 1996b, 1996c; Lowe 1997, Vamvakaki *et al.* 1999). Blok bileşimi ve tuz ilavesinin, bu kopolimerlerin çözünürlüğü üzerine etkisi incelenmiştir. Bu kopolimerlerden bazıları, stirenin alkollü ortam dispersiyon polimerizasyonunda sterik stabilizörler olarak kullanılmıştır. Genellikle hidrofilik-hidrofobik blok kopolimerlerin miselleşmesi, su ile karışabilen organik çözücüler ile su oranının yüksek olduğu karışımlarda incelenmiştir.

Su ilavesinden önce polimer, tam moleküler çözünmeyi sağlamak için, seçici olmayan bir koçözücüde çözülmelidir (Baines *et al.* 1996b, Prochazka *et al.* 1997). Çözelti sıcaklığı, polimerin bulanıklaşma noktasının ya da düşük kritik çözelti sıcaklığının (LCST) üzerine çıkarıldığında nötral yapılı suda çözünür polimerler sulu çözültiden çökerler. Örneğin, DMA, MEMA, MMA homopolimerleri oda sıcaklığında suda çözünürler ve yüksek sıcaklıklarda sulu çözültiden çökerler. Bu nedenle hidrofilik-hidrofobik blok kopolimerler, her iki bloğun solvasyonundan ötürü, oda sıcaklığında (koçözücü kullanılmaksızın) moleküler olarak çözülmelidir. Ancak bu iki bloğun bulanıklaşma noktaları çok farklı ise, çözelti sıcaklığı yükseltildiğinde, öncelikle bloklardan birinin çökmesi ile bir unimer-misel geçişi meydana gelmelidir.

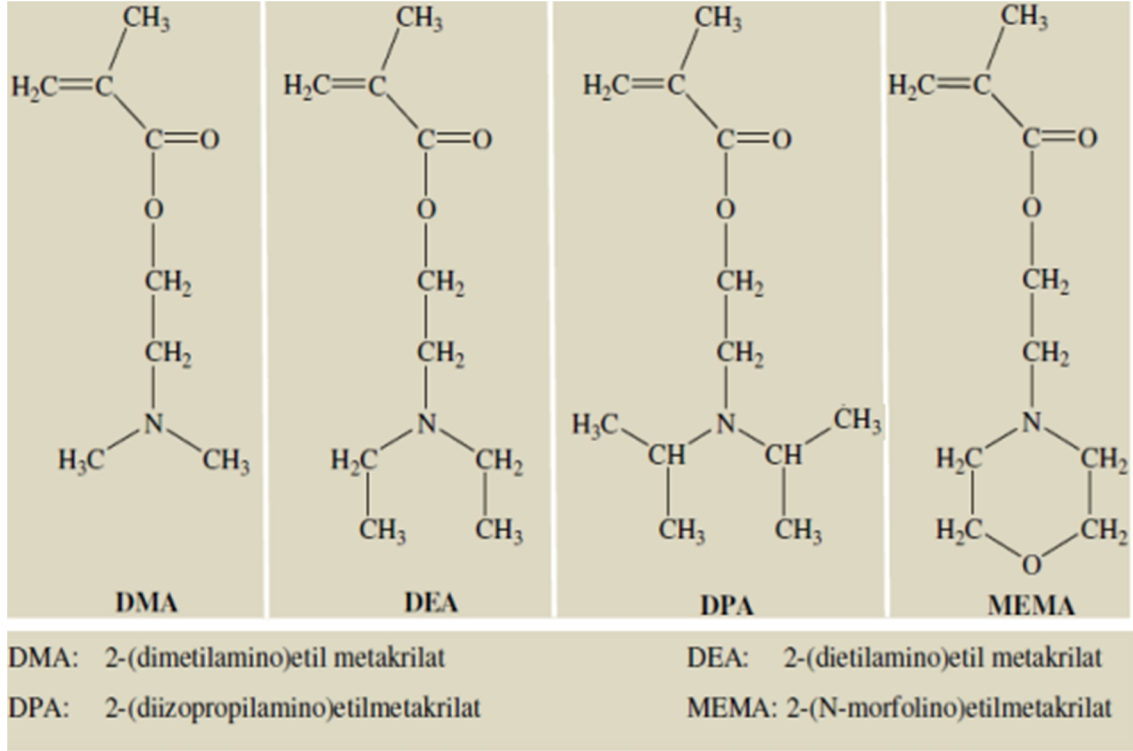
Kritik bir özellik olan çözelti pH'ı, poli(vinil piridin)ler gibi suda çözünebilen bazik polimerlerin faz ayrılmasında önemli bir etkendir (Martin *et al.* 1996). Bu tür polimerler, belli bir kritik pH'ın (pKa yakınında) altında moleküler olarak

çözünürlerken, daha yüksek pH'ta deprotonlanmadan ötürü çözünmezler. Belli bir kritik pH'ın altında unimer olarak çözünen ve daha yüksek pH'da misel oluşturmak üzere toplanan, pH'a bağlı blok kopolimerler kullanılarak, ko-çözücü kullanımı önlenir. Bu miselleşen blok kopolimerler, çözünmüş maddenin misel merkezinde yer aldığı taşıma sisteminde model olarak kullanılabilirler (Martin *et al.* 1996). Monomer türüne bağlı olarak (akrilatlar, metakrilatlar, etilenoksitler gibi) suda çözünebilir polimerler, anyonik, katyonik, serbest radikal polimerizasyonu veya grup transfer polimerizasyonu (GTP) tekniği kullanılarak sentezlenebilirler (Hoogeven *et al.* 1994, Creutz *et al.* 1997, Mays and Hadjichristidis 1988).

Polimerin çözünürlük derecesi, polimerin çözücü ile iyon-dipol, dipol-dipol, dispersiyon ve/veya hidrojen bağı etkileşimleri ile belirlenmektedir. Polimerin sudaki çözünürlüğü, özellikle polimerin sahip olduğu -OH, -COOH, -COO-M⁺, -NR₂, -NHR, -NR₃ +X⁻, -PO₃⁻², -SO₃⁻², -(CH₂CH₂O)_n gibi polar ve/veya yüklü gruplara bağlıdır.

Çözelti sıcaklığı arttırıldığında suda çözünebilir birçok nötral polimer, sulu çözeltiden çöker. Sıcaklıkla değişkenlik gösteren çözünürlük, ısıtma sonucu polar grupların dehidratasyonundan kaynaklanır. Çökmenin meydana geldiği sıcaklığa “bulanıklaşma noktası” denir (Sönmez 2007).

GTP yöntemi ile elde edilen blok kopolimerlerin komonomer oranları, molekül ağırlıkları ve molekül ağırlık dağılımları çok iyi kontrol edilebilmektedir. Asidik ortamda hidrofilik-hidrofilik davranış sergileyen, zayıf dibazik karakterde olan tersiyer amin metakrilat diblok kopolimerlerin, çözelti pH'ının, tuz konsantrasyonunun ve sıcaklığın değiştirilmesi ile koçözücü kullanılmaksızın tersinir miselleşme oluşturmaları detaylı olarak incelenmiştir (Bütün *et al.* 1997 b, 2001 b, Vamvakaki *et al.* 2001, De Paz-Banez *et al.* 2001, Bütün 2003). Bu çalışmalarda kullanılan monomerlerin formülleri Şekil 2.16'da verilmiştir.



Şekil 2.16 Bazı tersiyer amin metakrilat monomerlerin molekül yapıları.

Tersiyer amin metakrilatlara dayalı bu blok kopolimerler, oldukça yüzey aktif olup polimer bloklarından birinin çözelti şartlarına bağlı olarak (pH, tuz konsantrasyonu, sıcaklık değişimi ile) tersinir bir şekilde dehidratasyona uğraması sonucu miselleşme davranışı göstermektedirler. PDMA-PDEA, PDMA-PMEMA, PDMA-PDPA ve PDEA-PMEMA diblok kopolimerleri oda sıcaklığında suda moleküler olarak çözünür ve daha sonra bu moleküler halden, çözelti sıcaklığının artırılması ile (DMA-MEMA ve DEA-MEMA blok kopolimerleri) miselleşme gerçekleştirilebilir. Tuz ilavesi, pH veya sıcaklık artışı bloklardan birinin dehidratasyonuna neden olur ve böylece dehidrate olan blok misel çekirdeğini oluşturur.

Diğer blok ise solvate olmuş halde miselin koronasını oluşturur. Bu miselleşmelerin tümü tamamen tersinirdir. Bir başka ifade ile elektrolit ilavesi, pH veya sıcaklık artışı bloklardan birinin dehidratasyonuna neden olur ve bu dehidrate olan blok, misel çekirdeğini oluşturur.

Diğer blok ise solvate olmuş halde miselin koronasını oluşturur. Bu miselleşmenin tamamı tersinirdir. Bu blok kopolimerler, oldukça yüksek yüzey aktivitesine sahip olmaları nedeni ile literatürde yer alan diğer blok kopolimerlerden farklıdır. Özellikle PDMA-PDEA blok kopolimerlerinin misel çözeltilerinin yüzey gerilimleri, 32-33 mN m⁻¹ dolayında olup o güne kadar gözlenen en düşük değer oldukları bildirilmiştir (Bütün *et al.* 1997a, 2001a). Bu blok kopolimerlerin yüzey aktivitesi, blok kopolimerlerin yapısında bulunan tersiyer amin gruplarının doğası gereği çözelti pH'ına fazlasıyla bağımlılık göstermektedir.

Tersiyer amin grupları kuaternizasyon reaktivitesine sahip olduklarından, alkil halojenürler ile kolay reaksiyon vermektedirler (Vamvakaki *et al.* 2001). Ön blok kopolimerin 1,3-propan sülfon ile betainlenmesi (Bütün 2003), metil iyodür, benzil klorür gibi alkil halojenürlerle de kuaternerlenmesi çalışılmış; tersiyer amin grubuna bağlı alkil gruplarının sterik etkisinin, kuaternizasyon reaktivitesini belirleyen asıl faktör olduğu belirlenmiştir (Bütün *et al.* 1997b, Vamvakaki *et al.* 2001). Bu sterik etki farkından yararlanarak, PDMA bloğunun seçimli bir şekilde hem betainlenebileceği hem de alkillenebileceği ispatlanmıştır (Bütün *et al.* 1997 b, Vamvakaki *et al.* 2001, Bütün 2003). Böylelikle, ilk bloğun katyonik ya da betain yapılı (kuaternizlenmiş PDMA bloğu), ikinci bloğun ise nötral PDEA, PDPA ya da PMEMA olduğu blok kopolimerler elde edilebilmektedir. Yukarıda sözü edilen ön blok kopolimerlerdeki PDMA bloğun seçimli “kısmi” kuaternizasyonunun da gerçekleştirilmesi mümkündür (Vamvakaki *et al.* 2001).

Tüm bu türev blok kopolimerler, ön blok kopolimerlerinkine benzer tersinir miselleşme davranışı sergilemektedirler. Türev blok kopolimerlerin PDMA bloğunun yük yoğunluğunun artmış olması nedeni ile PDMA bloğu daha fazla hidrate olur ve bu hidratasyondaki artış ile blok kopolimerlerin yüzey aktivitesinde azalma görülür (pH etkisine benzer nitelikte) (Bütün *et al.* 2001 b, Vamvakaki *et al.* 2001). Bununla birlikte kuaternizasyon ve esterleşme kimyası kullanılarak yeni tipte, koronası çapraz bağlı misel nanokapsüllerinin (SCK) sentezi de gerçekleştirilmiştir (Bütün and Armes 2001). Tersiyer amin metakrilat içerikli blok kopolimerler ile onların kuaternizlenmiş ve betainlenmiş türevleri, oldukça geniş alanda ve farklı tipte yeni polimer eldesine olanak

sağlanmaktadır. Miselleşmeden önce bu yüzey aktif kopolimerler, koçözücüye ihtiyaç duyulmadan suda tamamen unimer olarak çözünürler ve tuz, sıcaklık veya pH etkisi ile hemen hemen tek tip (monodispers) ve 20-50 nm çapında (polimerin yapısına ve mol ağırlığına bağlı olarak) misel oluşturmaktadır (Bütün *et al.* 1997a, 1997b, 2001a, 2001b, Lee *et al.* 1999, Vamvakaki 2001, De Paz-Báñez *et al.* 2001, Weaver *et al.* 2002). Tersiyer amin metakrilat diblok kopolimerler (ön polimerler), komonomer oranlarına ve blok kopolimerin molekül ağırlığına (M_n) bağlı olarak, pH=6-9 arasında tersinir miselleşme göstermektedirler. Fakat yüksek pH'larda polimer çözünürlüğünü yitirip çökmektedir (Bütün *et al.* 2001 a). Seçimli olarak PDMA bloğu betainlenmiş veya kuaternizlenmiş blok kopolimerler ise pH=7-13 aralığında yine komonomer oranı ve M_n değerlerine bağlı olarak kararlı miseller vermektedirler (Bütün *et al.* 1997b, Vamvakaki *et al.* 2001). Kuaternizasyon ile bloklardaki yük artışı, miselin agregasyon sayısında azalmaya da neden olmaktadır.

Bilindiği gibi misel oluşturan blok kopolimerler (hidrofilik-hidrofobik blok kopolimerler) sıklıkla stabilizör, dispersant veya emülsiyon yapıcı olarak uygulama alanı bulmaktadırlar (Beadle *et al.* 1993, Baines *et al.* 1996a, Biggs and Vincent 1992). Misel oluşturabilen, oldukça yüksek yüzey aktivitesine sahip, tersiyer amin metakrilat ön blok kopolimerler ve bunlardan elde edilen türev kopolimerler, pH=6,5–13,0 aralığında ve yüksek sıcaklıklarda (PDMA-PMEMA) emülsiyon yapıcılar (stabilizörler) olarak kullanılabilirler. Bloklardan birinin hidrofilikliğin çözelti şartlarına bağlı olarak değiştirilebildiği, hidrofilik-hidrofilik tersiyer amin metakrilat diblok kopolimerlerin (özellikle PDMA-PDEA, PDMA-PMEMA blok kopolimerleri ile onların kuaternizlenmiş türevleri) sentezinden sonra, bu blok kopolimerlerin sulu ortamda stiren monomerinin emülsiyon polimerizasyonunda stabilizör olarak kullanılmalrı da mümkündür.

Polimer moleküllerinin varlığı surfaktant (yüzey aktif) moleküllerinin özelliklerinde değişikliğe neden olabilir. Nötral polimerler ve yüklü surfaktantlar arasında birleşmeyle ilgili farklı modeller üretilmiştir. Bu modeller üç gruba ayrılır.

- i. Polimer zincirine bireysel surfaktant monomeri eklenmesi
- ii. Polimer zincirine misel benzeri toplanma özelliği olan surfaktantların eklenmesi

iii. a ve b'nin beraber olması

Çözelti içinde polimer surfaktant birleşimi surfaktant baş grubu ve iyonik olmayan polimer dipolleri arasında yük-yük etkileşimlerinin denge kuvvetine bağlıdır. Hidrofobik etkileşim su moleküllerinden yükselir en yakın komşu molekülleri arasında dispersiyon kuvvetleri hidrofobik etkileşimi artırır. Metal yüzeyinde AS moleküllerinin adsorbe olması için farklı adsorpsiyon tipleri dikkate alınabilir.

- i. Yüklü moleküller ile yüklü metal arasında elektrostatik etkileşim
- ii. Metal ile molekül içinde paylaşılmamış elektron çiftlerinin etkileşimi
- iii. i ve ii'nin beraber olması

AS ile birlikte polimer varlığı AS nin koruma etkinliğini arttırdığını göstermektedir. Bu davranış polimer-surfaktant birleşimi nedeniyle olabilir. Kısaca daha yüksek yüzey kaplanması sonuç olarak daha yüksek korozyon inhibisyonu göstermez (Deap et al. 2009).

2.8.1. Homopolimerler

2.8.1.1 Poli[2-(diizopropilamino)etil metakrilat] (PDPA)

Monodisperse yakın olan poli[2-(diizopropilamino)etil metakrilat] (PDPA) homopolimeri (Şekil 2.16) GTP yoluyla sentezlenebilmektedir (Bütün *et al.* 1997a, 2001a). Hidrofobik PDPA homopolimeri, 20 °C'de ve nötral pH'ta, sulu çözeltide çözünmez. Fakat, asidik sulu çözeltilerde (pH= 3-4), tersiyer amin gruplarının protonlanması sonucu kolayca çözünür (Bütün *et al.* 1997b, 2001a).

2.8.1.2 Poli[2-(dimetilamino)etil metakrilat] (PDMA)

Poli[2-(dimetilamino)etil metakrilat] (PDMA) (Şekil 2.16), tersiyer amin gruplarının protonlanması nedeni ile hem nötr hem de asidik ortamda suda çözünen zayıf bir polibazdır. Bir ucu metil grubu ile kapatılmış poli(etilen oksit) (MPEO), kolaylıkla potasyum alkolat makro başlatıcısına dönüştürülebilmektedir. Bu (MPEO), yeni MPEO-DMA diblok kopolimerlerinin hazırlanmasında kullanılabilir (Vamvakaki *et al.*

1999). Bu kopolimerler ve bunların ilgili analogları, günümüzde gen terapisi uygulamalarında sentetik vektörler olarak kullanılmaktadır (Rungsardthong *et al.* 2001).

Yüksek M_n 'li PDMA'nın çözelti sıcaklığı 32 °C'nin üzerine çıkarıldığında çözünmez hale gelmektedir. Kuaternize haldeyken bulanıklaşma gözlenmez ve katyonik polimer 100 °C'ye kadar çözünür halde kalmaktadır (Bütün *et al.* 1999). Birçok araştırmacı DMA'ya dayalı iyi tanımlanmış oldukça dar dağılıma sahip kopolimerlerin sentezini açıklamışlardır. Bunlardan Hoogeveen vd. (1994), DMA ve 2,3-dihidroksipropil metakrilat (DHPM)'den oluşan diblok kopolimer serisinin sentezi ile bunların adsorpsiyon davranışlarını incelemişlerdir. Bu kopolimerler, DHPM birimleri için koruma grubu olarak kullanılarak, klasik anyonik polimerizasyon yoluyla sentezlenmişlerdir.

DMA, monomerinin direkt olarak polimerizasyonu ya da polimerizasyondan sonra DMA ünitelerinin modifikasyonu ile, kuaternize DMA'ya dayalı kopolimer sentezi gerçekleştirilebilmektedir. Yasuda vd. (1993), alkil bromür ile kuaternizlenmiş bir seri DMA monomerini, 60 °C'de sulu ortamda ve benzende polimerleştirmişlerdir.

Armes vd. (2007), GTP yoluyla PDMA-PMMA blok kopolimerlerinin bir serisini hazırlamış ve alkollü ortamda stirenin dispersiyon polimerizasyonunda sterik stabilizör olarak etkilerini incelemişlerdir (Baines *et al.* 1996a, 1996b). Bu hidrofilik-hidrofobik diblokların sulu çözelti içerisindeki çözelti davranışları statik ışın saçılması (SLS), dinamik ışın saçılması (DLS) ve analitik ultra santrifüj yardımıyla incelenmiştir (Baines *et al.* 1996c).

2.8.1.3. Poli[2-(dietilamino)etil metakrilat] (PDEA)

Poli[2-(dietilamino)etil metakrilat] (PDEA), poli[2-(diizopropilamino)etil metakrilat (PDPA) (Amalvy *et al.* 2004), poli(4-vinilpiridin), (P4VP) ve poli(2-vinilpiridin) (P2VP) (Armes *et al.* 2007, Dupin *et al.* 2006), poli(akrilik asit) (PAAc) (Philippova *et al.* 1997) mikrojelleri literatürde sıkça çalışılan pH-duyarlı sistemlerdir. Şekil 2.16' da açık formülü verilen DEA ile ilgili bir çalışma Palioura vd.. (2007) tarafından

emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Bu partiküller çözelti pH'nın ayarlanmasıyla tersinir şişme-büzülme davranışı göstermektedirler. Bu partiküllerin düşük pH'da tersiyer gruplarının protonlanmasıyla şişme, pH 7 civarında ise büzülme davranışı gösterdikleri rapor edilmiştir. Asidik bölgede hidrodinamik yarıçapta meydana gelen artış, bu partiküllerin nanoreaktör olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Bunun için şişmiş PDEA mikrojuellerinin içine öncül platin bileşikleri gömülmüş, ardından metal indirgeme ile mikrojel içinde platin (Pt) elde edilmiştir. Pt yüklü PDEA mikrojel sentezi için iki yöntem kullanılmıştır. İlk metotta H_2PtCl_6 öncül partikülleri hidrofobik PDEA mikrojel partiküllerinin bulunduğu ortama eklenmiş ardından metal indirgeme ile Pt yüklü PDEA mikrojuelleri elde edilmiştir. İkinci bir yöntem ise, asidik bölgedeki PDEA mikrojel çözeltisine H_2PtCl_6 ilave edilmiş ve bu metal tuzu $NaBH_4$ ile indirgenmiş ve çözelti pH'ı yükseltilmiştir. pH-duyarlı polimerik zincirler mikrojel oluşturmak üzere çapraz bağlandığında çevresel etkilere bağlı olan davranışları sadece iyonlaşabilen grupların yapısına, (ko)polimerlerin bileşimine veya polimer zincirinin hidrofobikliğine değil çapraz bağlanma yoğunluğundan da etkilenebilir. Bu etki özellikle biyomedikal uygulamalarda ilaç salınımı, gen transferi gibi uygulamalarda çok önemli bir faktördür; çapraz bağlanma ne kadar yüksekse geçirgenlik o kadar düşüktür.

2.8.1.4 Poli(metil metakrilat) (PMMA)

PMMA ışık geçirgenliği, sertliği ve kararlılığı nedeni ile göz içi lensler ve sert kontak lenslerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Polialkil metakrilat türevi polimerlerden en çok PMMA ile ilgili nanokompozit çalışması bulunmaktadır. PMMA'ya dayanan nanokompozit eldesinde yerinde polimerizasyonun kullanıldığı bir çok çalışma varken, eritme ve çözelti metodu ile ilgili çok az sayıda çalışma bulunmaktadır (Benlikaya 2009).

Metil metakrilatların polimerizasyonu bulk, çözelti, süspansiyon ve emülsiyon teknikleri ile başarılı bir şekilde yapılmaktadır. Bu yöntemler içinde bulk ve süspansiyon polimerizasyonu başlıca homopolimer üretiminde kullanılır. Bu yöntemlerin her biri serbest radikal kimyası kullanırlar.

Poli(metil metakrilat) emülsiyon polimerizasyonu kullanılarak hazırlanabilir. Tipik olarak monomer mikron altı boyutta (50 nm'den 100 nm'ye) polimerleşir. Polimerizasyon sıcaklığı 100 °C'nin altındadır. Bu hazırlama yönteminin önemli özellikleri ısı uzaklaştırılmasını kolaylaştırması, düşük polimerizasyon ortam viskozitesi, yüksek moleküler ağırlığa ulaşabilme, yüksek monomer dönüşüm oranıdır (Açıkalın 2006).

Metakrilik polimer kaplama birkaç endüstride başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Onların benzersiz özellikleri (hızlı ayarlanabilmesi, kimyasal dumanlara direnci, alkaliler, asitler, yüksek etkiye dayanıklı metaller ile mükemmel bağ yapma yeteneğinin olması kirlenmiş yüzeylerde yüksek toleransa sahip olması) aktif korozyon önlemede onları yararlı yapmaktadır (Srikanth *et al.* 2006). Metakrilat bazlı kopolimerler antikorozyf uygulamalar için en iyi organik kaplama malzemeleri olarak kullanılabilir (Gopi *et al.* 2011)

2.8.2. Diblok Kopolimerler

2.8.2.1. Poli[2-(dimetilamino)etil metakrilat]-b-poli[metil metakrilat] (PDMA-PMMA)

2-(dimetilamino)etil metakrilat (DMA), tekstil sektöründe, pigment dispersiyonu, hidrojel ve DNA kompleksleşmesinde sentetik vektörler gibi potansiyel uygulamalarından dolayı, hidrofilik özellikteki ilginç bir monomerdur. Kuaternize olmuş DMA monomerine dayalı katyonik kopolimerler, endüstriyel uygulamalarının yanı sıra şehirsal atık akıntılar ve kağıt yapımı endüstrisinde de yaygın olarak kullanılmaktadır. pH 8 ve üstüne çıktığında PDMA homopolimeri oldukça az ya da hiç yük yoğunluğuna sahip değildir ve bu polimerin sudaki çözünürlüğü yalnızca hidrojen bağı ile sağlanmaktadır. Bu şartlar altında nötral PDMA zincirleri sıcaklıkla tersinir çözünme davranışı sergilemektedirler ve polimerizasyon derecesine bağlı olarak bulanıklaşma noktası (cloud point) gözlenmektedir (Bütün *et al.* 1997b). PDMA-PMMA diblok kopolimeri grup transfer polimerizasyonu (GTP) mol ağırlığı ve komonomer oranı çok iyi kontrol edilerek sentezlenmiştir. Ayrıca Isaure vd. (2004) dal yapıcı ajan olarak

etilenglikol dimetakrilat kullanarak kontrollü/living polimerizasyonlar yoluyla dallı poli(metil metakrilat)'ın (PMMA) sentezini gerçekleştirmişlerdir. Su içindeki yağ emülsiyonları (oil-in-water) sistemlerinin hazırlanması için kullanılan PDMA-PMMA diblok kopolimerinde PMMA bloğu lateks yüzeyine adsorbe olurken, ortamda çözünen PDMA bloğu sterik stabilizör olarak hareket etmekte ve sonuçta iyi bir kolloidal stabilite elde edilmektedir. Burada PDMA-PMMA'nın hidrofilik karakteri çözelti pH'nın kontrolüyle sağlanmaktadır. pH 8'in yukarısında nötral haldeki DMA birimleri proton kaybetmekte ve polimerizasyon derecesine bağlı olarak 32 ile 45 °C dereceler civarında sıcaklıkla tersinir çözünme davranışı sergilemektedirler. Bu durumda zayıf bir hidrofilik özellik göstermektedirler. Protonlanmış PDMA homopolimeri yalnızca sulu çözelti içerisinde çözünebilmekteyken, nötral haldeki PDMA homopolimeri, toluen ve n heksan gibi geniş bir aralıktaki polar olmayan çözücüler içerisinde de çözünebilmektedir. Böylece, yağ-su ara yüzeyinde sterik olarak stabilizlenmiş lateks parçacıklarının adsorpsiyonunun pH'a bağlı olması beklenmektedir (Amalvy *et al.* 2003).

2.8.2.2 Poli [2-(dimetil amino) etil metakrilat]-b-poli[2-(dietil amino)etil metakrilat] (PDEA-PDMA)

Özellikle DMA ve ona yapısal olarak çok benzer olan bir monomer olan 2-(dietilamino)etil metakrilat (DEA) ile sentezlenmiş olan PDMA-PDEA diblok kopolimerleri pH'a bağlı ilginç yüzey aktivite davranışları sergilemektedir. PDEA homopolimeri nötr ve bazik pH'larda sulu ortamda çözünmeyen, fakat asidik ortamda zayıf katyonik bir polielektrolit olarak moleküler şekilde çözünebilen bir polimerdir. Bu madde baz ilavesiyle tekrar çöktürülebilmektedir (Bütün *et al.* 1998, Lee *et al.* 1999). PDMA-PDEA blok kopolimeri güçlü bir yüzey aktiflik sergilemekte ve çözelti pH'ı 7-8 civarında iken dehidrate olmuş PDEA bloğunun çekirdekte, PDMA bloğunun ise hidrate halde kabukta yer aldığı iyi tanımlanmış miselleri oluşturmaktadırlar. Bununla birlikte oda sıcaklığında pH 9'un üzerine çıktığında PDMA'nın proton kaybetmesinden dolayı hidrofilik karakterdeki azalmaya paralel olarak bu miseller çökmektedir. PDMA-PDEA diblok kopolimerlerindeki PDMA blokları, ılımlı şartlar altında alkil halojenürün (metil iyodür gibi) stokiyometrik bir miktarı kullanıldığı sürece tam ve seçimli olarak

kuaternize edilebilmektedir. Kuaternizasyon işlemi PDMA bloklarının hidrofilikliğini arttırmakta ve kuaternizlenmiş kopolimer misellerini geniş bir pH aralığında çözünür kılmaktadır (Vamvakaki *et al.* 2001).

DEA ve DPA homopolimerleri 20 °C'de nötral pH'da çözünmezlerken asidik ortamda tersiyer amin kısımları protonlandığından, katyonik polielektrolitler olarak çözünmektedirler. Ayrıca DMA monomerleri, diğer üç tersiyer amin metakrilat komonomerleri ile ayrı ayrı kopolimerleştirilmiştir. Bu diblok kopolimer 20 °C'de sulu ortamda moleküler olarak çözünebilmektedir. Polimerizasyon da pH, sıcaklık veya elektrolit konsantrasyonu gibi parametrelerin değiştirilmesiyle tersine miselleşme gözlenmiştir

3. MATERYAL VE METOT

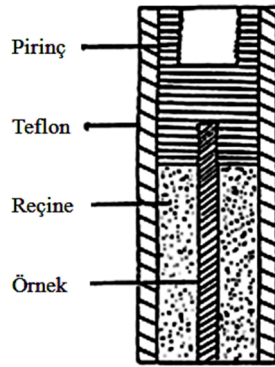
3.1 Kullanılan Elektrotlar ve Polimerler

Bu çalışmada, çalışma elektrotu olarak AISI 304 çeliği, karşılaştırma elektrotu olarak doygun kalomel elektrot (DKE) ve karşıt elektrot olarak da platin tel kullanılmıştır. Deneylede elde edilen akım-potansiyel eğrilerindeki tüm potansiyeller DKE' a karşı ölçülmüş ve sonuçlarda bu elektroda göre verilmiştir. Ayrıca inhibitör olarak kullandığımız polimerlerin tamamı Prof. Dr. Vural BÜTÜN' den temin edilmiştir. Çalışma elektrotu olarak kullanılan AISI 304 çeliğinin bileşimi Çizelge 3.1' de verilmiştir.

Çizelge 3.1. 304 çeliğinin % (wt) kimyasal bileşimi

Malzeme	Fe	Cr	C	Si	P	S	Mn	Mo	Cu	Ni	N
AISI 304	70,55	18,45	0,03	0,48	0,02	0,29	1,50	0,48	0,48	8,56	0,48

Yüzey alanı $0,19625 \text{ cm}^2$ olan silindirik çelik elektrot yalnızca taban alanında biri açıkta kalacak şekilde teflon içerisine yerleştirilerek Şekil 3.1' de gösterildiği şekilde elektrot haline getirilmiştir.



Şekil 3.1 Deney elektrotu

Doygun kalomel elektrot ve çalışma elektrotu arasındaki potansiyel düşüşünü önlemek için, DKE bir Lugin-Haber kapileri yardımıyla çalışma elektrotuna yaklaştırılmıştır. Çalışma elektrotları deneye başlamadan önce 1200 Grid' lik zımpara kâğıdı ile parlatılıp çift distile su ile yıkandıktan sonra teknik aseton ve teknik alkol de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ve 15'er

1 dakika ultrasonik banyoda yüzey temizleme işlemi uygulanmıştır. Sonra çift distile suda 30 °C ve 15 dakika yüzey temizleme işlemi uygulanmıştır. Yüzeyi temizlenen elektrot deney çözeltisine daldırılmıştır. Yaklaşık 30 dakika azot gazı geçirildikten sonra deneye başlanmıştır.

3.2 Deneylerde Kullanılan Cihazlar

Gamry Reference 600 Potansiyostat/Galvanostat ZRA ve Echem Analyst Soft Program deneysel çalışmalarda kullanılmıştır. Resim 3.1 akım-potansiyel ve elektro-kimyasal impedans eğrilerinin elde edilmesinde kullanılan deney düzeneğini göstermektedir.



Resim 3.1 Deney düzeneği

pH ölçümleri Hanna model pH metre ile gerçekleştirilmiştir. Çözeltilerin hazırlanması ve elektrotların temizlenmesi işlemlerinde Bandelin ultrasonik su banyosu kullanılmıştır. Yapılan çalışmalarda düzenli bir karıştırma sağlanması gerektiğinde ısıtıcılı manyetik karıştırıcı (Velp) kullanılmıştır.

Bütün tartım işlemleri AS220/C/2 model (RADWAG) analitik terazi de gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal çalışmalarda, stok ve tampon çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan ultra saf su, TKA Smart 2 Pure marka (Made in Germany) ultra saf su cihazından elde edildikten sonra cam malzemelerden özel olarak tasarlanmış çift distile su sisteminden geçirilerek kullanıma hazır hale getirilmiştir.

3.3 DeneYlerde Kullanılan Yöntemler

3.3.1 Tafel ekstrapolasyonu ve Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS)

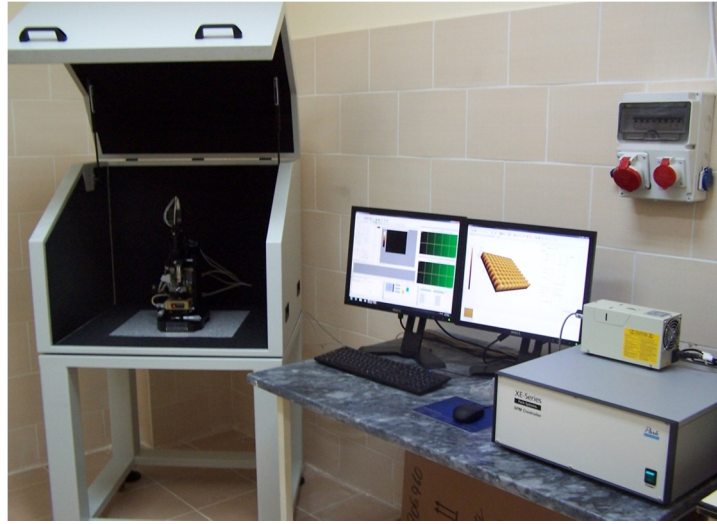
Potansiyodinamik yöntem kullanılarak çeliğın sulu ortamdaki akım potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Potansiyodinamik yöntemle akım-potansiyel eğrileri 1 mVs⁻¹ lik tarama hızında elde edilmiştir. EIS ölçümleri 1x10⁴ ile 1x10⁻¹ Hz aralığında 10 mV genlik kullanılarak, ölçülen açık devre potansiyelinde gerçekleştirilmiştir.

3.3.2 Yüzey Analizleri

AISI 304 çelikleri 1200 Grid' lik zımpara kâğıdı ile parlatılıp çift distile su ile yıkandıktan sonra teknik aseton ve teknik alkol de 30 °C ve 15'er dakika ultrasonik banyoda yüzey temizleme işlemi uygulanmıştır. Sonra çift distile suda 30 °C ve 15 dakika yüzey temizleme işlemi uygulanmıştır. Yüzeyi temizlenen elektrotlar 100 mL kapasiteli kapaklı kahverengi cam şişelere konulmuş ve üzerine 10⁻² M derişimli polimer çözeltileri 20 mL olacak şekilde eklenmiştir. Şişelerin ağzı kapatılarak 22 °C'li su banyosunda bir hafta bekletilmiştir. Bir hafta sonunda elektrotlar polimerli çözeltiden çıkarılıp yüzey analizleri yapılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğrafları Afyon Kocatepe Üniversitesi TUAM'da bulunan LEO 1430 VP marka SEM mikroskobunda çekilmiştir (Resim 3.2). EDX analizleri incelemeleri (SEM mikroskobuna bağılı Röntec EDX cihazı ve Quantax soft program) de bu örnekler üzerinde gerçekleştirilmiştir. 10⁻³ M HCl, çift distile su (pH=7,6), 10⁻³ M HCl + 10⁻² M VB 84 , çds+10⁻² M VB 207 çözeltilerinde 1 hafta bekletilen AISI 304 paslanmaz çeliğın atomik kuvvet mikroskobu (AFM) görüntüsü Parksistem AFM cihazında (Resim 3.3) 50 µm x 50 µm XY tarama hızında, 0,02 nm çözünürlükte görüntülenmiştir.



Resim 3.2 SEM cihazı



Resim 3.3 AFM cihazı

3.3.3. İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) Çözelti Analizleri

Blok polimerler en iyi inhibisyonu 10^{-2} M derişimde göstermişlerdir. Bu nedenle kullanılan blok polimerlerin 10^{-2} M derişimleri en iyi inhibisyon gösterdikleri ortamlarda (çift distile su yada HCl) hazırlanmıştır. Alt başlık 3.3.2 yüzey analizleri kısmında verilen bilgilere ek olarak, kahverengi cam şişelerde bulunan 10^{-2} M derişimli çözeltiliye geçen elementlerin analizi (Cr, Cu, Mn, Fe, Ni) Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Spectro Genesis Fee model İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresinde (Inductively Coupled

Plasma Optical Emission Spectrometry = ICP OES) (Resim 3.4) yaptırılmıştır. Analize başlamadan önce tayini yapılacak elementten hazırlanmış standart çözeltilerle cihaz kalibre edilmekte olup, daha sonra elementel analiz yapılmaktadır.



Resim 3.4 Spectro Genesis Fee model indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi

4. DENEYSEL BULGULAR ve TARTIŞMA

Tersiyer amin metakrilatlara dayalı diblok kopolimerler suda tamamen çözünebilmekte ve bu polimerler grup transfer polimerizasyonu (GTP) kimyası kullanılarak sentezlenebilmektedir (Bütün *et al.* 2001a,). Asidik ortamda hidrofilik davranış gösteren, zayıf dibazik karaktere sahip olan bu tersiyer amin metakrilat diblok kopolimerlerin, çözelti pH'nın, sıcaklığın ve tuz konsantrasyonunun değiştirilmesiyle koçözücü kullanmaksızın tersinir miselleşme davranışları ayrıntılı olarak ele alınmıştır (Bütün *et al.* 1997a, Vamvakaki *et al.* 2001, Bütün 2003). GTP yöntemi elde edilen blok kopolimerlerin komonomer oranları, molekül ağırlıkları ve molekül ağırlık dağılımları çok iyi kontrol edilebilmektedir. (Bütün *et al.* 1997b, 2001b, Vamvakaki *et al.* 2001, De Paz-Banez *et al.* 2001, Bütün 2003).

Ayrıca tersiyer amin etil dietil ve dimetil amino etil metakrilat, polietilen glikol türevi ve başka metakrilatlardan yapılan çapraz bağlı polimer membranlar pH'a duyarlı ilaç salınım cihazlarında kullanılmıştır (Anderson *et al.* 2002).

DMA-DEA kopolimerleri biyosensör, membran, ilaç dağıtım sistemleri, hücre kültürü için substrat, biyomoleküllerin izolasyonu, enzim aktivitesinin kontrolü gibi bir çok uygulamalar için artan ilgiye sahiptir. Miselleşme, sıcaklık, pH duyarlılığı gibi spesifik çözelti özellikleri gösterirler (Arslan *et al.* 2013).

Son on yıldır pH, tuz ve sıcaklık duyarlı karakterlere sahip çift hidrofilik diblok kopolimerin potansiyel uygulamaları nedeniyle önemli derecede ilgi çekmişlerdir. Bu uygulamalar şimdiye kadar ilaç taşıyıcı madde sistemleri ve gen terapisinde, değiştirilebilir amfifiller, mineralizasyon şablonları, kristal büyüme değiştiricileri, metal kolloid sistemler için indüklenmiş nanoreaktörler, tuz giderme membranları ve iki uyumlu olmayan polimerin su içinde emülsiyonlarıdır. Böyle diblok kopolimerler belli şartlar altında unimer olarak su içinde tamamen çözünebilir.

Grup transfer polimerizasyonu (GTP) ile sentezlenen PDMA-b-PDPA, PDMA-b-PMEMA, PDMA-b-PDEA diblok kopolimerler tersiyer azot gruplarının protonlanması nedeniyle asidik çözeltilerde moleküler olarak çözünmektedir.

Ancak PDEA ve PDPA bloklar (PDMA-b-PDEA ve PDMA-b-PDPA diblok kopolimerlerinde bulunan) çözelti pH'ının artışıyla hidrofobik olarak ayarlanabilir.

PDMA-b-PMEMA diblok kopolimerin PMEMA bloğu çözelti sıcaklığının artırılması veya tuz eklenmesiyle çöktürme ve elektrolit eklenmesiyle suda çözünmez forma dönüştürülebilir. Böylelikle herhangi bir organik koçözücü yokluğunda iyi tanımlanmış çekirdek kabuk (core-shell) miselleri (PDEA-çekirdek, PDPA-çekirdek ve PMEMA-çekirdek miselleri) oluştururlar.

Böyle diblok kopolimerlerin miselleri ve onların katyonik türevleri uygun elektrostatik etkileşimleri nedeniyle mika ve silika sulu çözelti ara yüzeyinde adsorplanmış bir tabaka oluşturur. PDPA homopolimeri tersiyer amin gruplarının protonlanması nedeniyle asidik çözeltilerde ($\text{pH} < 6$) katyonik polielektrolit olarak çözünür. pH değeri 6,4'ün üstüne çıkarsa PDPA homopolimeri çöker. Çünkü protonasyonun ortalama derecesi kritik değerin altına düşer ve zincirler hidrofobik olur (Bütün *et al.* 2008).

Deshpande et al. (2002) yaptıkları çalışmada fosforotiat antisense oligonükleotid (ISIS 5132) komplekslerinin karakteristikleri üzerine polimer yapının etkisini 2-(dimetilamino)etil metakrilat (DMAEMA) ve poli(etilen glikol) (PEG) esaslı iyi bilinen katyonik polimerler kullanılarak çalışmışlardır. Deneysel çalışmalar bütün polimerlerin oligonükleotid ile iyi bağlanma yeteneği olduğunu göstermiştir.

Forbes and Peppas (2013) yaptıkları çalışmada UV başlatılan polimerizasyonu veya elektron transfer, atom transfer radikal polimerizasyon (ARGET ATRP: electron transfer atom transfer radical polymerization) teknikleri kullanılarak sentezlenmiş polikasyonik nanoparçacıkların malzeme özelliklerini karşılaştırmışlardır. Nanoparçacıklar pH cevabına duyarlı 2-(diethylamino) etil metakrilat (DEAEMA) monomeri poli(etilen glikol) metil eter metakrilat (PEGMA), tersiyer butil metakrilat (tBMA) ve tetraetilen glikol dimetakrilat (TEGDMA) ile kopolimerleşme esas alınarak yapılmıştır. ARGET ATRP sonuçları polikasyonik nanoparçacıkların lineer analogları için daha dar molekül ağırlık dağılımına sahiptir. Bu yapılar ilaç taşıma sistemleri olarak kullanılabilir.

Son yıllarda polimer miseller; ileri düzey gelişmiş malzemeler için büyük ilgi çekmektedir. Genel olarak bir polimer miseli düşük moleküler ağırlıklı surfaktantlardan daha kararlılık gösterir. Bunlar ilaç salınım sistemleri (DDS), endüstriyel filmler, kozmetik, deterjan, pigmentler gibi geniş bir aralıkta kullanılmaktadır. Özellikle polimerlerin biyomedikal uygulamaları son çalışmalarda yoğun bir şekilde çalışılmıştır. Polimer miselleri (810-200 nm) tipik parçacık büyüklüğündedir. İlaçlar ile birleşmiş kanın in vivo (canlı ortam) döngüsünde uzun süre kararlı kalır (Kawauchi *et al.* 2013).

Hidrofilik kopolimerler ve onların türevlerinin sentezi ve miselleşme davranışı organik çözücüsüz, çevre ile dost prosesleri, eczacılıkta pratik uygulamalar da kullanılması, süper kritik akışkan teknolojileri aracılığıyla tarım ve kozmetik endüstrileri ve nano mühendislikte kullanılmaları nedeniyle 1990 yılından beri geniş bir şekilde çalışılmaktadır.

Tersiyer amin metakrilat bazlı suda çözünür kopolimerler uyarılara duyarlı doğaları nedeniyle çok çeşitli potansiyel uygulamalara sahiptirler ve zengin varyasyonlar sağlamaktadırlar. PDMA-PDEA blok kopolimeri pH 7'nin üzerinde çözeltilerde miselleşme formunda seçicidirler. Özellikle PDMA-PDEA blok kopolimerinin yan zincirleri üzerinde amin grupları asidik şartlar altında protonlanır, bu nedenle kopolimer iyon-dipol etkileşimi nedeniyle unimer olarak sulu çözeltilerde çözünebilir ve polielektrolit gibi davranır.

pH değerinin 7'nin üzerinde artması yan zincirlerin protonasyonu PDEA bloğunun iki etil grubunun sterik etkisi nedeniyle dehidrate ve hidrofobik olmasına neden olur. Sonuç olarak kopolimerler PDEA çekirdeği ve hidrofilik PDMA kabuklar ile miselleri oluşturur (Özcan *et al* 2013).

Bu çalışmada kullanılan polimerlerin yapıları, kodları, sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), polimer ağırlık dağılımı (polidispersity index: PDI) değerleri Çizelge 4.1' de verilmiştir. Çift distile su (Çds) ortamında en yüksek inhibisyonu VB 511 ve VB 207 polimerleri göstermiştir (Çizelge 4.3-Çizelge 4.5, Şekil 4.6, Şekil 4.11). VB207'nin mol kütlelerinin daha yüksek olması, DMA yapısına benzil klorür eklenmesi inhibisyonu arttırmıştır. VB511'de DMA'nın tekrarlayan biriminin fazla olması inhibisyonunda etkili

olmuştur. Çds'de en düşük inhibisyon VB201 ve VB258 polimerlerinde oluşmuştur (Çizelge 4.4, Şekil 4.8, Şekil 4.9). VB201 ve VB258'de PDMA-PMMA oranları çok az değişmiştir, VB201'in kütlesi daha fazladır. Kütlesi arttığı için yüzeyde olan sterik etkilerden dolayı VB201 yüzeye daha az tutunmakta ve o ölçüde korozyonu önlemektedir.

Çizelge 4.1.Çalışmada kullanılan polimerlerin bileşimi, sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), PDI değerleri

Polimer kodu	Polimer yapısı	Teorik^b (kopolimer bileşimi)	Deneysel^b (kopolimer bileşimi)	M_n^a (GPC) g/mol	PDI^a (GPC)
VB201	PDMA-b-PMMA	80/20	78/22	15300	1,07
VB258	PDMA-st-PMMA	80/20	76,5/23,5	13900	1,07
VB206	βDMA-b-PMMA	80/20	78/22	23990	1,07
VB207	BzDMA-b-PMMA	80/20	78/22	24300	1,07
VB361	PDEA	28,7	25	5400	1,11
VB371	PDPA	22,0	22	5430	1,10
VB406	PDEA-b-PDMA	25/100	23/90	17125	1,05
VB501	PDPA-b-PDMA	30/70	21/79	34000	1,11
VB510	PDPA-b-PDMA	21/79	16,5/56	12500	1,15
VB511	PDPA-b-PDMA	23/92	23/92	19300	1,12
VB84	PDMA	30	30	4760	1,13

a: GPC kullanılarak belirlenmiştir, **b:** ¹H NMR kullanılarak belirlenmiştir

Asidik ortamda en iyi inhibisyon VB84 homopolimeri göstermiştir (Çizelge 4.2). En düşük mol kütleli polimer olmasına rağmen yapısının tamamen DMA içermesi inhibisyonu arttırmıştır. Asidik ortamda en düşük inhibisyon VB206'da (Çizelge 4.6) olmuştur.

DMA'nın betain yapısında olması korozyonu önlemede etkili olmamıştır. Polimerler, kendi monomerlerinden daha güçlü adsorplanır. Polimerlerin, monomerlerden daha iyi korozyon inhibitörü olması beklenmektedir. Oligo veya polimerik malzemelerin metal yüzeyi ile

birleşmek için çoklu adsorpsiyon sitelerine sahip olmaları nedeniyle performansları gelişmiştir. Polimer iki avantaj sağlar; tek bir polimer zinciri metal yüzeyindeki birçok su molekülü ile yer değiştirebilir, bu şekilde işlem yapmak entropiyi olumlu etkiler ve birden fazla bağlanma sitelerinin varlığı polimerlerin desorpsiyon prosesini daha da yavaşlatır. Aminler ve onların türevleri iyi bilinen korozyon inhibitörleridir çoklu bağların yer değiştirmesi adsorpsiyonu ve koruma etkisini geliştirir. Aril gruplar aromatik π -bulutu sahip olduklarından dolayı alkil gruplarından daha iyi inhibitör özelliği gösterirler. Bir molekül içinde birden fazla fonksiyonel grupların birleşmesi güçlü metal yüzeyi üzerine inhibitörün kilitlemesine yardım ettiği düşünülmektedir. Katyonik polielektrolitler kapsamlı endüstriyel ve ticari uygulamalar bulmaktadır (Ali *et al.* 2001)

4.1 Elektrokimyasal Bulgular

İnhibitörlerin etkinliği metalik yüzeylerin doğasına, durumuna, kimyasal bileşime ve inhibitörün yapısına da bağlıdır. Ayrıca korozyondan metali korumak için metal yüzeyi üzerinde adsorplanmış inhibitör film oluşumunun kararlılığı molekülün bazı fizikokimyasal özelliklerine, fonksiyonel grupların ilgisine, aromatikliğine, mümkün olan sterik engellere, donörlerin elektronik yoğunluğuna, korozif ortamın tipine, inhibitör ve metal yüzeyi arasındaki etkileşimin doğasına bağlıdır. Bu etkileşim genellikle metal yüzeyi üzerinde fiziksel veya kimyasal adsorplayıcı film oluşumu ile açıklanmaktadır. İnhibitörlerin adsorpsiyonu katodik, anodik veya her iki reaksiyonları bloke edebilmesi şeklindedir. Yüklü inhibitör molekülleri ve metal yüzeyi üzerinde yüklü aktif merkezler arasında elektrostatik etkileşim fiziksel adsorpsiyona neden olur. (Allam *et al.* 2007, Obot *et al.* 2013, Solmaz *et al.* 2011, Al Sabagh *et al.* 2013).

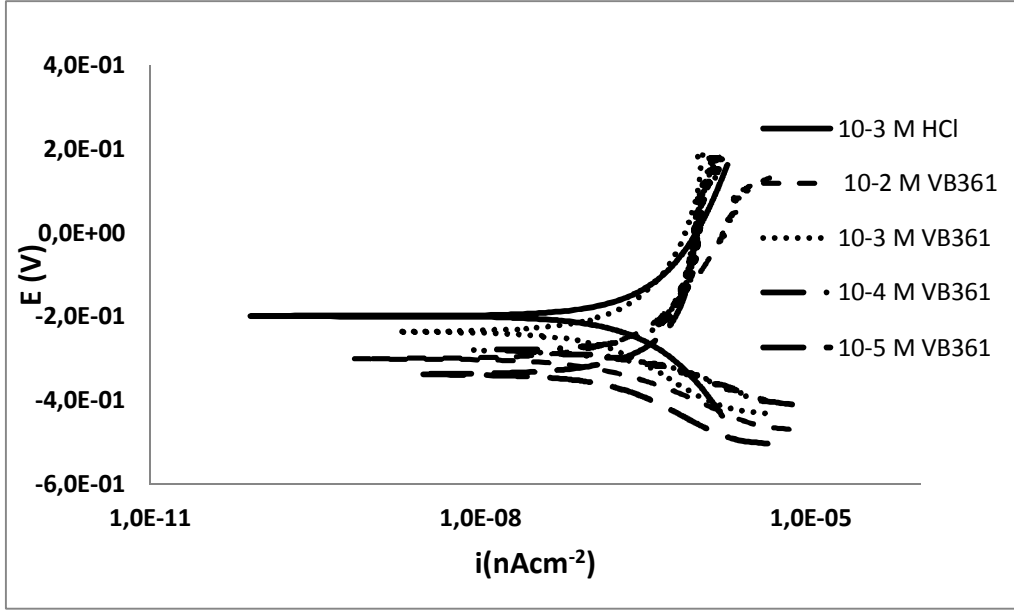
Elektrokimyasal deneysel çalışmalarda potansiyodinamik yöntem kullanılarak inhibitörlü ve inhibitörsüz çözeltilerin akım yoğunluğu-potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Bu çalışmada belirlenen korozyon karakteristikleri korozyon hızı (i_{kor}), korozyon potansiyeli (E_{kor}), anodik ve katodik Tafel eğimleri (β_a ve β_c), yüzey kaplanma kesri (θ) ve % inhibisyon değerleridir. % inhibisyon çözeltilere eklenen inhibitörün korozyonu önleme derecesidir. Diğer bir deyişle inhibitörün yüzeyi kapatarak korozyonu önlemesidir. Korozyon hızları, akım-potansiyel eğrilerinin anodik ve katodik Tafel bölgelerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu, % inhibisyon ise i_{kor} değerleri kullanılarak aşağıdaki formülden bulunmuştur.

$$\%inhibisyon = \left[1 - \frac{i_{kor} (inhibitör\ ü)}{i_{kor} (inhibitör\ s\ üz)} \right] \times 100 \quad (4.1)$$

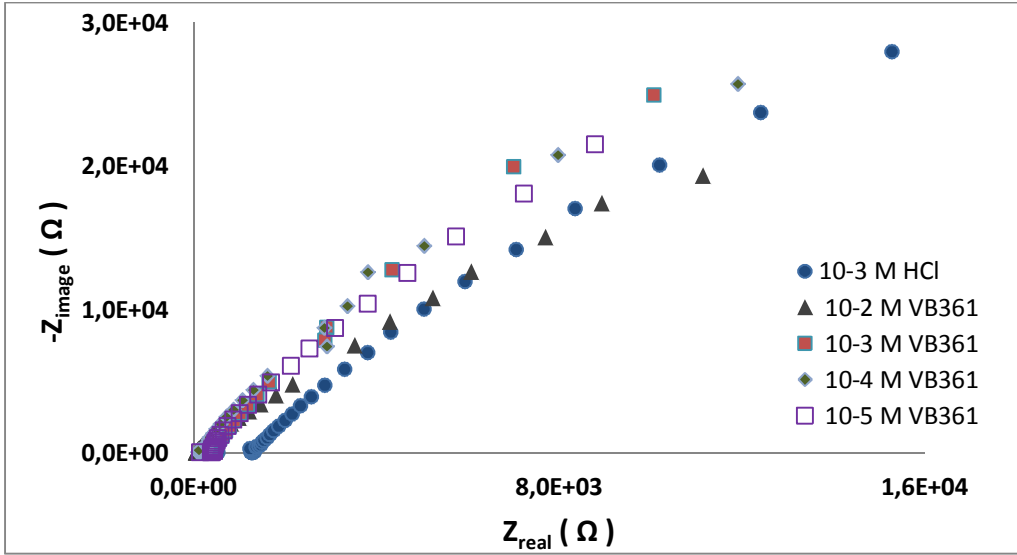
EIS ölçümleri de bu elektrotlar üzerinde yapılmıştır. 10^{-3} M HCl + x M homopolimerler (VB361, VB371, VB84) için elde edilen Tafel ve Nyquist eğrileri Şekiller 4.1, 4.2 ve 4.3’de verilmiştir.

PDMA asidik çözeltilerde protonlanabilen tersiyer amin grupları içeren suda çözünür polimerlerdir. PDMA kontrollü ilaç salınım sistemlerinde kullanılabildiği gibi pH duyarlı malzemelerin hazırlanmasında da kullanılabilir (Gao *et al.*2009, Hu *et al.*2013)

VB 361, VB371, VB84 polimerlerin derişimleri arttıkça inhibisyonları artmıştır ($+10^{-4}$ M VB84 hariç) (Şekil 4.1, Çizelge 4.2) (Srimathi *et al.* 2010, Daoud *et al.* 2014). 10^{-2} M polimer derişiminde en iyi inhibisyonu VB84 göstermektedir. İnhibitör derişimi arttıkça çelik yüzeyine adsorpsiyon artmakta sonuç olarak daha çok yüzey kaplanmaktadır. İnhibe edilmiş HCl çözeltisi içinde pozitif yüklü protonlanmış inhibitör ve negatif yüklü çelik yüzeyi (FeCl⁻) arasında fiziksel adsorpsiyon meydana gelir. Dallenma arttıkça inhibisyon etkisi azalmaktadır. Bunu -N’a bağlı gruplarda görebiliriz. Sterik etki nedeniyle metal yüzeyinde adsorplanma az olmaktadır. Adsorpsiyon Gibss enerjilerine gözetildiğinde (Çizelge 4.7). VB 84 ün Gibss enerjisi en büyük ve inhibisyonu da en yüksektir.

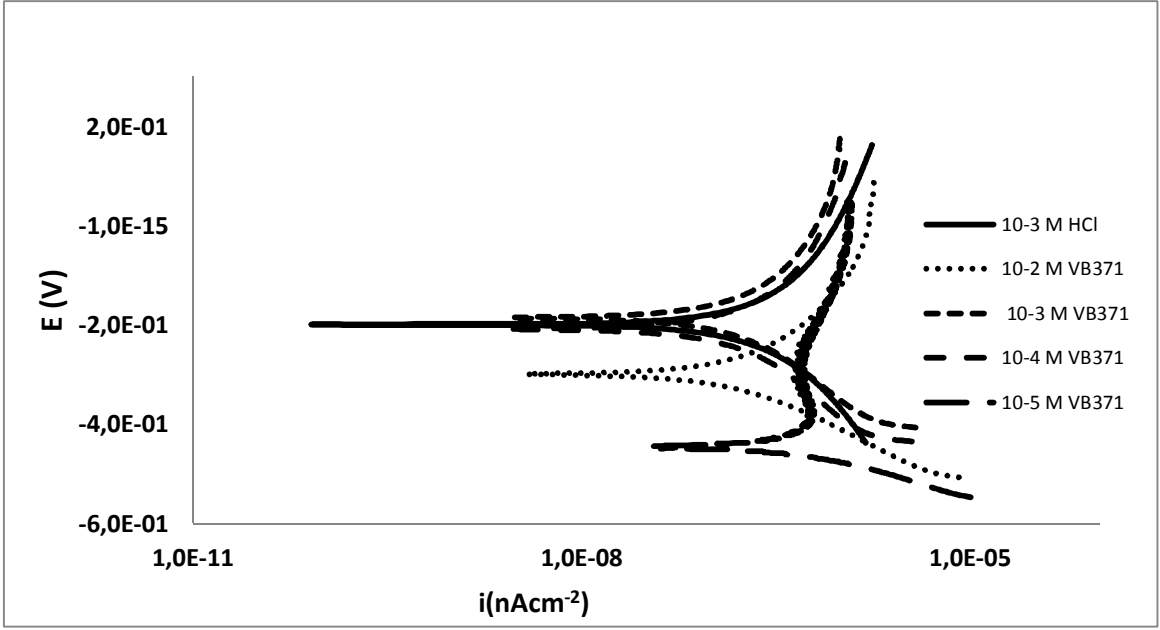


a) Tafel eğrileri

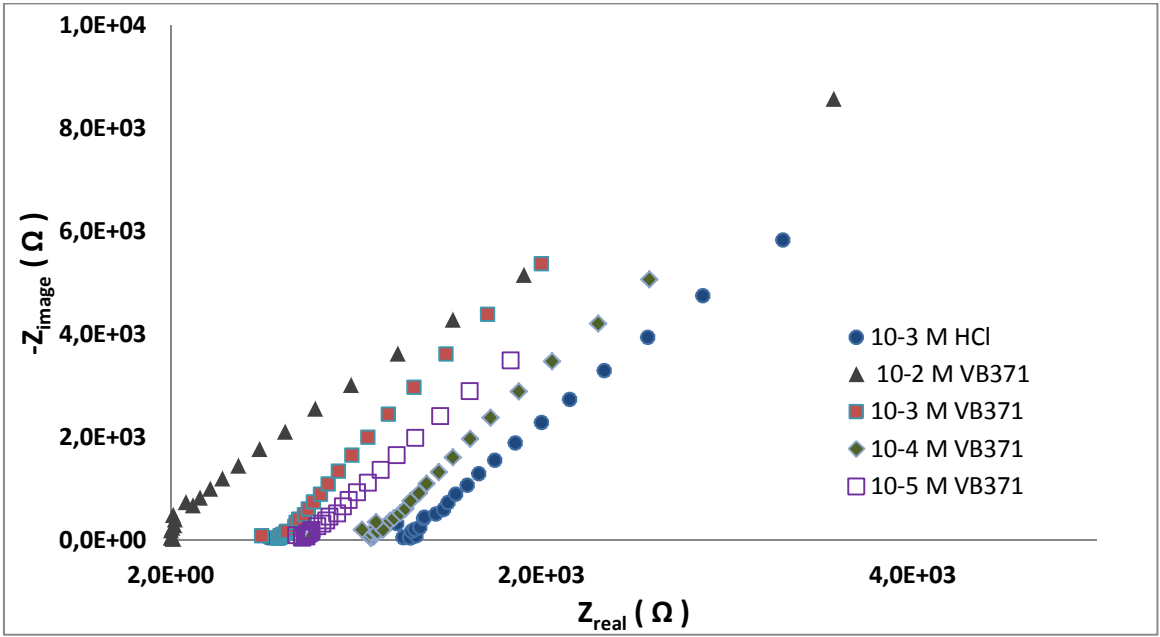


b) Nyquist eğrileri

Şekil 4.1 AISI 304 çeliğin 10^{-3} M HCl + x M VB 361 ortamındaki elektrokimyasal eğrileri

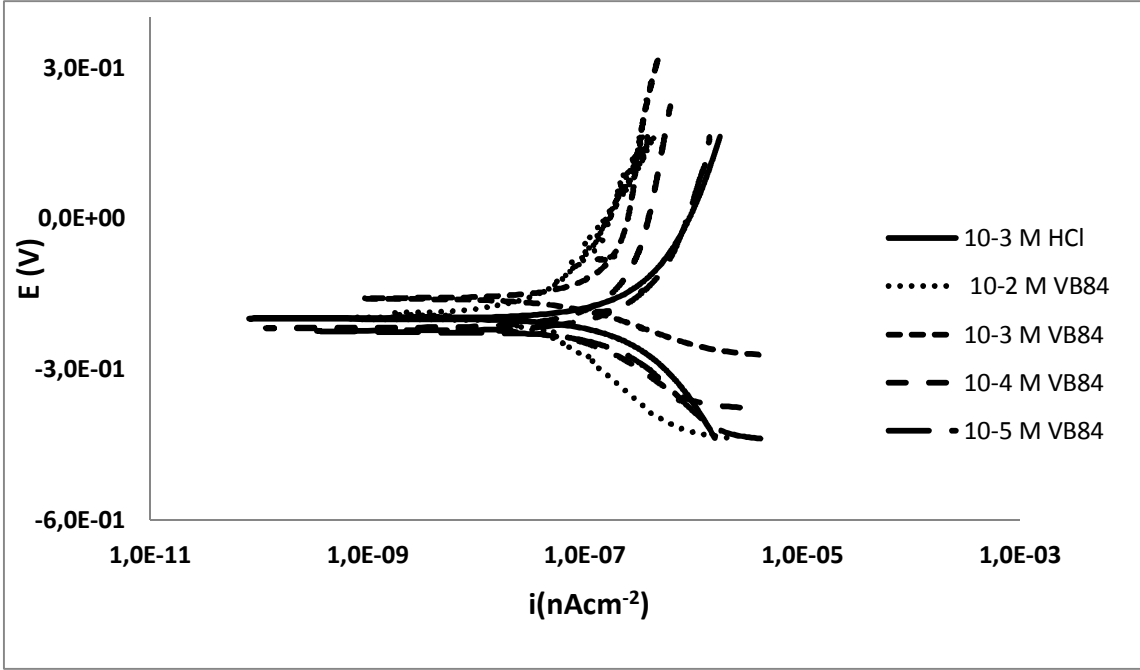


a) Tafel eğrileri

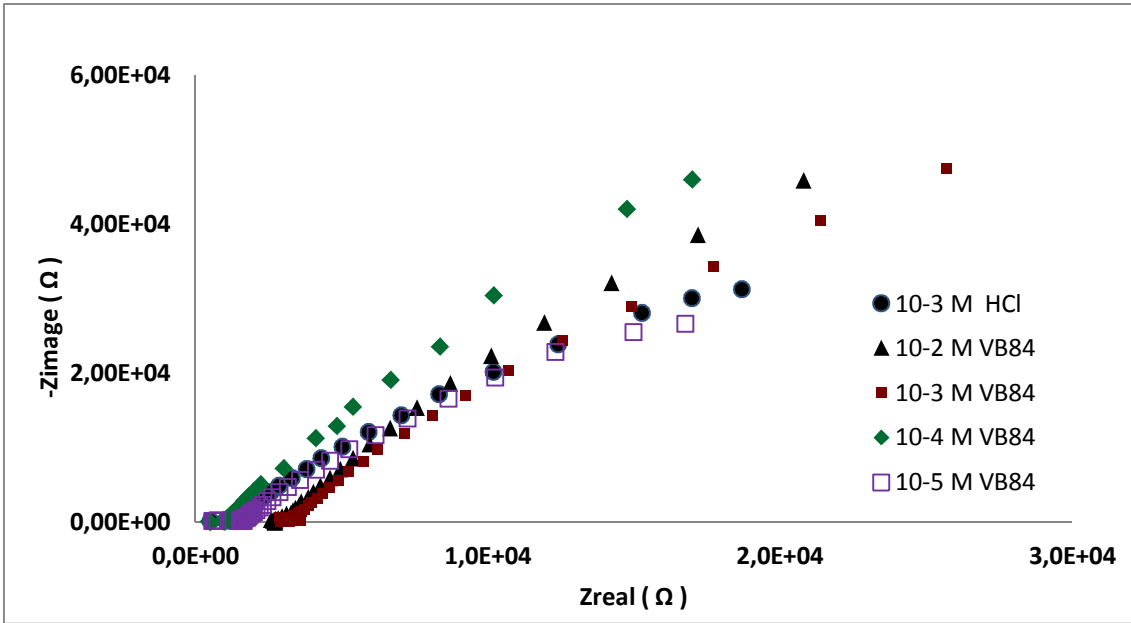


b) Nyquist eğrileri

Şekil 4.2 AISI 304 çeliğin 10^{-3} M HCl + x M VB 371 ortamındaki elektrokimyasal eğrileri



a) Tafel eğrileri



b) Nyquist eğrileri

Şekil 4.3 AISI 304 çeliğin 10⁻³ M HCl + x M VB 84 ortamındaki elektrokimyasal eğrileri

10⁻³ M HCl + x M homopolimerler (VB361, VB371, VB84) için elde edilen korozyon karakteristikleri Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. 10^{-3} M HCl + x M homopolimerler (VB361, VB371, VB84) için elde edilen korozyon karakteristikleri

		β_a	$-\beta_c$	i_{kor}	E_{kor}	Korozyon	θ	%inh.
		(mV/ decade)	(mV/ decade)	(nAcm ⁻²)	(mV)	hızı x10 ³ (mpy)		
Asidik HCl		708	19	3541	-220	1600	---	---
VB371	10⁻⁵ M	10 ¹⁸	79	3251	-446	1463	0,08	8
	10⁻⁴ M	717	535	2746	-208	1234	0,22	22
	10⁻³ M	614	379	2099	-186	943	0,41	41
	10⁻² M	184	138	836	-299	376	0,76	76
VB361	10⁻⁵ M	343	287	2726	-238	1226	0,23	23
	10⁻⁴ M	422	275	1977	-296	889	0,44	44
	10⁻³ M	400	298	1330	-237	597	0,62	62
	10⁻² M	134	98	515	-301	230	0,85	85
VB84	10⁻⁵ M	806	385	2680	-225	1204	0,24	24
	10⁻⁴ M	10 ¹⁸	426	2915	-219	1310	0,18	18
	10⁻³ M	357	107	617	-160	277	0,82	82
	10⁻² M	422	242	324	-192	146	0,91	91

Gibbs enerji değerlerine bakıldığında (Çizelge 4.7) metal yüzeyinde fiziksel adsorpsiyonun olduğu söylenebilir. Fiziksel adsorpsiyon için $\Delta G = -20$ kJ yada daha az olmalıdır (Azghangi *et al.* 2012, Farag *et al.* 2012, Hegazy *et al.* 2013, Javadian *et al.* 2013). K_{ads} değerlerine bakıldığında en yüksek değer VB 84'de olduğu görülmekte ve bu yüzeyde tutunmanın en fazla VB 84'de olduğunu göstermektedir.

Riggs'e göre (1962) bir inhibitörün katodik ve anodik tip inhibitör olması için E_{kor} değerleri, inhibitörsüz ortama göre en az 85 mV yer değiştirmelidir. İncelenen inhibitörler hem demirin anodik çözünmesini hem de hidrojen oluşum reaksiyonunu azaltmaktadır. Ama bu değişimler E_{kor} 'u fazla değiştirmemektedir. Bu nedenle

inhibitörler karma tip inhibitör özelliği göstermektedir (Farag *et al.* 2012, Al-Sabagh *et al.* 2013, Zadeh *et al.* 2013, Zhang *et al.* 2011, El Latéf *et al.* 2013)

VB 361 ve VB 84 pH'a bağlı ilginç yüzey aktivite davranışları göstermektedir. VB 361 homopolimeri nötr ve bazik pH'larda sulu ortamda çözünmeyen fakat asidik ortamda zayıf katyonik bir polielektrolit olarak moleküler şekilde çözünebilen bir polimerdir. (Bütün *et al.* 1998, Ice *et al.* 1999). Oda sıcaklığında pH 9'un üzerine çıktığında VB 84 proton kaybetmesinden dolayı hidrofilik karakteri daha azdır (Vamvakaki *et al.* 2001)

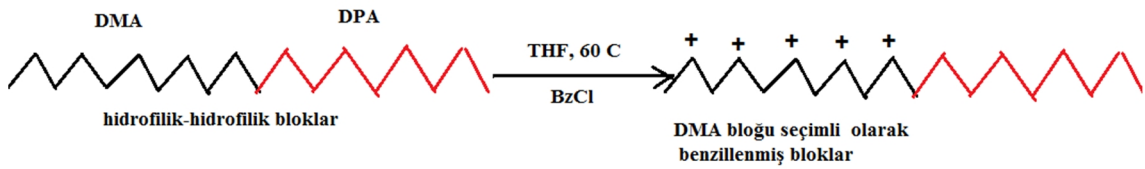
Hidrofobik VB 371 (PDPA) homopolimeri 20° C'de ve nötral pH'da sulu çözeltide çözünmez. Fakat asidik sulu çözeltide (pH=3,4) tersiyer amin gruplarının protonlanması sonucu kolayca çözünür. (Bütün *et al.* 1999 b, 2001a). Sıcaklık duyarlı polimerlerde ortak özellik polimer yan gruplarında hidrofilik ve hidrofobik grupların bir denge içinde olmasıdır. Sıcaklığın neden olduğu faz ayrılmasına hidrofobik olarak bağlanmış suyun yapıdan ayrılması yol açmaktadır (Bae *et al.* 1990, Luan *et al.* 1990, Otake *et al.* 1990, Feil *et al.* 1993). Düşük sıcaklıklarda polimerlerdeki hidrofilik gruplar ile su molekülleri arasında oluşmuş kuvvetli hidrojen bağları hidrofobik grupların su molekülleri ile etkilenmesine bağlı olarak istenmeyen serbest enerjiye ağır basarak polimerin suda çok iyi çözünmesine olanak sağlar.

Su moleküllerinin hidrofobik gruplar çevresinde yapılanması bu grupların su içinde stabilizasyonunu sağlar. Böylece sıcaklığın artması ile suyun hidrofobik gruplar etrafındaki yapılanmasındaki azalma hidrofobik grupların kararlı yapısını bozarak polimer zincirleri arasındaki hidrofobik etkileşimleri arttırır ve faz ayrılmasına neden olur. Bu mekanizma sıcaklık duyarlı çözünür bir polimerin belirli bir sıcaklığın üzerinde çökmesinin veya katı bir yüzey üzerine fiziksel adsorpsiyonunun altında yatan mekanizmadır.

VB 84, VB 361, VB 371 polimerlerinin Tafel eğrileri incelendiğinde anodik dalın akım yoğunlukları aktivasyon kontrollü iken katodik dalın akım yoğunlukları difüzyon kontrollüdür. Katodik ve anodik dallarda akım yoğunlukları, artan inhibisyon derişimi ile azalmaktadır. HCl içine inhibitör eklenmesiyle korozyon hızının azalması metal yüzeyi üzerine bu maddelerin uzun zincirlerinin adsorpsiyonu nedeniyledir (Azghandi *et al.* 2012, Bahrami *et al.* 2010). EIS sonuçlarına (Şekil 4.1b, 4.2b, 4.3b) göre elektrot

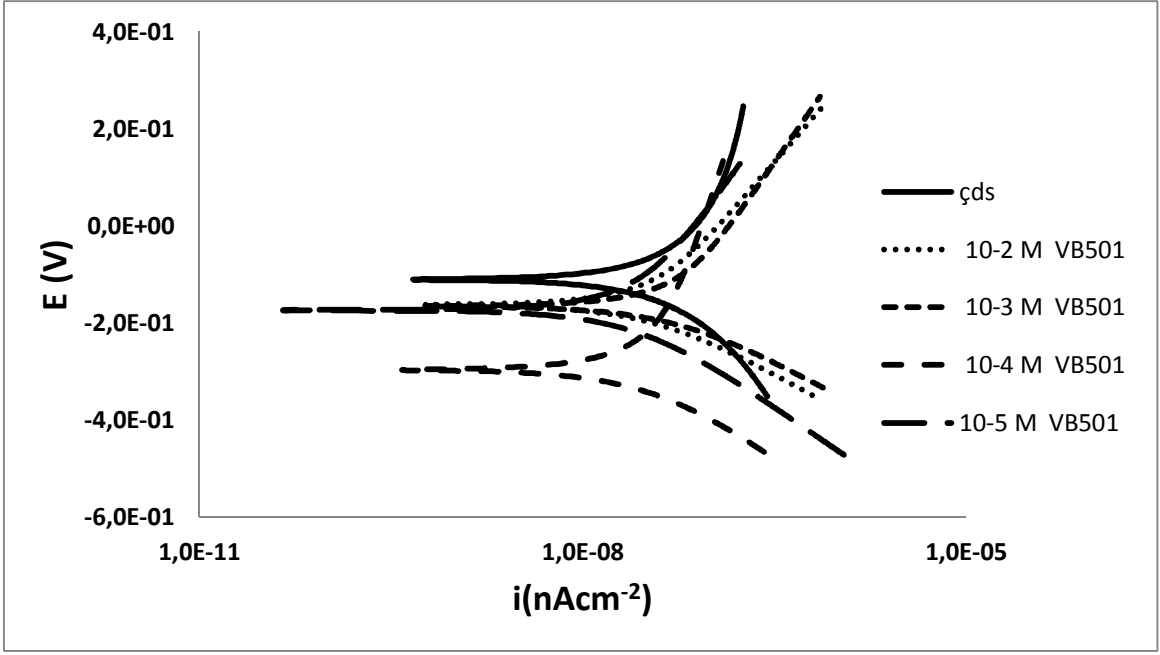
yüzeyinde oluşan yeni tabaka polimerik korozyon inhibisyonu oluşturmuştur ve tabakaların kapasitesi artan inhibitör derişimi ile azalmaktadır. Bu olay elektrot yüzeyinde oluşan filmin giderek güçlendiğini gösterir. (Liu *et al.* 2012, Zadeh *et al.* 2013). İdeal yarım daireden sapma yüzeyin homojen olmaması ve kütle taşınım direnci nedeniyle frekans dağılımına bağlanabilir. Bu davranış dielektrik sabitinin azalması ve/veya elektriksel çift katmanın kalınlığının artması nedeniyledir. Bunun nedeni metal yüzeyine adsorplanmış su molekülleri ve diğer iyonların adsorplanan inhibitör molekülleri ile yer değiştirmesidir (Farag *et al.* 2012).

PDPA homopolimeri katyonik polielektrolit gibi davranır. Tersiyer amin gruplarının asidik çözültide ($\text{pH} < 6$) protonlanması nedeniyle suda çözünürken nötral ve bazik çözültelerde çözünmemektedir. Çözelti $\text{pH}'ı$ PDPA homopolimeri için belirlenen pK_a değerini geçtiği anda PDPA çökmektedir. Çünkü pH artışı ile protonlanma derecesi düşmekte ve zincirler hidrofobik hale gelmektedir. Artan pH ile birlikte PDPA bloğu hidrofobikleşmektedir. Buna göre PDPA bloğu dehidrate olarak misel çekirdeği oluşturmaktadır. Monodisperse yakın olan PDPA homopolimeri GTP yoluyla sentezlenebilmektedir (Bütün *et al.* 1997a, 2001a).

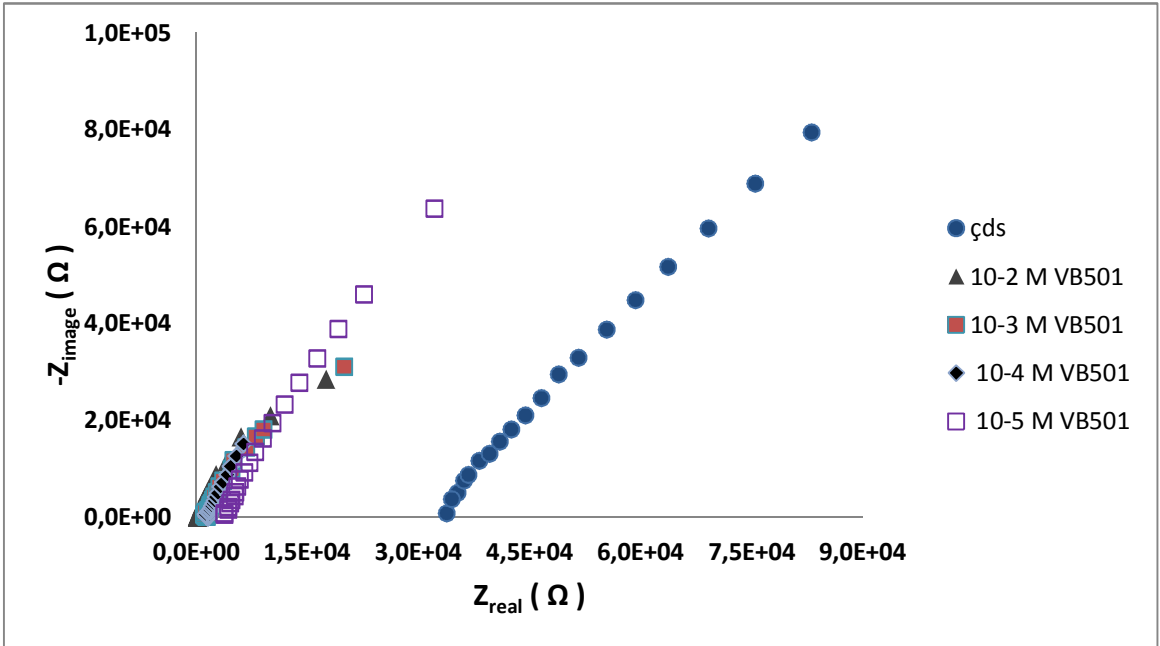


PDPA – PDMA blok kopolimerleri etkili birer stabilizörlerdir. Çözünür blok olan PDPA bileşimi arttırıldığında parçacık çapında az da olsa bir azalma olmaktadır.

Deneysel çalışmalarda bazik ortam sağlamak için çözültelerin $\text{pH}'ı$ 7,60 olacak şekilde 0,01 M NaOH çözültisi ve HANNA marka pH metre kullanılarak pH ayarı yapılmıştır. Çift distile su + xM diblok kopolimerler (VB501, VB510, VB511) için elde edilen Tafel ve Nyquist eğrileri Şekiller 4.4, 4.5 ve 4.6'da verilmiştir.

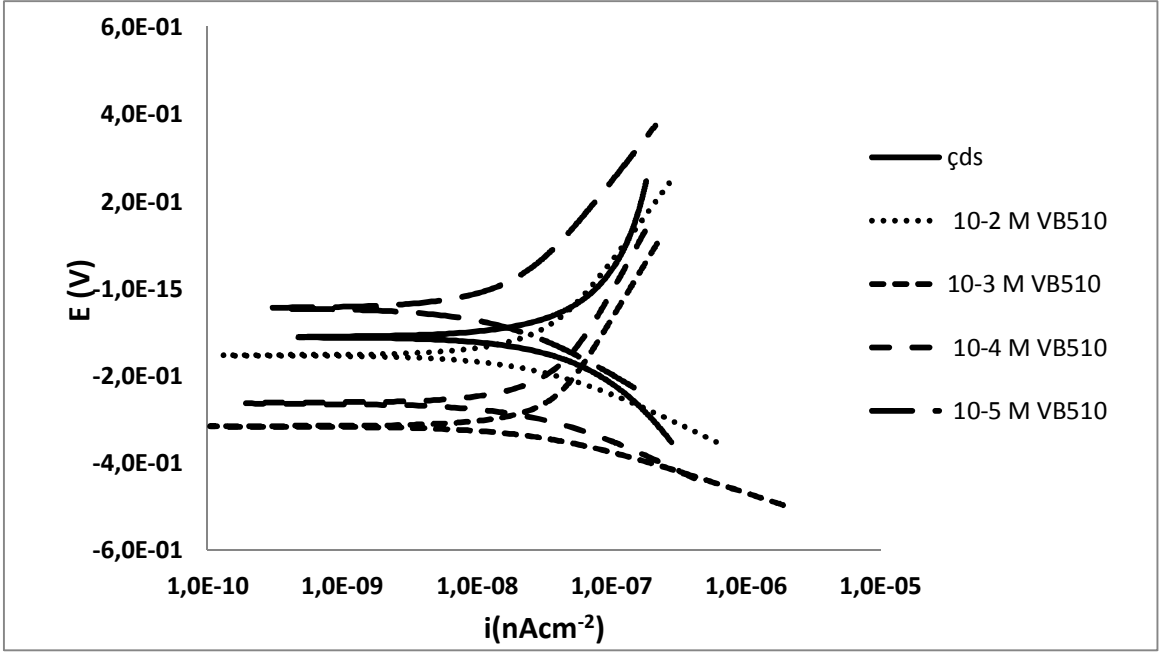


a) Tafel eğrileri

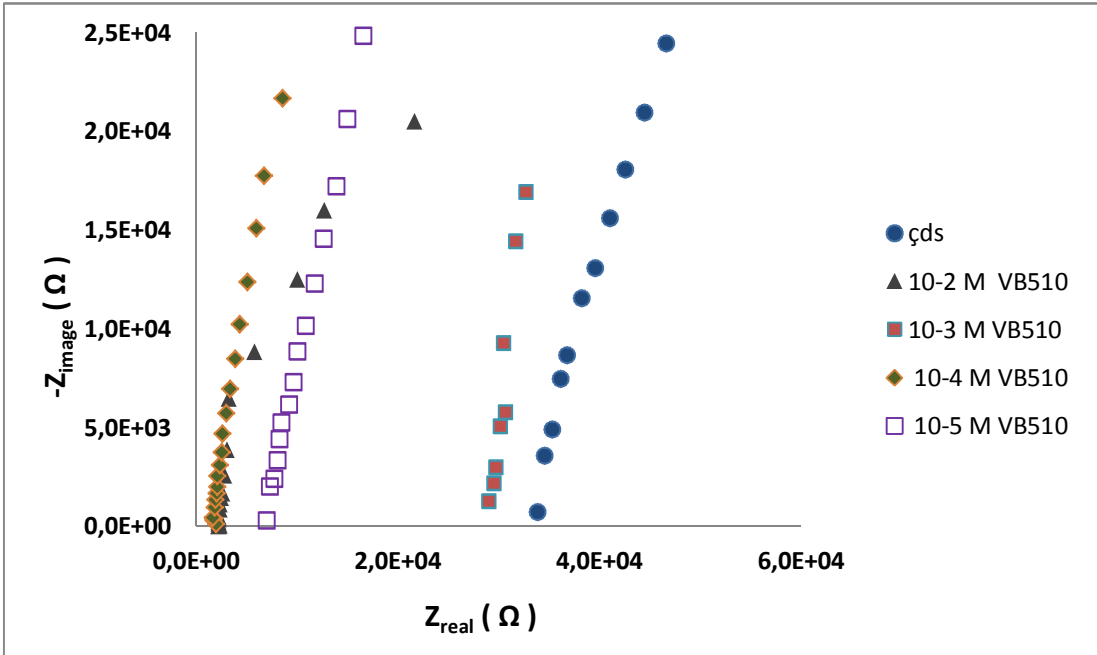


b) Nyquist eğrileri

Şekil 4.4 AISI 304 çeliğin çift distile su + x M VB 501 ortamındaki elektrokimyasal eğrileri

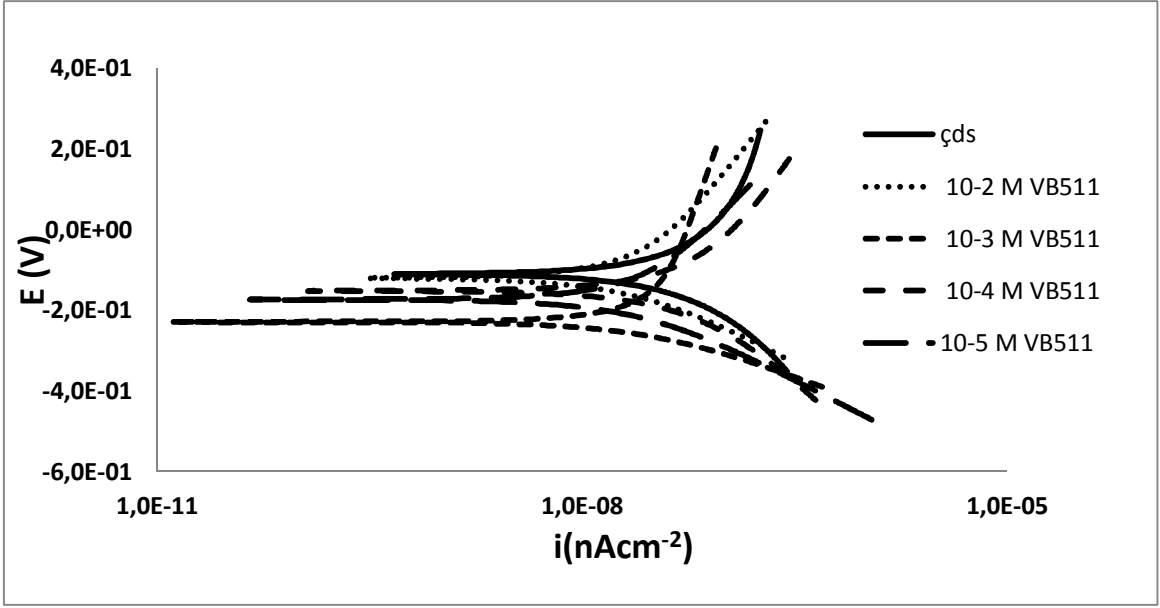


a) Tafel eğrileri

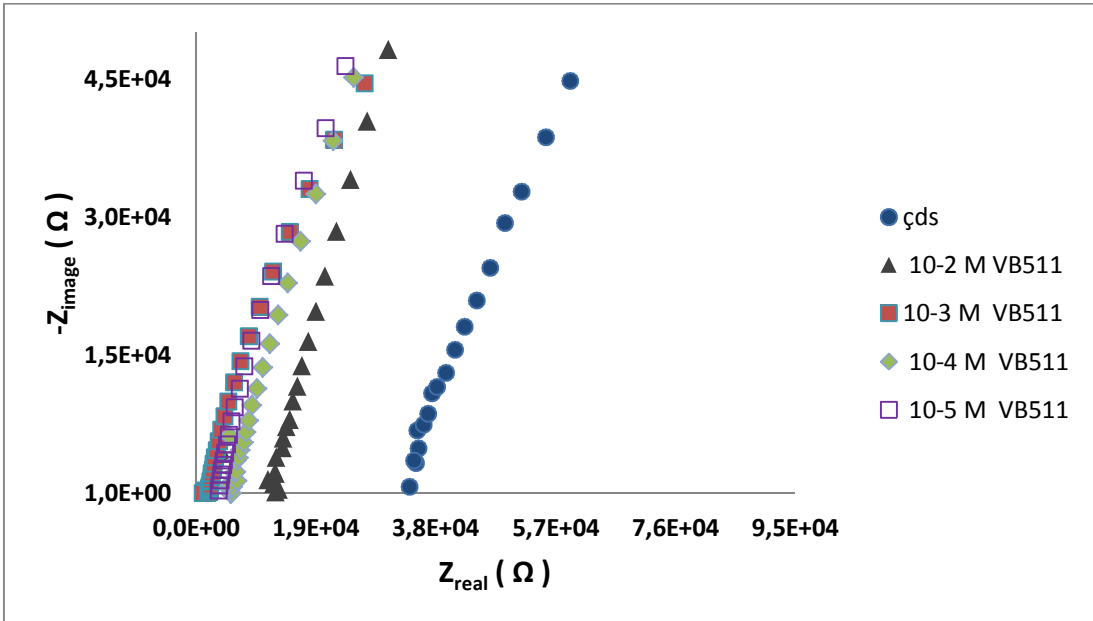


b) Nyquist eğrileri

Şekil 4.5 AISI 304 çeliğin çift distile su + x M VB 510 ortamındaki elektrokimyasal eğrileri



a) Tafel eğrileri



b) Nyquist eğrileri

Şekil 4.6 AISI 304 çeliğin çift distile su + x M VB 511 ortamındaki elektrokimyasal eğrileri.

Çift distile su + x M diblok kopolimerler (VB 510, VB 501, VB 511) için elde edilen korozyon karakteristikleri Çizelge 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4.3 Çift distile su + x M diblok kopolimerler (VB 510,VB 501,VB 511) için elde edilen korozyon karakteristikleri

	β_a (mV/ decade)	$-\beta_c$ (mV/ decade)	i_{kor} (nAcm ⁻²)	E_{kor} (mV)	Korozyon Hızı x10 ³ (mpy)	θ	%in h.
Çift distile su	41	813	1447	-110	651	---	---
VB501							
10 ⁻⁵ M	810	190	188	-297	84	0,87	87
10 ⁻⁴ M	503	302	385	-196	173	0,73	73
10 ⁻³ M	379	143	266	-166	120	0,82	82
10 ⁻² M	303	146	172	-163	77	0,88	88
VB510							
10 ⁻⁵ M	361	209	255	-252	114	0,82	82
10 ⁻⁴ M	570	160	183	-263	82	0,87	87
10 ⁻³ M	512	103	167	-315	76	0,88	88
10 ⁻² M	422	153	158	-153	71	0,89	89
VB511							
10 ⁻⁵ M	1x10 ¹⁸	237	377	-191	169	0,74	74
10 ⁻⁴ M	534	334	367	-152	165	0,75	75
10 ⁻³ M	1016	135	168	-230	75	0,88	88
10 ⁻² M	436	190	129	-121	58	0,91	91

Çizelge 4.3’de VB 501, VB 510 ve VB 511 polimerlerinin çift distile su içinde pH=7,6’da belirlenen derişimlerdeki inhibisyonları görülmektedir. VB 501 [(DMA)₇₉ – (DPA)₂₁] ve VB 510 [(DMA)₅₆ – (DPA)_{16,5}] diblok kopolimerlerin yapıları birbirinden farklıdır. VB 511’de diblok kopolimer yapıda bulunan DMA hidrofilik polimerinin zincir boyunca tekrarlanan birim sayısı 92 ve DPA’nın 23 tür. DPA; VB 501 ve VB 510’a oranla artmıştır. VB 511 için inhibisyon değeri 10⁻² M derişimde % 91 diğer diblok kopolimerden (VB 501 ve VB 510) daha yüksek DMA’ya sahip olması korozyonu önleme kapasitesini arttırmaktadır. DPA’da tersiyer amine bağlı grupların dallanması DMA’ya göre daha fazladır. Bu da DPA’nın çelik yüzeyine

adsorplanmasında sterik bir engel oluşturmakta ve yüzeyde adsorpsiyonu zorlaştırmaktadır. DMA yüzeyde daha kolay adsorplandığından korozyon reaksiyonlarında ki aktif anot bölgelerini kapatarak korozyonu önlemektedir.

Polimerlerin katodik ve anodik reaksiyonlarla etkileşimi korozyon reaksiyonunun yükseltgenme ve indirgenmesini geciktirmektedir. Suyun ve aktif türlerin yüzeye ulaşmasını engellemektedir. Çift distile su ortamında Tafel eğrilerinde katodik dal oksijen oluşum reaksiyonu yada suyun indirgenmesi reaksiyonu, anodik dal demirin çözünmesini göstermektedir.

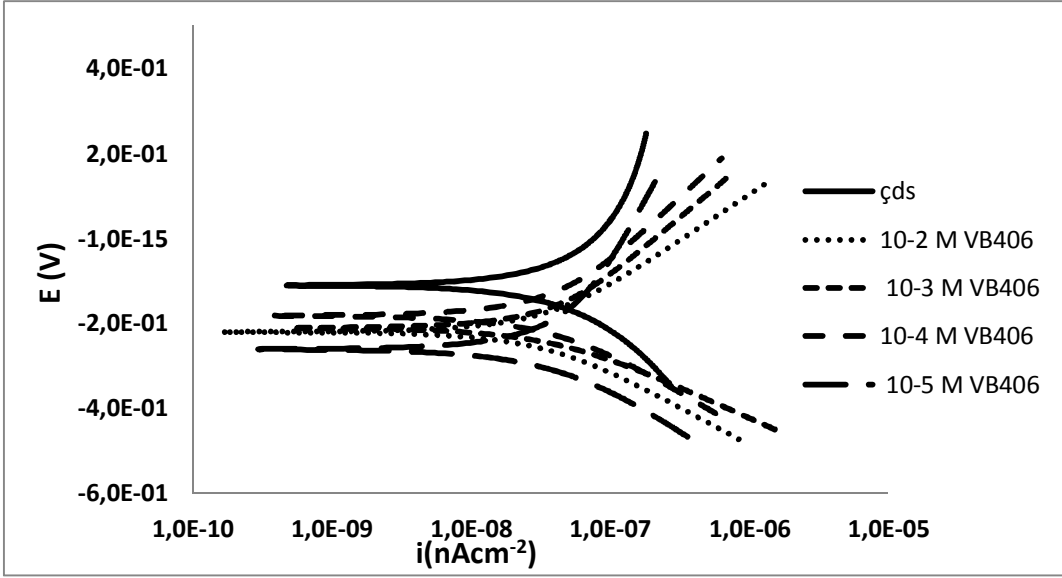
İnhibitörün adsorpsiyonu korozyonu iki yolla etkiler:

- i) Mevcut reaksiyon alanının azalması, bu geometrik blok etkisi olarak adlandırılır
- ii) İnhibisyonlu korozyon prosesi esnasında, inhibitör serbest metal yüzeyinde anodik ve/veya katodik reaksiyonların aktivasyon enerjisini modifiye edebilir

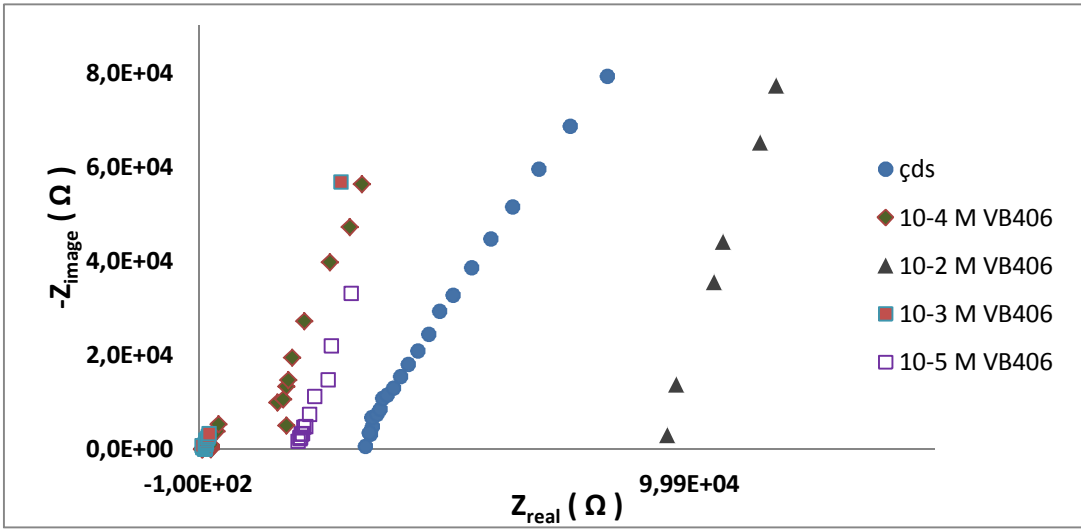
İnhibitör etkisinin hangisinden kaynaklandığını belirlemek zordur. Teorik olarak inhibitör eklendikten sonra E_{kor} değeri kaymıyorsa geometrik blok etkisi, enerji etkisinden daha güçlüdür (Javadian *et al.* 2013).

VB 501, VB 510 ve VB 511 için E_{kor} değerleri (Çizelge 4.3, Şekil 4.4, 4.5, 4.6) incelendiğinde VB 501 ve VB 510 için E_{kor} değerli 85 mV'dan daha fazla yer değiştirmiştir, fakat derişim arttıkça bu fark azalmıştır. Bu nedenle tüm derişimler göz önüne alındığında VB 501, VB 510 ve VB 511 katodik etkili karma tip inhibitör özelliği göstermektedir (Riggs 1962, Ferreira *et al.* 2004).

VB 511 için 10^{-5} ve 10^{-3} M derişimlerinde β_a değerleri, VB 501 ve VB 510 inhibitörlerinin tüm derişimlerindeki β_a değerlerinden büyüktür. Yüksek β_a değerleri anodik indirgenme reaksiyonunun hızının yavaşladığını göstermektedir. İnhibitör demirin çözünme reaksiyonunu kontrol etmektedir (Hegazy *et al.* 2013). 10^{-5} M derişimde VB 511 için anodik Tafel eğiminin $\beta_a = 1.10^{18}$ mV/dec olması anodik reaksiyonun difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Çift distile su + x M diblok kopolimerler (VB406, VB201, VB258) için elde edilen Tafel ve Nyquist eğrileri Şekiller 4.7, 4.8 ve 4.9'da verilmiştir.

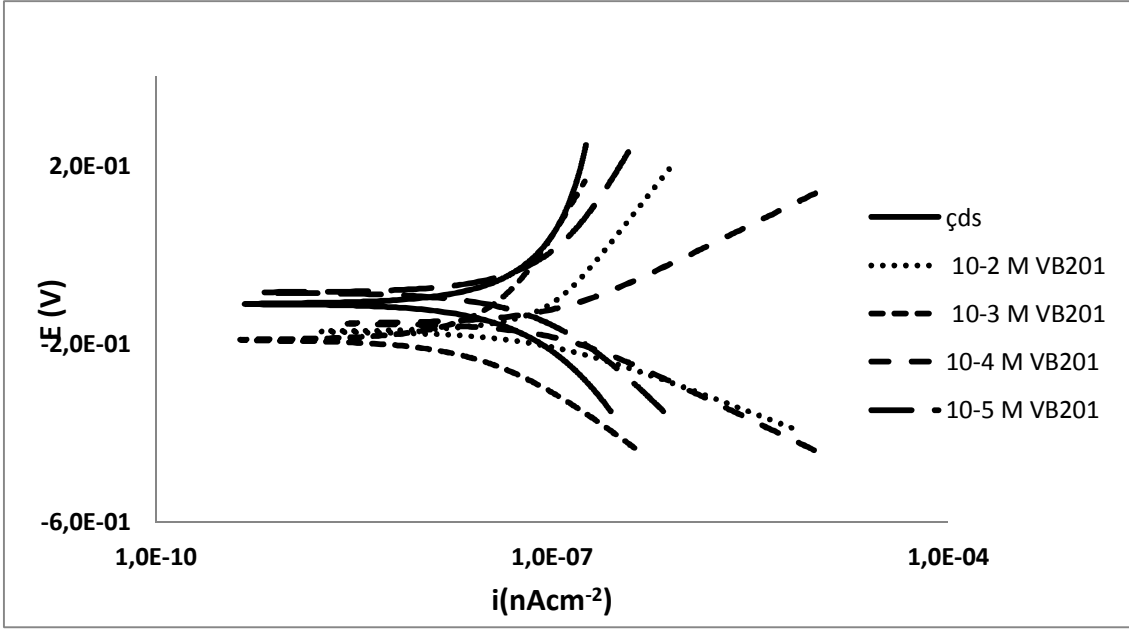


a) Tafel eğrileri

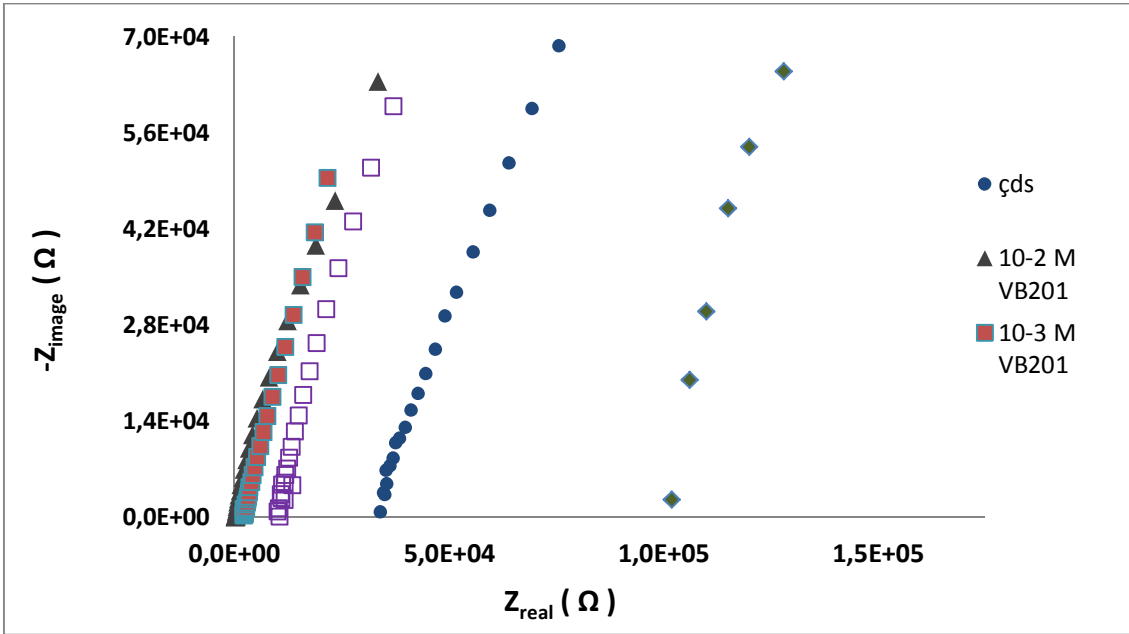


b) Nyquist eğrileri

Şekil 4.7 AISI 304 çeliğin çift distile su + x M VB 406 ortamındaki elektrokimyasal eğrileri

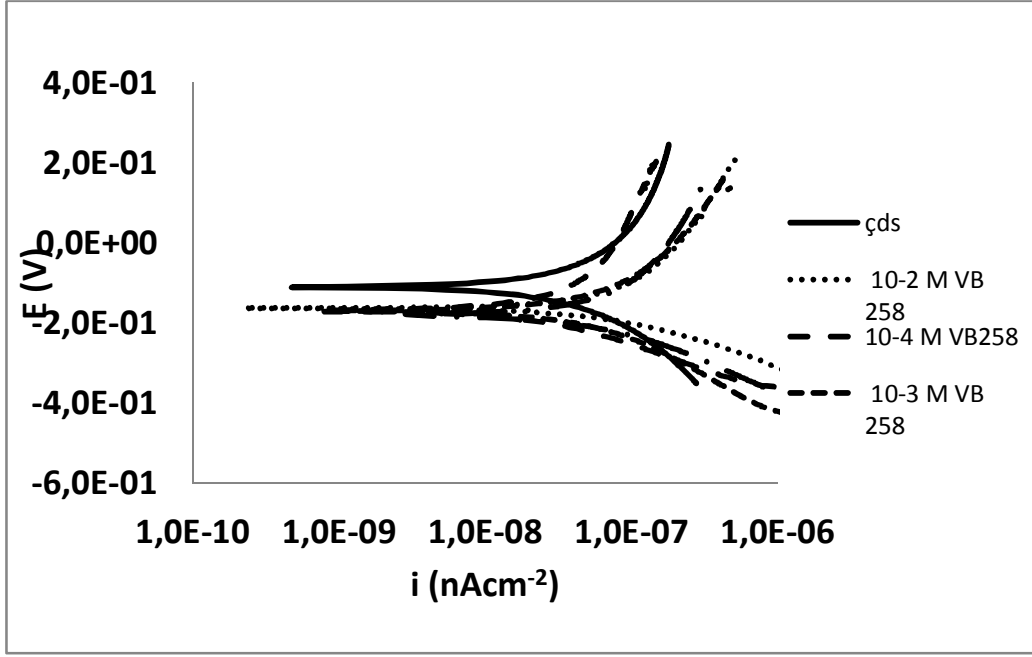


a) Tafel eğrileri

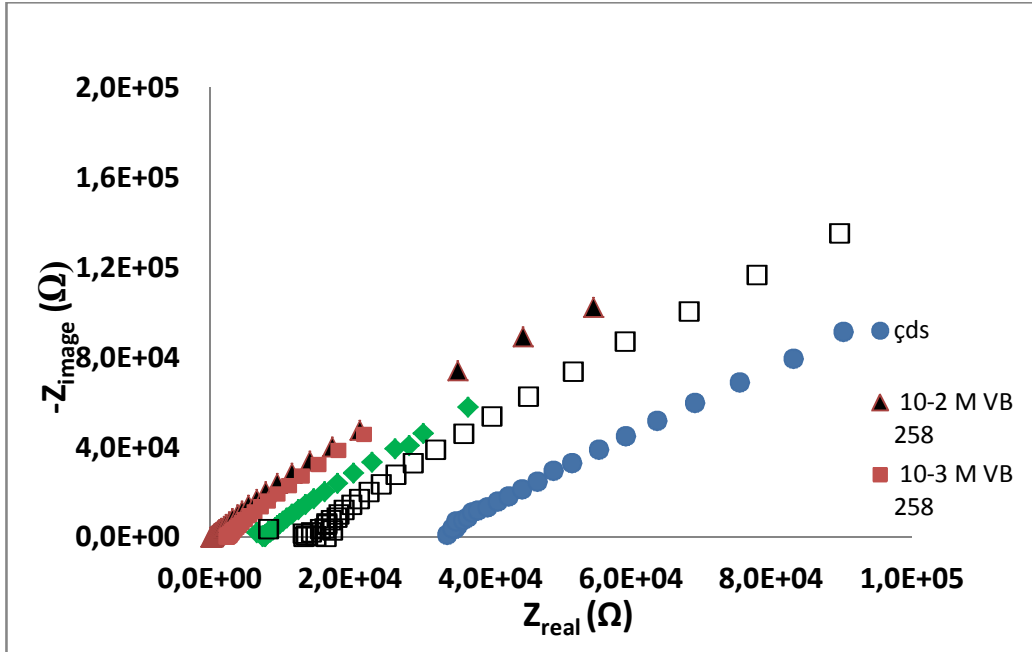


b) Nyquist eğrileri

Şekil 4.8 AISI 304 çeliğin çift distile su + x M VB 201 ortamındaki elektrokimyasal eğrileri



a) Tafel eğrileri



b) Nyquist eğrileri

Şekil 4.9 AISI 304 çeliğin çift distile su + x M VB 258 ortamındaki elektrokimyasal eğrileri

Çift distile su + x M diblok kopolimerler (VB406, VB201,VB258) için elde edilen korozyon karakteristikleri Çizelge 4.4’de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Çift distile su+ x M diblok kopolimerler (VB406, VB201,VB258) için elde edilen korozyon karakteristikleri

pH=7.6		β_a (mV/ decade)	$-\beta_c$ (mV/ decade)	i_{kor} (nAcm ⁻²)	E_{kor} (mV)	Korozyon hızı x10 ³ (mpy)	θ	%inh. icor
	Çift distile su	41	813	1447	-110	651	---	---
VB406	10 ⁻⁵ M	615	228	245	-261	110	0,83	83
	10 ⁻⁴ M	309	198	203	-182	91	0,86	86
	10 ⁻³ M	276	147	185	-211	83	0,87	87
	10 ⁻² M	217	178	165	-220	74	0,89	89
VB201	10 ⁻⁵ M	543	311	520	-99	233	0,64	64
	10 ⁻⁴ M	146	143	495	-154	222	0,66	66
	10 ⁻³ M	483	259	485	-138	218	0,67	67
	10 ⁻² M	377	114	423	-173	190	0,71	71
VB258	10 ⁻⁵ M	679	193	596	-181	230	0,59	59
	10 ⁻⁴ M	132	277	713	-174	320	0,51	51
	10 ⁻³ M	482	308	530	-170	238	0,63	63
	10 ⁻² M	344	123	390	-163	176	0,73	73

Her dört diblok kopolimer yapılarına bakıldığında (VB511, VB 406, VB 201, VB 258) hepsinde DMA bloğu farklı oranlarda ve yapıdadır. VB 511 ile VB 406 karşılaştırıldığında VB 406'da DMA bloğu 90; VB 511'de 92 tekrarlanan birim bulunduğu gözlenir. Çizelge 4.3'de de belirtildiği gibi diblok kopolimerde DMA bloğunun artması inhibisyonda etkili olmaktadır. VB 511'de DPA bloğu 23 iken VB 406'da DEA bloğu 23 tekrarlayan birimden oluşmaktadır. VB 511 yapısında bulunan DPA bloğunun hidrofilik olması ve DEA'ya göre daha dallanmış bir yapıya sahip olması inhibisyonda etkili olmuştur. VB 406 ve VB 511 inhibisyon değerleri birbirine çok yakındır. Bu yakınlıkta VB 511'deki DPA'nın dallanmış yapısı VB 406'da sadece iki tane metil grubu eksik olmasına rağmen inhibisyon değerleri birbirine yakın çıkmıştır. VB 201 ve VB 258'de DMA yapısına ek olarak MMA yapıları bulunur. MMA yapısında tersiyer amin grubu yoktur. VB 511 ve VB 406'ya göre de DMA

tekrarlayan birim sayısı azalmıştır (Çizelge 4.1). DMA'nın azalması bu diblok kopolimerlerde inhibisyonu azaltmıştır. VB 511, VB 406, VB 201 ve VB 258 karma tip inhibitör özelliği göstermektedir (Zadeh *et al.* 2013, Karthikaiselvi *et al.* 2012). Her dört diblok kopolimerde suda çözündüğü zaman misel yapısı oluşturmaktadır. VB 511'deki DPA bloğu VB 406'daki DEA bloğu, VB 201 ve VB 258'deki MMA bloğu miselin çekirdeğini oluşturmaktadır. DMA yapıları miselin kabuk (korona) yapısını oluşturmaktadır.

VB 201 ve VB 258'deki MMA grupları asidik olduğu için yüzey kaplanma kesri değerleri de (θ) VB 511 ve VB 510'a göre azalır. Bu da asitli ortamda yüzeyin tamamen kapanmadığını gösterir.

Paralel katodik Tafel eğrileri hidrojen oluşumunun aktivasyon kontrollü olduğunu ve indirgenme mekanizmasının inhibitör varlığından etkilenmediğini göstermektedir (Herrag *et al.* 2010).

İnhibisyonda farkı oluşturan VB 511'de DPA monomerinin bulunması VB 406'da DEA monomerinin olmasıdır. DPA'nın DEA'dan farkı iki metil grubunun yapıda olmasıdır. Metil grubunun hidrofilik özelliğinden dolayı metal yüzeyinde VB 511 daha çok yüzeyde adsorplanmış ve inhibisyonu artırmıştır. VB 511 için E_{kor} değerleri daha negatif potansiyellere kaymakla birlikte VB511 katodik etkili karma tip inhibitör özelliği göstermektedir. β_a değerleri korozyon reaksiyonunun difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir. β_c 'nin değişmeden kalması reaksiyonların (metal çözünmesi ve oksijen/suyun indirgenmesi) yavaşladığını göstermektedir. VB 511 polimeri mekanizmayı değiştirmeksizin korozyon hızını azaltmıştır. Örneğin adsorplanmış moleküller mekanik olarak elektrodun bir kısmına kaplanır ve bu nedenle korozif ortamın saldırısından onu korur (Moussa *et al.* 2007).

VB 406'da ise derişim arttıkça β_a ve β_c değerleri azalmış eğimler daha dik olduğu için korozyon hızı da azalmıştır. Karma tip inhibitör özelliği (Karthikaiselvi *et al.* 2012, Özkır *et al.* 2013, Desimone *et al.* 2011) göstermektedir.

VB 201 ve VB 258'de DMA tekrarlayan birimlerin oranları da çok yakındır. Bu durumun sonucunda inhibisyonları da birbirine çok yakındır. VB 201, 10^{-2} M derişimde %71 inhibisyon gösterirken VB 258, 10^{-2} M derişimde % 73 inhibisyon göstermektedir.

VB 258'de MMA'nın tekrarlayan biriminin artışı DMA'nın da aynı şekilde azalması buna neden olmuştur (Çizelge 4.1). VB511 ve VB 406'da zincir uzunlukları azot birimine kadar aynı azotdan sonra gelen farklı -R grupları inhibisyon da rol oynamaktadır. Paralel ve katodik Tafel eğrileri oksijen/su indirgenmesinin aktivasyon kontrollü olduğunu ve indirgenme mekanizmasının inhibitör varlığından etkilenmediğini göstermektedir. Protonlanmış moleküller katodik siteler üzerine adsorplanır. Nötral moleküller anodik siteler üzerine adsorplanır. Böylece her iki proses inhibe olur. Hetero atomlar ve aktif sitelere sahip çalışılan polimerler adsorpsiyon inhibitörü olarak kullanılabilirler. Polimerler metal yüzeyine adsorplanarak korozyon prosesi esnasında anodik ve katodik reaksiyonları kontrol edebilirler. Korozyon önleme etkinlikleri adsorplanan inhibitör miktarıyla doğrudan orantılıdır. İnhibitörün fonksiyonel grupları ve yapısı adsorpsiyon sürecinde önemli rol oynar (Zhang *et al.* 2011, Herrag *et al.* 2010, Bahrami *et al.* 2010). Diğer taraftan elektron transferi metal yüzeyinde nötral organik bileşiklerin adsorpsiyonu esnasında gerçekleşir (Singh *et al.* 2012).

VB 201 ve VB 258 korozyonu önlemede de DEA ve DPA birimlerine sahip polimerler kadar etkili olmamıştır. İnhibisyonda artan DMA tekrarlayan birimleri de etkili olmuştur. Adsorpsiyon özelliklerine bakıldığında (Çizelge 4.7) ΔG değerleri adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermektedir. İzotermier Langmuir adsorpsiyon denkleminde uyumaktadır (Srimathi *et al.* 2010, Ahamad *et al.* 2009, Singh *et al.* 2012).

2-(dimetilaminoetil metakrilat) (DMA) tekstil sektöründe, pigment dispersiyonunda , hidrojel ve DNA kompleksleşmesinde sentetik vektörler gibi potansiyel uygulamalardan dolayı hidrofilik özellikteki ilginç bir monomerdir. PDMA homopolimeri düşük pH'a tersiyer amin gruplarının protonlanmasından dolayı zayıf kationik bir polielektrolit ($pK_a=7,0\pm 0,5$) olarak suda çözünebilmektedir. Bu polimerin sudaki çözünürlüğü yalnızca hidrojen bağı ile sağlanmaktadır (Bütün *et al.* 1997b, Bütün *et al.* 1999).

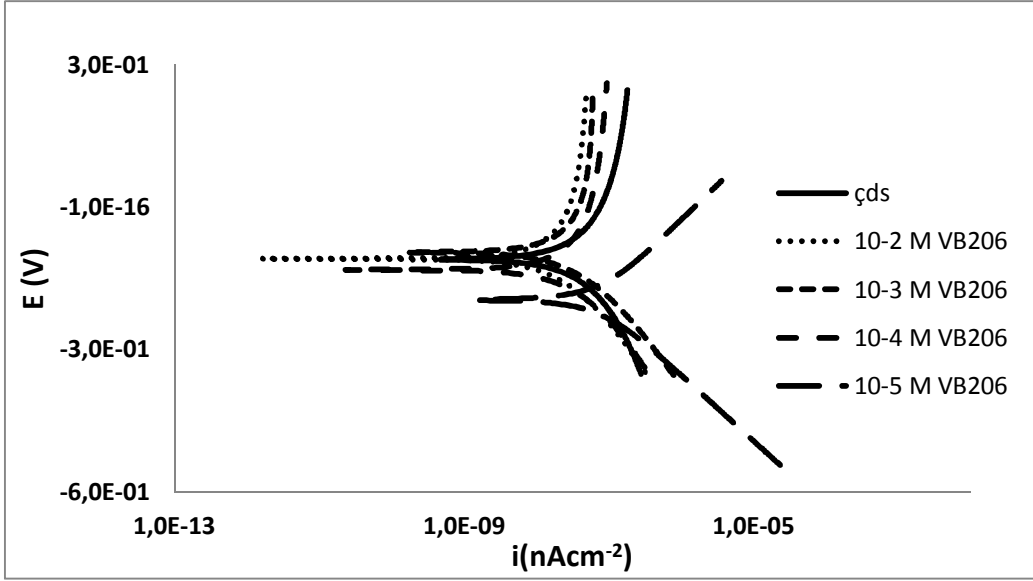
PDMA –PDEA diblok kopolimerindeki PDMA blokları ılımlı şartlar altında alkil halojenürünün (metil iyodür gibi) stokiometrik bir miktarı kullanıldığı sürece tam ve seçimli olarak kuaternize edilebilmektedir (Bütün *et al.* 1999, Vamvakaki *et al.* 2001).

Poli(metakrilikasit) (PMAA) direkt olarak metakrilik asitten hazırlanır. PMAA hızlı nem adsorplama özelliğine sahiptir. Anyonik suda çözünür bir polimerdir.

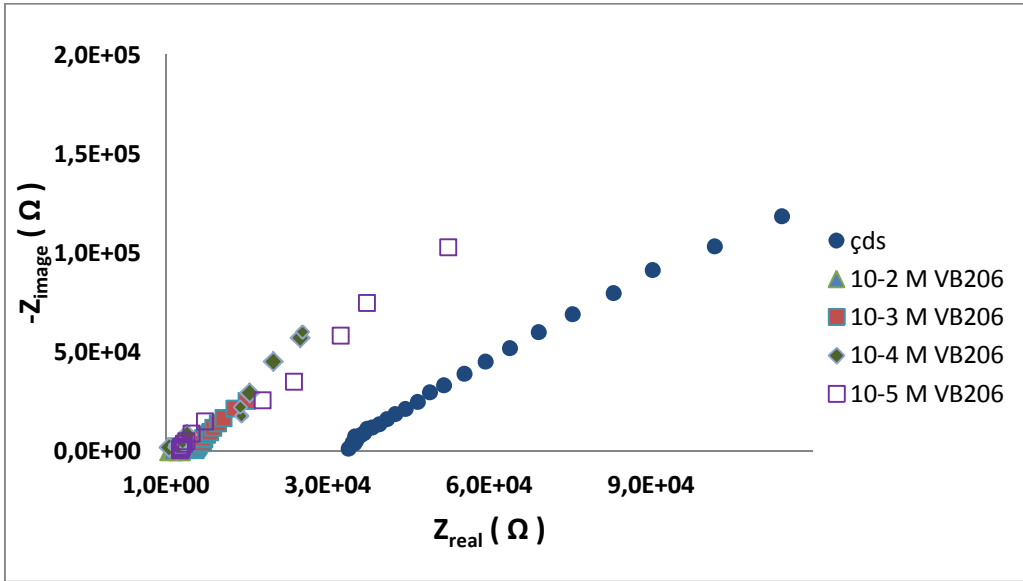
VB 258 ve VB 201 diblok kopolimerlerdir. Hidrofilik ve hidrofobik blok kopolimerler herhangi bir ilave yüzey aktif madde gerektirmeden sulu ortam içerisinde direkt olarak çözünebilmektedir.

Poli [2-(dimetilamino)etilmetakrilat]-b-poli [metilmetakrilat] (PDMA-PMMA) diblok kopolimerleri oil-in water sistemlerinin hazırlanmasında kullanılan mikrometreden daha küçük boyutlardaki yüklü latekslerin sentezinde sterik stabilizör olarak kullanılmışlardır (Amalvy *et al.* 2003). PDMA-PMMA diblok kopolimeri grup transfer polimerizasyonu (GTP) mol ağırlığı ve komonomer oranı çok iyi kontrol edilerek sentezlenebilmektedir. Oil in water sistemlerinin hazırlanması için kullanılan PDMA-PMMA diblok kopolimerinde PMMA bloğu lateks yüzeyine adsorbe olurken ortamda çözünen PDMA bloğu sterik stabilizör olarak hareket etmekte ve sonuçta iyi bir kolloidal stabilite elde edilmektedir. Burada PDMA-PMMA'nın hidrofilik karakteri çözelti pH 'nın kontrolüyle sağlanmaktadır. Burada PDMA-PMMA zwitter iyonik blok kopolimerdir. PMAA'nın pK_a değeri 5-6 civarında olan karboksilik gruplar en tipik zayıf polioksitlerdir. PDMA , PDEA, PDPA zayıf polibazlardır.

Çift distile su + x M diblok kopolimerler (VB206, VB207) için elde edilen Tafel ve Nyquist eğrileri Şekiller 4.10 ve 4.11'de verilmiştir.

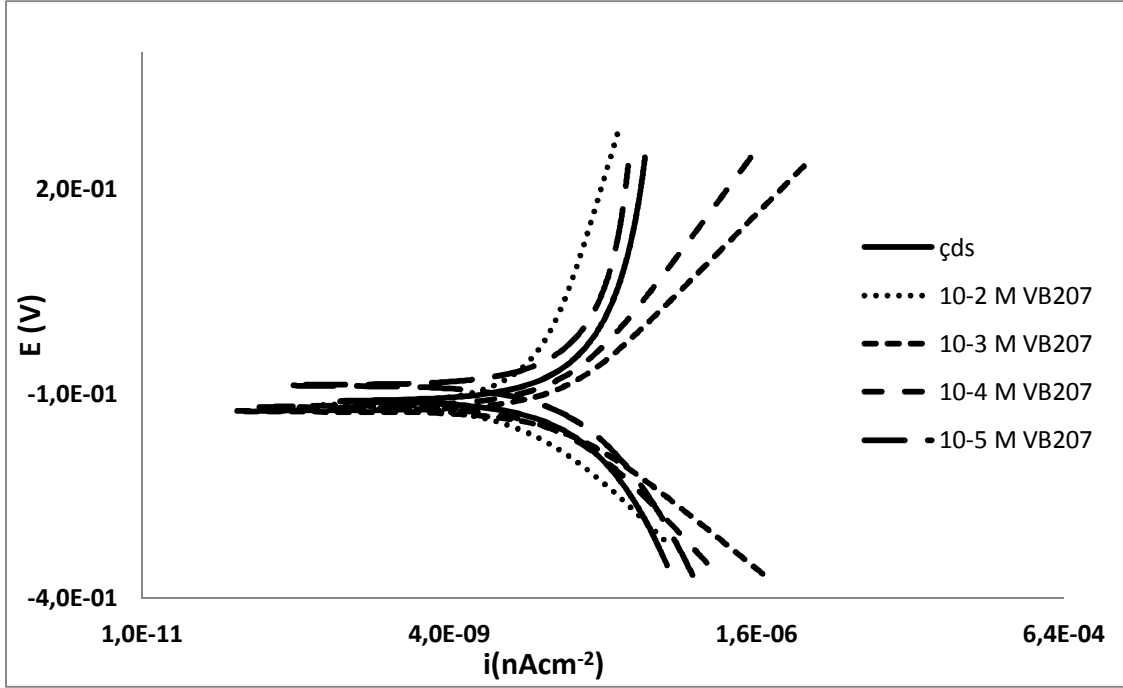


a) Tafel eğrileri

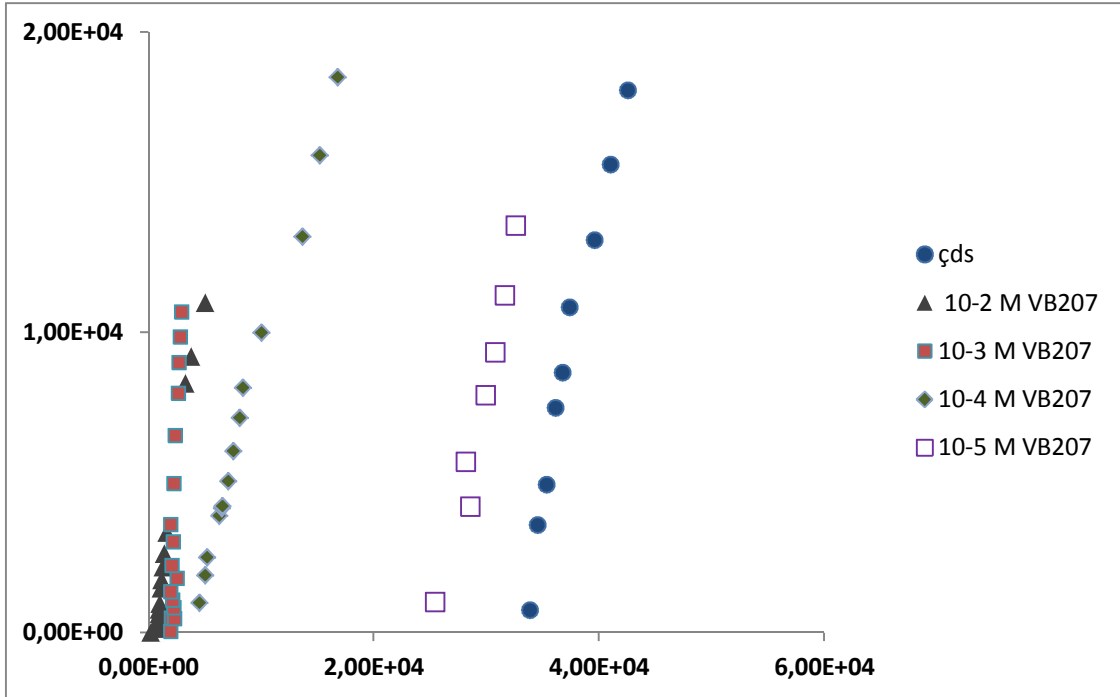


b) Nyquist eğrileri

Şekil 4.10 AISI 304 çeliğin çift distile su + x M VB 206 ortamındaki elektrokimyasal eğrileri



a) Tafel eğrileri



b) Nyquist eğrileri

Şekil 4.11 304 çeliğin çift distile su + x M VB 207 ortamındaki elektrokimyasal eğrileri

Çift distile su + x M diblok kopolimerler (VB206,VB207) için elde edilen korozyon karakteristikleri Çizelge 4.5’de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Çift distile su + x M diblok kopolimerler (VB206,VB207) için elde edilen korozyon karakteristikleri.

pH=7.6	βa (mV/ decade)	$-\beta c$ (mV/ decade)	i_{kor} (nAcm ⁻²)	E_{kor} (mV)	Korozyon hızı x10 ³ (mpy)	θ	%inh.	
Çift distile su	41	813	1447	-110	651	---	---	
VB206	10 ⁻⁵ M	147	139	367	-196	164	0,75	75
	10 ⁻⁴ M	2427	277	341	-133	153	0,76	76
	10 ⁻³ M	1x10 ¹⁸	231	321	-96	142	0,78	78
	10 ⁻² M	3415	253	204	-109	91,4	0,86	86
VB207	10 ⁻⁵ M	818x10 ⁹	457	846	-87	380	0,42	42
	10 ⁻⁴ M	234	192	199	-119	86	0,86	86
	10 ⁻³ M	175	140	178	-125	82	0,88	88
	10 ⁻² M	587	182	114	-117	51	0,92	92

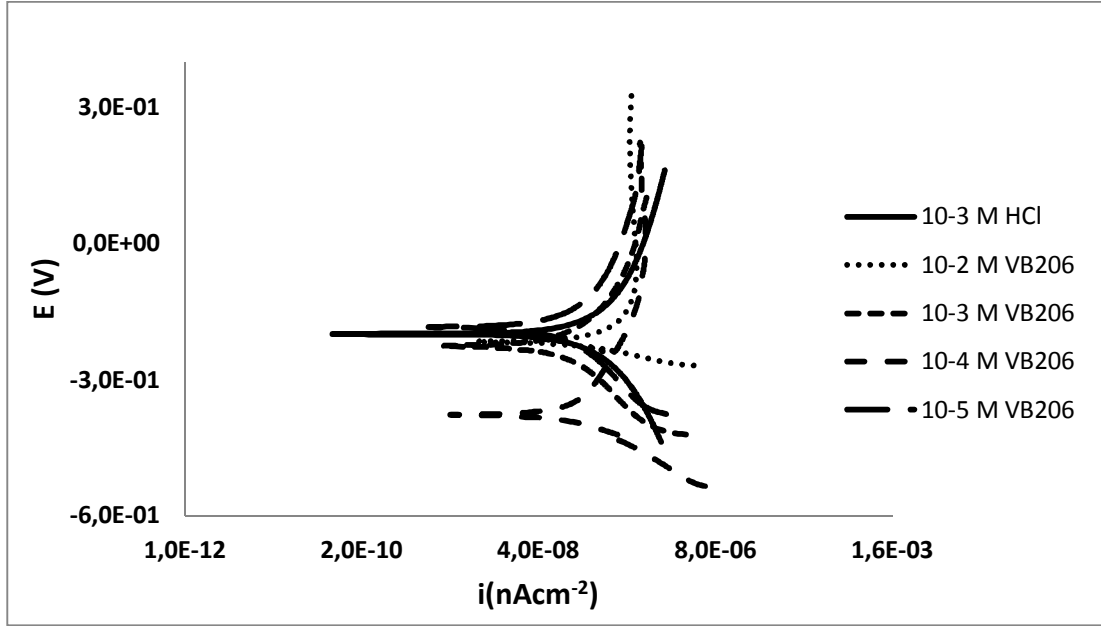
Çizelge 4.4'de VB 201 ve VB 258 için hesaplanan inhibisyon değerleri Çizelge 4.5'de verilen VB 206 ve VB 207 inhibisyon değerleri ile karşılaştırıldığında; VB 201 , VB 206 ve VB 207 diblok kopolimerlerinde MMA tekrarlayan birimleri 22 iken, VB 258'de MMA tekrarlayan birimleri 23,5'tir (Çizelge 4.1). VB 206'da β -DMA yapısı inhibisyon da etkili olmuştur. VB 207'de ise DMA bloğunun benzil klorür ile quaternize edilmesi inhibisyonunda oldukça etkili olmuştur. Tüm diblok kopolimer içinde en iyi inhibisyonu VB 207 göstermiştir. Bütün diblok kopolimerlerde görülen DMA yapısı inhibisyonunda başrolü oynamıştır. MMA'nın inhibisyonunda pek etkisi olmamıştır. Bu polimerler aktif yüzey sitelerini bloke ederek korozyon hızını azaltırlar. Metal çözelti arayüzeyinde organik inhibitörler tarafından dört tür adsorpsiyon oluşabilir.

- i) Yüklü moleküller ve yüklü metal arasında elektrostatik etkileşim
- ii) Metal ve p elektronları arasında etkileşim
- iii) Metal ve yüklü olmayan elektron çiftleri arasında etkileşim
- iv) i ve iii maddelerinin aynı anda olması

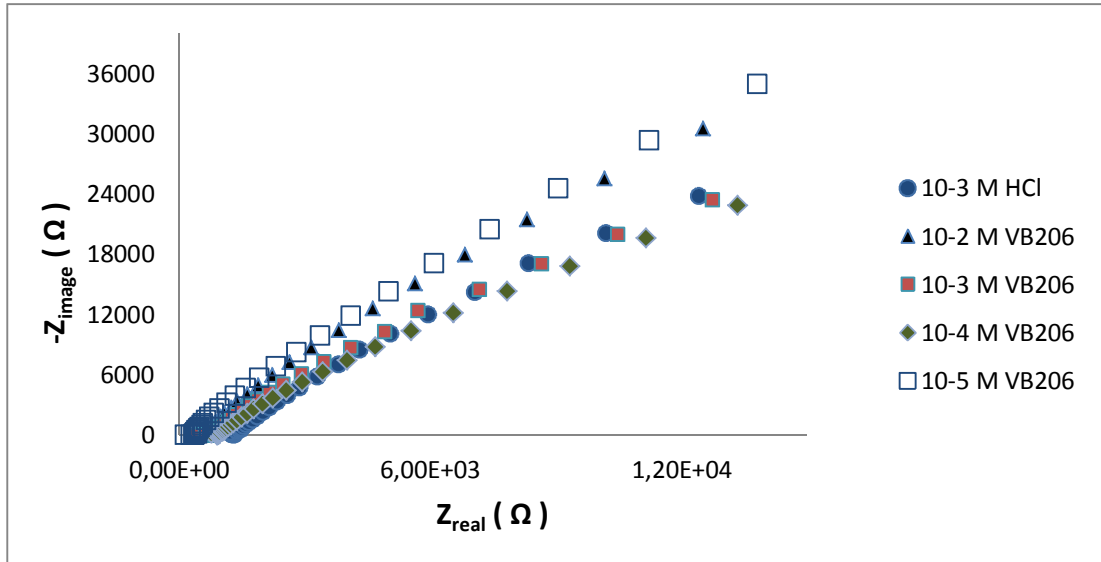
Daha yüksek anodik aşırı gerilimlerde anodik akım artar. Bu davranış demirin ciddi çözünmesi nedeniyle olabilir. Korozyon ürünleri tabakasının kırılmasına neden olan ve

metal yüzeyinden inhibitör filminin desorpsiyonuna neden olur. Bu durumda inhibitörün desorpsiyon hızı adsorpsiyon hızından yüksektir (Zadeh *et al.* 2013).

10^{-3} M HCl + x M diblok kopolimerler (VB 206, VB 207, VB 406) için elde edilen Tafel ve Nyquist eğrileri Şekiller 4.12, 4.13 ve 4.14’de verilmiştir.

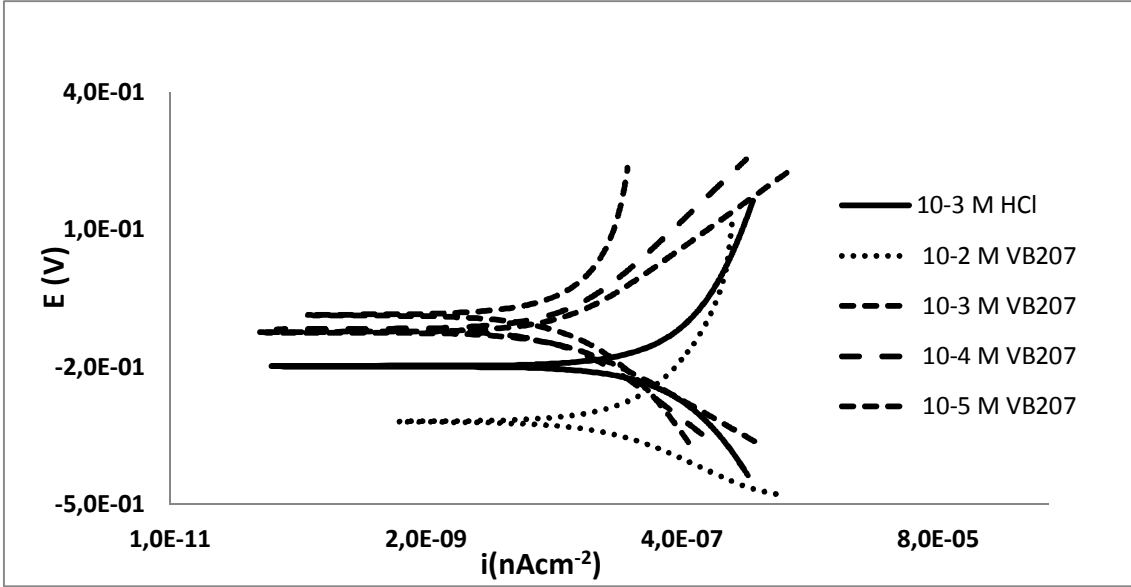


a) Tafel eğrileri

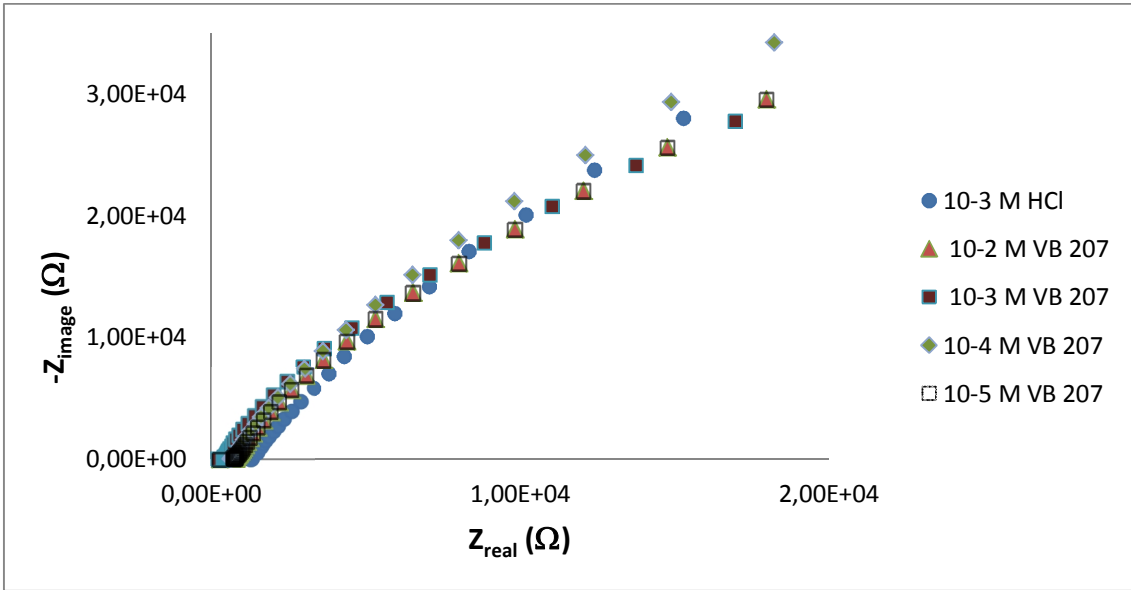


b) Nyquist eğrileri

Şekil 4.12 AISI 304 çeliğin 10^{-3} M HCl + x M VB 206 ortamındaki elektrokimyasal eğrileri

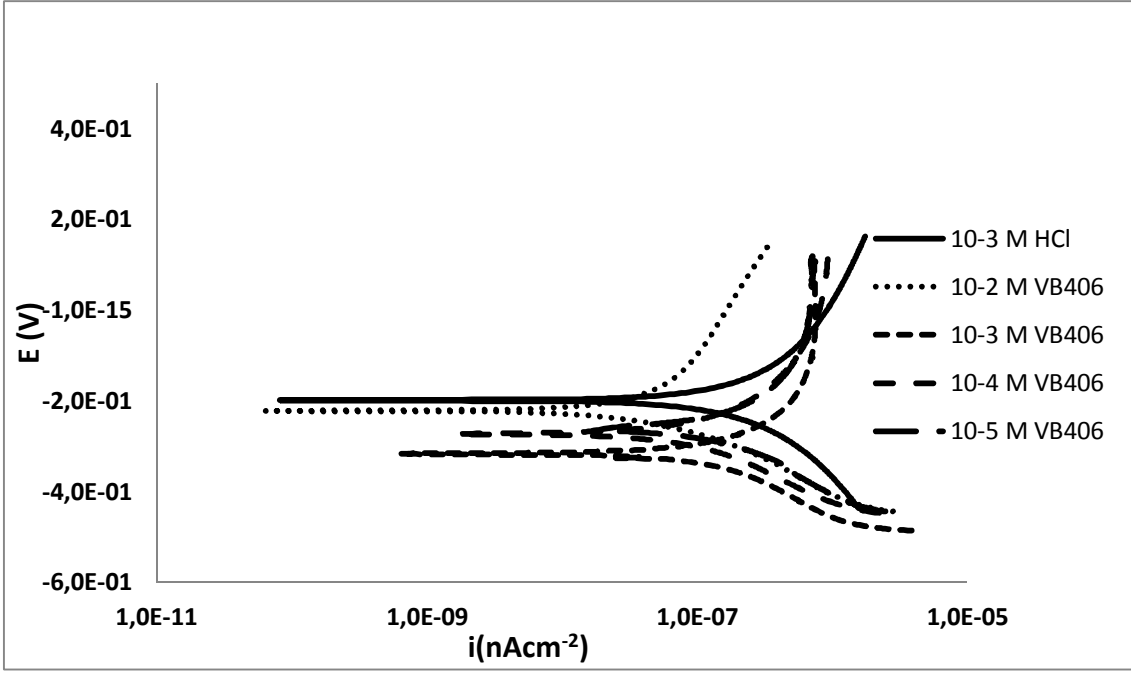


a) Tafel eğrileri

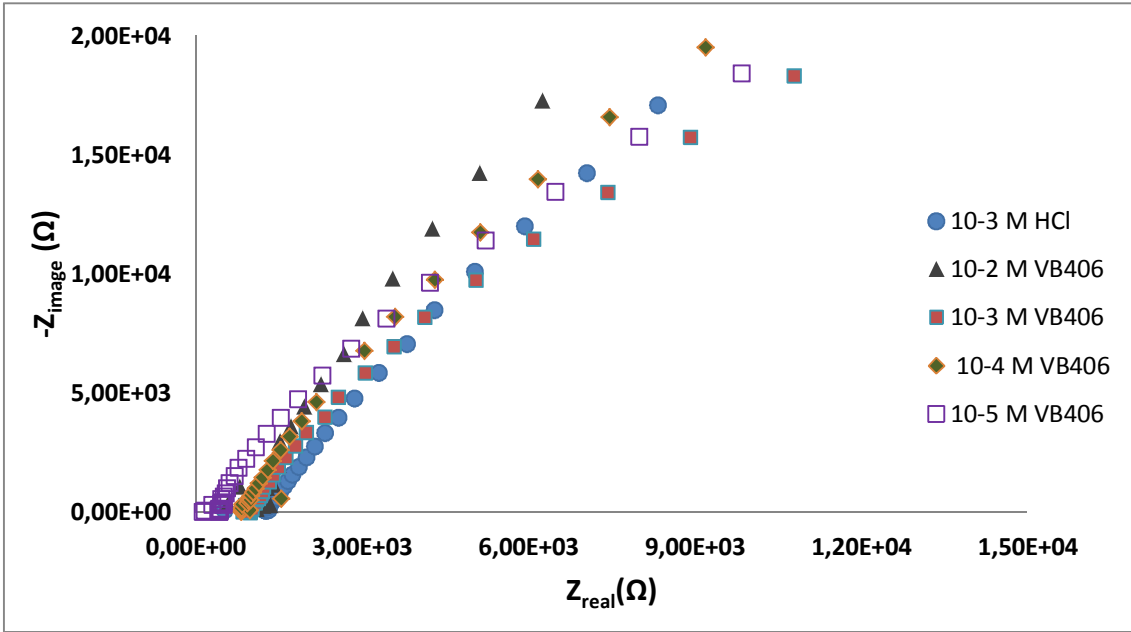


b) Nyquist eğrileri

Şekil 4.13 AISI 304 çeliğin 10^{-3} M HCl + x M VB 207 ortamındaki elektrokimyasal eğrileri



a) Tafel eğrileri



b) Nyquist eğrileri

Şekil 4.14 AISI 304 çeliğin 10^{-3} M HCl + x M VB 406 ortamındaki elektrokimyasal eğrileri 10^{-3} M HCl + x M diblok kopolimerler (VB 406, VB 206, VB 207) için elde edilen korozyon karakteristikleri Çizelge 4.6'de verilmiştir.

Çizelge 4.6. 10^{-3} M HCl + x M diblok kopolimerler (VB406, VB206, VB207) için elde edilen korozyon karakteristikleri

	β_a (mV/ decade)	$-\beta_c$ (mV/ decade)	i_{kor} (nAc m^{-2})	E_{kor} (mV)	Korozyon hızı $\times 10^3$ (mpy)	R_p $k\Omega cm^{-2}$	θ	% İnh
Asidik HCl	708	19	3541	-220	1600	128	---	---
VB206 10^{-5} M	724	399	1646	-184	740	1729	0,53	53
10^{-4} M	10^{18}	134	1636	-378	737	833	0,54	54
10^{-3} M	376	304	1146	-226	516	1607	0,68	68
10^{-2} M	116	43	815	-216	366	251	0,77	77
VB207 10^{-5} M	314	265	876	-252	394	1783	0,75	75
10^{-4} M	312	245	764	-259	345	1929	0,78	78
10^{-3} M	143	162	647	-218	292	1152	0,82	82
10^{-2} M	227	141	606	-321	273	1569	0,83	83
VB406 10^{-5} M	820	366	2583	-262	1162	213	0,27	27
10^{-4} M	346	289	1167	-273	525	1468	0,67	67
10^{-3} M	187	171	851	-317	384	1066	0,76	76
10^{-2} M	593	136	331	-222	149	3149	0,90	90

Çizelge 4.5'te çift distile su ortamında korozyon karakteristikleri verilen VB 206, VB 207 ve VB 406 (Çizelge 4.4) polimerleri 10^{-3} M HCl ortamında da çalışılmıştır (Çizelge 4.6). Çift distile su içinde ve pH = 7,6 iken VB 206 ve VB 207 en iyi inhibisyonları göstermişlerdir. Buna rağmen asidik ortamda VB 406 daha iyi inhibisyon göstermiştir. VB 406' da DMA bloğu 90 tekrarlayan birim iken VB 206 ve VB 207 de 78 tekrarlayan birime sahiptir. Çizelge 4.2, 4.3, 4.4 ve 4.5'de belirtildiği gibi diblok kopolimer içinde artan DMA yapısı inhibisyonda etkilidir. VB 406'daki VB 206 ve VB 207'den farklı olarak ikinci monomer birimi DEA yapısındadır. VB 406' da ki VB 206 ve VB 207'deki MMA yapılarına ek olarak tersiyer trietil grupları amin yapısına bağlanmıştır. Bu da inhibisyonu artırıcı etki yapmıştır (Çizelge 4.6, Şekiller 4.12, 4.13, 4.14)

Metalin aktif çözünmesinin inhibisyonu, inhibitör moleküllerinin metal yüzeyinde koruyucu bir film oluşturarak adsorplanması nedeniyledir.

Polimer demir yüzeyi üzerine aşağıdaki yollardan biri ile adsorplanabilir;

- i) Azot atomu ile demir arasında elektronların paylaşılması ile
- ii) Molekülün tersiyer grubu ve metal yüzeyi arasında p elektron etkileşmelerinden geçerek

Negatif yüklü demir yüzeyine doğru yönlendirilmiş pozitif yüklü parçasının katyonik formundan Cl^- iyonları geçerek demir yüzeyine adsorplanabildiği gibi, polimerin katyonik formu da demir yüzeyine adsorplanabilir. Anodik siteler üzerine polimer adsorpsiyonu azot ve oksijen atomlarının elektron çiftlerinin çeliğin anodik çözünmesini azaltmasıyla gerçekleşir (Karthikaiselvi *et al.* 2012).

Eğer sadece polarizasyon eğrisi kullanılacaksa, genellikle katodik eğri daha uzun ve daha iyi tanımlanmış Tafel bölgesi üretir. Anodik polarizasyon eğrisinde bazen pasivasyon ve çözünme nedeniyle konsantrasyon etkileri görülebilir.

Sıfır aşırı yükte katodik Tafel bölgesinin geriye ekstrapolasyonu korozyon potansiyelinde katodik reaksiyonun net hızını verir. Bu korozyon potansiyelinde anodik reaksiyonun net hızıdır. β_c değerleri artan inhibitör derişimi hemen hemen değişmemektedir. Bunun nedeni katodik polarizasyon eğrisinin Tafel eğrilerine paralel olmasıdır (Çizelge 4.6). Bu bulgular hidrojen oluşum reaksiyonunun aktivasyon kontrollü olduğunu göstermektedir. İnhibitör eklenmesi korozyon prosesini etkilememiştir. İnhibitör eklenmesiyle hidrojen oluşum reaksiyonu inhibisyonu basit adsorpsiyon ile gerçekleştiğini göstermektedir. Mekanizma inhibitörlü ve inhibitörsüz aynıdır. Bu davranış katodik baskınlığı ile karışık tip inhibitörlerin tipik özelliğidir. İnhibisyon olayı, inhibitörün metal yüzeyine adsorpsiyonu ve elektrot yüzeyinde barier bir film oluşturması ile ilgilidir.

Elektrot yüzeyi üzerine inhibitör adsorpsiyonu inhibitörün elektriksel kapasitesini azaltır. Çünkü inhibitör iyonları, su iyonları ve yüzey üzerine adsorplanmış diğer iyonlarla yer değiştirirler. Artan inhibitör derişimi ile bu kapasitede azalma elektrot yüzeyi üzerinde koruyucu bir tabaka oluşumu ile ilişkili olabilir. Bu koruyucu tabakanın kalınlığı artan inhibitör derişimi ile artar (Amin *et al.* 2009, Fouda *et al.* 2009, Solmaz *et al.* 2011).

4.2. Termodinamik Adsorpsiyon Bulguları

Adsorpsiyon prosesi inhibitör molekülünün fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. İnhibitör moleküllerinde donör atomlarının elektronik yoğunluğu ve mümkün olabilen sterik etkiler, ayrıca adsorpsiyon metal yüzeyinin doğasına, korozif ortamın kimyasal bileşimine, reaksiyon sıcaklığına, metal çözelti arayüzeyinde elektrokimyasal potansiyele bağlıdır (Bahrami *et al.* 2010, Zadeh *et al.* 2013, Daoud *et al.* 2014, Zhang *et al.* 2011).

Genel olarak kabul edilen görüşe göre metal yüzeyi üzerine inhibitörlerin adsorpsiyonu inhibisyon mekanizmasında gerekli adımdır ve adsorpsiyon izotermi metal/inhibitör/çevre sistemini karakterize etmek için en uygun yoldur. İnhibitörlerin adsorpsiyon davranışını tanımlayan izotermilerin oluşturulması metal-inhibitör etkileşiminin doğasını araştırmak için önemlidir. K_{ads} değerleri inhibitör molekülleri ve metal yüzeyi arasında adsorpsiyon kuvvetlerinin dayanımının bir ölçüsü olarak alınabilir (Liu *et al.* 2012).

Adsorpsiyon izoterm bağıntıları çözümlenerek katı faza geçiş sırasındaki entalpi veya serbest enerji değişimi düşünülerek aktiflenmiş kompleks bağıntısından yararlanılarak çıkartılır. Literatür bilgileri başlığı altında verilen adsorpsiyon izotermi başlığında elde edilen eşitlik 2.26 tekrar yazılacak olursa;

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \text{sabit} \cdot c^o \cdot \exp\left(-\frac{G^{ads} - G^s}{RT}\right)$$

Bu eşitlikte adsorpsiyon ve desorpsiyon hız sabitleri ve adsorpsiyon serbest ilişkisini gösteren kısım adsorpsiyon denge sabitini (K_{ads}) ifade etmektedir (Şafak 2010).

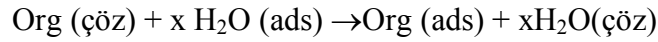
$$\frac{\theta}{1-\theta} = K_{ads} c \quad (4.2)$$

İzoterm eşitliklerindeki yer alan adsorpsiyon denge sabiti, K_{ads} , adsorpsiyon serbest enerji değişimi, ΔG_{ads} , ile aşağıdaki eşitlikte görüldüğü gibi bir ilişki içerisindedir.

$$K_{ads} = \left(\frac{1}{55,5}\right) e^{-\Delta G_{ads}/RT} \quad (4.3)$$

4.3 eşitliğindeki 55,5 değeri bir m³ suyun mol sayısıdır. R ideal gaz sabiti olup değeri 8,314 jmol⁻¹K⁻¹'dir. Yüzey kaplanma kesrinin (θ) ise metal atomları ve inhibitör molekülleri arasında oluşan bağ olduğu önerilmektedir. Yüzey kaplanma kesri organik inhibitörlerin fonksiyonel atomları üzerinde elektronik yoğunluğunun bir fonksiyonudur. Moleküller, adsorplanmış ve metal yüzey atomları arasında ya elektrostatik ya da kovalent bağlarla oluşumu tarafından metal/çözelti arayüzeyinde adsorplanmış olabilirler. Yüzey kaplanma kesri inhibitör adsorpsiyon karakteristiklerini belirlemede yararlıdır.

Organik bileşiklerin korozyon inhibisyonu, koruyucu bir film oluşturarak adsorplanma yetenekleri nedeniyledir. Metal çözelti arayüzeyinde organik inhibitörlerin adsorpsiyonu su molekülleri ile organik moleküllerin aşağıdaki reaksiyona göre yer değiştirmesi nedeniyledir (Solmaz *et al.* 2011, Farag *et al.* 2012, Hegazy *et al.* 2013, Javadian *et al.* 2012, Allam *et al.* 2007, Desimone *et al.* 2011, El Latef *et al.* 2013, Fouada *et al.* 2009, Sabagh *et al.* 2013, Zadeh *et al.* 2013, Zhang *et al.* 2010, Azghandi *et al.* 2012).



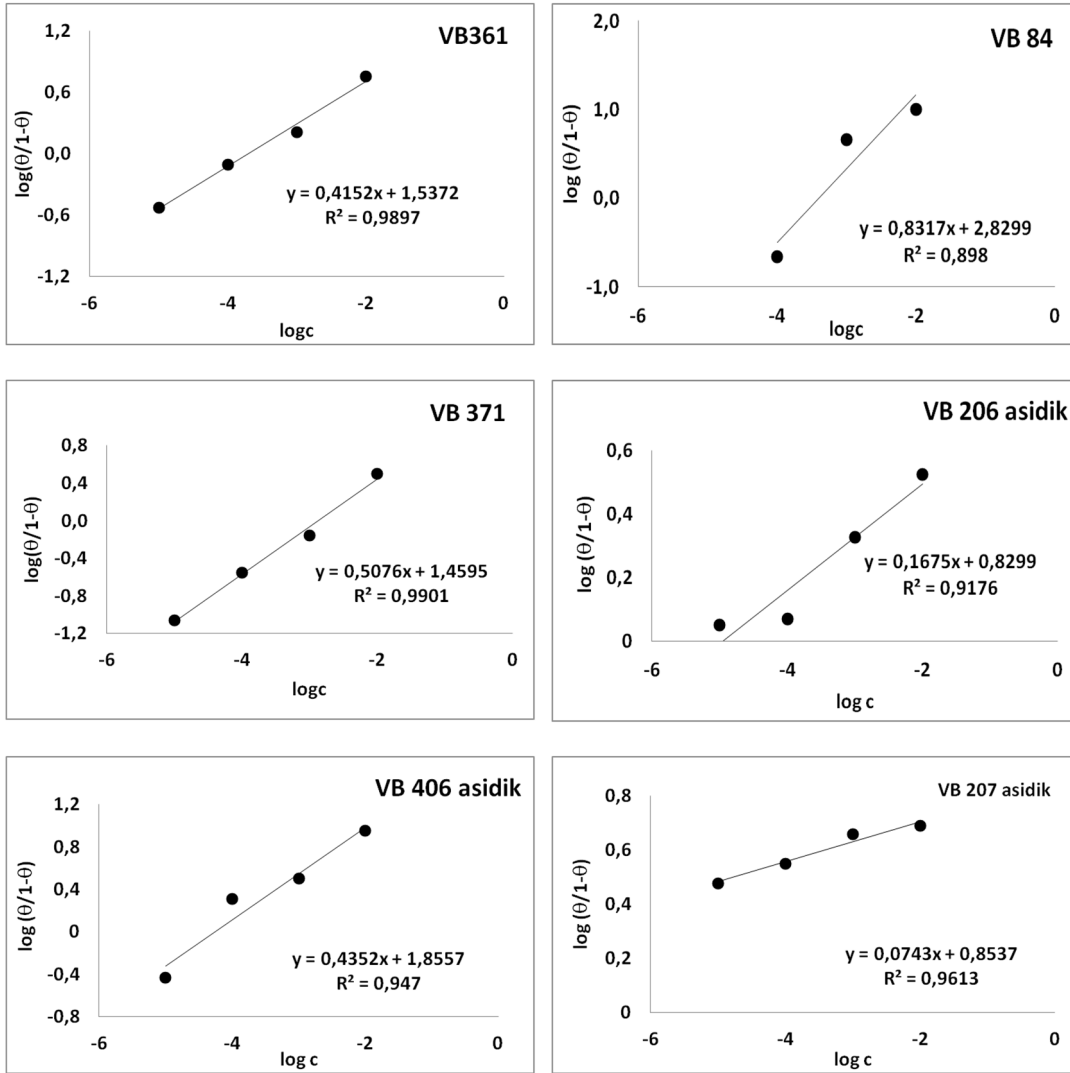
Bu eşitlikteki Org(çöz) ve Org (ads) terimleri sırasıyla çözültideki ve metal yüzeyi üzerine adsorplanmış organik molekülleri göstermektedir. X organik moleküller ile yer değiştiren su moleküllerinin sayısıdır.

Adsorpsiyon çeşidini ve izotermini bilmek inhibitör ve metal yüzeyi etkileşimi hakkında önemli bilgiler verir. K_{ads} yüksek değerleri ve ΔG_{ads} 'nun negatif değerleri inhibitörün çelik yüzeyine kuvvetli adsorplandığını gösterir. Genellikle ΔG_{ads} değerleri -20 kJmol⁻¹ ise yüklü moleküller ve yüklü metal arasında elektrostatik etkileşimler (fiziksel adsorpsiyon) (Srimathi *et al.* 2010, Obot *et al.* 2013, Atta *et al.* 2011) olduğunu gösterir. ΔG_{ads} değerleri -40 kJmol⁻¹'den daha negatif ise inhibitör moleküllerinden metal yüzeyine koordine tip kovalent bağ oluşumu ile elektronların transferini veya paylaşımını (kemisorpsiyon) içerir (Farag *et al.* 2012, Hegazy *et al.* 2013, Solmaz *et al.* 2011, Javadian *et al.* 2012, Liu *et al.* 2011, Liu *et al.* 2012)

İnhibitör çelik yüzeyinde yeni oluşmuş Fe^{2+} iyonları ile birleşerek metal inhibitör kompleksleri oluşturabilir (Azghandi *et al.* 2012).



10^{-3} M HCl + xM polimer ortamlarından elde edilen Langmuir adsorpsiyon izotemleri Şekil 4.15’de verilmiştir.



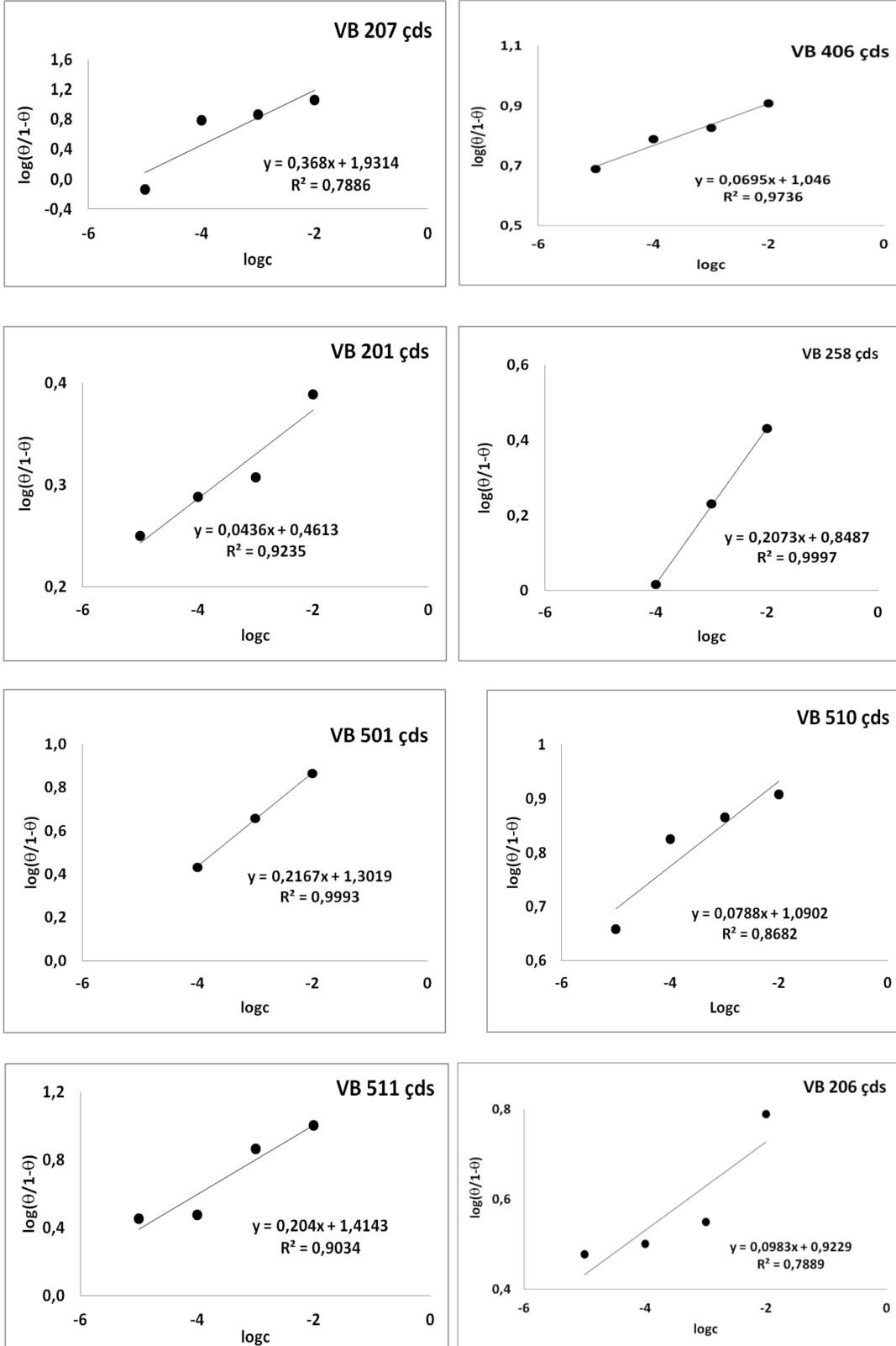
Şekil 4.15 10^{-3} M HCl + xM polimer ortamlarından elde edilen Langmuir adsorpsiyon izotemleri

Şekil 4.15’de asidik ortamda çalışılan bütün polimerlerin Langmuir adsorpsiyon denklemine uyduğu ve bir doğru verdiği görülmektedir. Eşitlik 4.2 ‘nin logaritması alınıp $\log c$ ’ye karşı $\log(\theta/(1-\theta))$ grafiği çizildiğinde, izotermelerin doğru denklemlerinde

ordinatın kesildiği değer (n) noktası $\log K_{ads}$ değeridir. Asidik ortamda en iyi inhibisyonu VB84 polimeri göstermiştir. En küçük n değeri VB 206'dadır. Adsorpsiyon izoterm eğrileri Tafel sonuçları ile uyumludur. Langmuir adsorpsiyon izotermine;

- i) Metal yüzeyi aynı özelliklere sahip adsorpsiyon sitelerine sahiptir ve her bir site bir adsorbantı tutar.
- ii) ΔG_{ads} bütün siteler için aynıdır ve birbirinden bağımsızdır.
- iii) Adsorbantlar başka bir adsorbant ile reaksiyona girmezler. Örneğin ΔG_{ads} üzerinde adsorbantların yan etkileşimleri yoktur.

Metal yüzeyinde adsorplanan moleküller ve adsorpsiyon ısıları değerlerinde değişiklikler artan yüzey kesri ile açıklanabilir. Langmuir izotermi tek tabakalı adsorpsiyonu kabul eder. Negatif ΔG_{ads} değerleri (Çizelge 4.7) çelik yüzeyi üzerinde adsorpsiyonun kendiliğinden ve kararlı olduğunu gösterir (Liu *et al.* 2012, Özkır *et al.* 2013, Daoud *et al.* 2014, Ahamad *et al.* 2009). Adsorpsiyon yalnız elektron çiftleriyle azot atomunun varlığında ve inhibitör molekülleri içinde delokalize elektronlar varlığında artar (Sabagh *et al.* 2013, Desimone *et al.* 2011). Fiziksel adsorpsiyon hem elektrik yüklü metal yüzeyi hem de çözeltilerde bulunan türlerin varlığında gerçekleşir. Boş düşük enerji elektron orbitaline sahip metal varlığında, gevşek bağlanmış elektronlar veya p elektron çifti ile heteroatomların boş d orbitalleri ile inhibitör molekülünün p elektronlarının yanı sıra heteroatomların bağ yapmamış elektronların etkileşimi yoluyla adsorplanırlar (Allam *et al.* 2007, Daoud *et al.* 2014, Srimathi *et al.* 2010, Al-Sabagh *et al.* 2013). N atomu ile hidrojenin bağlanması metal yüzeyi üzerine inhibitörün adsorpsiyonuna yardımcıdır (Singh *et al.* 2012). $\text{Çds} + xM$ polimer ortamlarından elde edilen Langmuir adsorpsiyon izotemleri Şekil 4.16'da verilmiştir. Şekil 4.16 incelendiğinde VB 207 polimeri için ordinatın kesildiği nokta $\log K_{ads}$ değeri izoterm doğru eğrileri içinde en yüksek değere sahiptir. Çds ortamında en yüksek inhibisyonu VB 207 polimeri göstermiştir. Bu polimeri VB 511, VB 501 ve VB 510 takip etmektedir. Bütün polimerler Langmuir adsorpsiyon denklemine uymuş ve bir doğru vermiştir. En kötü inhibisyon VB 201 polimeri göstermiştir.



Şekil 4.16 Çds + xM polimer ortamlarından elde edilen Langmuir adsorpsiyon izotermeleri

Adsorpsiyon metalin yüküne ve doğasına, metal yüzeyinin elektronik karakteristiklerine, çözücünün ve diğer iyonik türlerin adsorpsiyonuna, korozyon reaksiyonunun sıcaklığına ve çözelti arayüzeyinde elektrokimyasal potansiyele bağlıdır. İnhibitörün adsorpsiyonu metal yüzeyinde inhibitörün bağlanmasından sorumlu etkileşim iki tür oluşum içerir: Birinci (fiziksel adsorpsiyon) etkileşim iki zayıf yönlendirilmemiş etkileşim ve inhibitörün organik iyonlar veya dipoller metalin elektrik yüzeyi arasında elektrostatik etkileşimlerden oluşur.

Sıfır yük potansiyeli elektrostatik adsorpsiyon prosesinde önemli bir rol oynar. Metal yüzeyindeki yük korozyon potansiyeli (E_{kor}) ve sıfır yük potansiyeli (E_{pzc}) arasında potansiyel farkı terimleri (F) içinde açıklanabilir. Eğer F negatif ise katyonların adsorpsiyonu tercih edilir. İkinci tip etkileşim (adsorpsiyon) adsorplayıcı ve adsorbant arasında etkileşimler doğrudan yönetilen kuvvetler tarafından olur. Kimyasal adsorpsiyon yük paylaşımı veya koordine kovalent bağ oluşturmak için adsorbandan metal yüzeyi atomlarına yük transferini içerir.

Kimyasal adsorpsiyon, adsorpsiyon serbest enerjisinden ve fiziksel adsorpsiyonundan daha yüksek aktivasyon enerjisine sahiptir. Genellikle tersinmezdir. Adsorpsiyon izotermi, genellikle adsorpsiyon prosesini tanımlamak için kullanılırlar.

Bir korozyon inhibitörünün tanımlanmasında adsorpsiyon izotermi oluşturulması, metal inhibitör etkileşiminin doğası ile ilgili önemli ipuçları sağlayabilir. Organik moleküllerin adsorpsiyonu metal yüzeyi molekül arasındaki etkileşim enerjisi, su ve metal yüzeyi arasındaki daha büyük olursa gerçekleşir (Singh et al. 2012).

K_{ads} değerleri incelendiğinde diblok kopolimerlerin AISI 304 çelik yüzeyinde adsorpsiyonu kendiliğinden olmaktadır. ΔG_{ads} değerleri de bunu doğrulamaktadır. Çizelgeler 4.2 , 4.3, 4.4, 4.5 ve 4.6'da bulunan % inhibisyon değerleri ile K_{ads} ve ΔG_{ads} değerleri uyum içindedir. Daha önceki yorumlarımızda belirttiğimiz gibi DMA tekrarlayan birim sayısı arttıkça inhibisyon, K_{ads} ve ΔG_{ads} değerleri de artmaktadır. Özellikle diblok kopolimerlerde DMA tekrarlayan birim 79 ve üzerinde ise inhibisyon değerleri % 88 ve üzerindeki monomer formatında ise VB 84 asidik ortam % 91'dir.

Buna rağmen çift distile su ortamında pH = 7,6 iken BzCl ile kuaternize olmuş DMA yapısına sahip VB 207'de inhibisyon en yüksek değer olan % 92'dir ve tüm diblok

kopolimerler içinde en yüksek inhibisyona sahiptir. Yine Gibbs enerjisi en yüksek ikinci değer olan $-20,715 \text{ kJmol}^{-1}$ 'dir.

En yüksek Gibbs enerji değeri DMA monomerinin 10^{-3} M HCl içindeki çözeltisinde $-21,747 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak ve % inhibisyonu %91 olarak hesaplanmıştır.

VB 201 , VB 258 ve VB 406, DMA ve MMA birimlerini içeren diblok kopolimerlerdir. Bu yapılarda VB 201 ve VB 206'da $[(\text{DMA})_{78} - (\text{MMA})_{22}]$ aynı tekrarlayan birimlere sahiptir. ΔG_{ads} değerlerine bakıldığında betain yapılı VB 206 değeri daha büyük ve negatiftir. Bu da VB 206'nın yüzeyde kaplanma kesrinin (0,86) VB 201'den daha çok olduğunu göstermektedir. Yüzey kaplanma kesri arttıkça ΔG_{ads} değeri de artmıştır. VB 258'de ise $[(\text{DMA})_{76,5} - (\text{MMA})_{23,5}]$ DMA'nın bir buçuk birim azalması MMA'nın bir buçuk birim artması VB 201'e göre kaplanma kesri değerini iki kat arttırmıştır. Bununla birlikte K_{ads} değeri çift distile su ortamında VB 201'de 2,893 iken, VB 258 de 7,058 olarak gözlenmiştir. Kapanma kesri değeri artmıştır.

VB 510, VB 511 ve VB 501 de tekrarlayan DMA birimi arttıkça yüzey kaplanma kesri değeri de artmıştır. Bununla birlikte VB 501'de en büyük K_{ads} ve ΔG_{ads} değerlerinin olması fiziksel adsorpsiyon için optimum DMA ve DPA tekrarlayan birimlerinin 79 ve 21 olduğu anlaşılmaktadır. PDMA polimeri (VB 84) monoblok yapısında 0,91 kaplama kesrine ve en yüksek ΔG_{ads} değerine yakındır. Bu da PDMA'nın yüzeye daha çok adsorplandığını ve korozyonu önlediğini gösterir.

Çizelge 4.7. Polimerlerin 10^{-3} M HCl ve çift distile su ortamlarında Tafel ekstrapolasyonu yöntemiyle elde edilen termodinamik adsorpsiyon parametreleri

İNHİBİTÖR	K_{ads} ($dm^3 mol^{-1}$)	ΔG_{ads} ($kJ mol^{-1}$)
VB 201	2.893	-12.455
VB 258	7.058	-14.643
VB 206	8.373	-15.062
VB 406	11.117	-15.757
VB 510	12.308	-16.006
VB 511	25.960	-17.837
VB 501	20.040	-17.202
VB 207	85.389	-20.757
VB 84(asidik)	675.927	-25.831
VB 206 (asidik)	6,759	-14.536
VB 207 (asidik)	7.140	-14.671
VB 406 (asidik)	71.730	-20.330
VB 371(asidik)	28.807	-18.092
VB 361(asidik)	34.451	-18.530

4.3 Çözelti (ICP-OES) Analiz Bulguları

AISI 304 paslanmaz çeliğin 10^{-3} M HCl+ 10^{-2} M polimer ve çift distile su + 10^{-2} M polimer ortamlarında bir hafta bekletildikten sonra çözeltiye geçen elementlerin analizleri (Cr, Cu, Mn, Fe, Ni) Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Spectro Genesis Fee model Plazma Optik Emisyon Spektrometresinde (Inductively Coupled Plasma Optical Emmision Spectrometry = ICP OES) yaptırılmıştır. ICP-OES çözelti analizleri Çizelge 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.8. ICP-OES çözelti analizleri

İnhibitör	Cr (mgL⁻¹)	Cu (mgL⁻¹)	Fe (mgL⁻¹)	Ni (mgL⁻¹)	Mn (mgL⁻¹)
10⁻³ M HCl	0,059	0,723	1,900	0,102	0,085
Çds	----	----	0,009	----	0,034
VB406(Asidik)	----	----	0,009	----	0,034
VB 206 (Asidik)	12,329	922,270	440,496	12,349	40,734
VB 207(Asidik)	264,749	53,118	1484,37	140,773	78,140
VB 201	----	8,628	6,873	----	20,150
VB 258	----	4,263	-----	----	23,288
VB 206	----	----	3,966	----	36,817
VB 406	----	----	7,298	----	22,058
VB 510	----	17,996	5,436	----	12,305
VB 511	----	----	4,613	----	19,783
VB 371	1638,39	24,148	6982,08	782,773	350,278
VB 361	865,268	35,147	4551,94	430,659	185,674
VB 501	----	15,090	38,317	77,776	20,122
VB 84	----	----	5,950	----	19,976

---- Belirlenememiştir

Demir (Fe) en çok VB 371’de çözeltiye geçmiştir (Çizelge 4.8). VB 371 en dallanmış yapıya sahip ve sterik etkiden dolayı yüzeyde tutunması zorlaşmaktadır. Çizelge 4.2’ de 10⁻² M derişiminde %85 inhibisyon göstermesi VB 371’in çelik yüzeyinde aktif korozyon bölgelerini kapatarak korozyonu önlediğini göstermektedir.

VB 206 ve VB 207, 10⁻³M HCl ortamlarında 10⁻² M derişiminde sırayla %77 ve % 83 inhibisyon göstermişlerdir. Asidik ortamlarda çelik çok kolay çözünmekte Cl⁻ iyonları ile çözünebilir kompleksler oluşturmaktadır. Bu da demirin (Fe) çözünmelerini arttırmaktadır.

Diğer inhibitörlere bakıldığında çift distile ortamı ve pH=7,6'da maksimum 38,3 ppm olarak VB 201'de çözünme olmuştur.

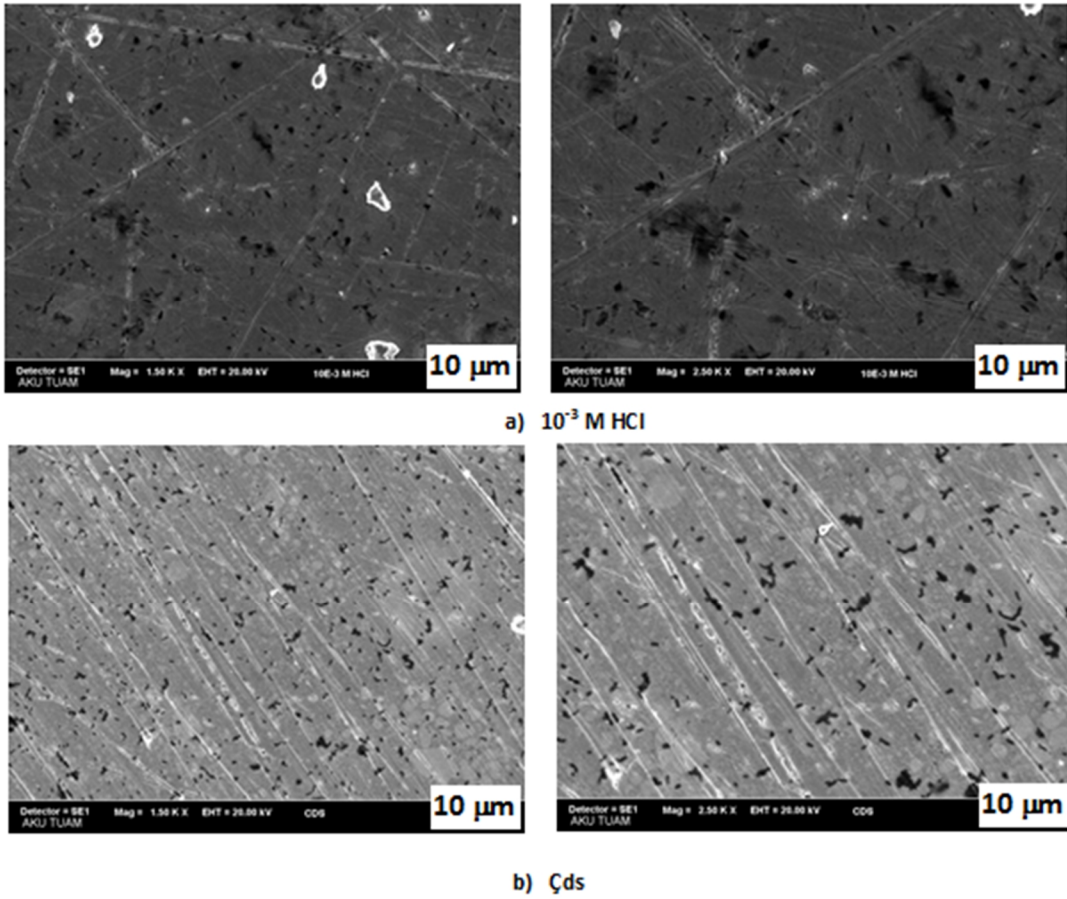
Mn'nın çözeltiliye geçen miktarları karşılaştırıldığında; en fazla Mn yine VB 371'de asidik ortamda çözünmüş (Çizelge 4.8), bunu VB 361 ve VB 207 takip etmiştir. VB 371 ve VB 361 tek tür monomerlerden oluşan polimerlerdir. Bu ikisi suda çözünmektedir. Aynı zamanda bunların dallanmış yapıları Azot (N) grubundaki iki elektron boşluğu ile HCl'de çözünebilmekte ama inhibisyon az olmaktadır. VB207 yapısında MMA grubu olması nedeniyle asidik bir karakter taşımaktadır.

Cr'un çözeltiliye geçen miktarları karşılaştırıldığında; asidik ortamlarda daha çok çözünmüştür (Çizelge 4.8).

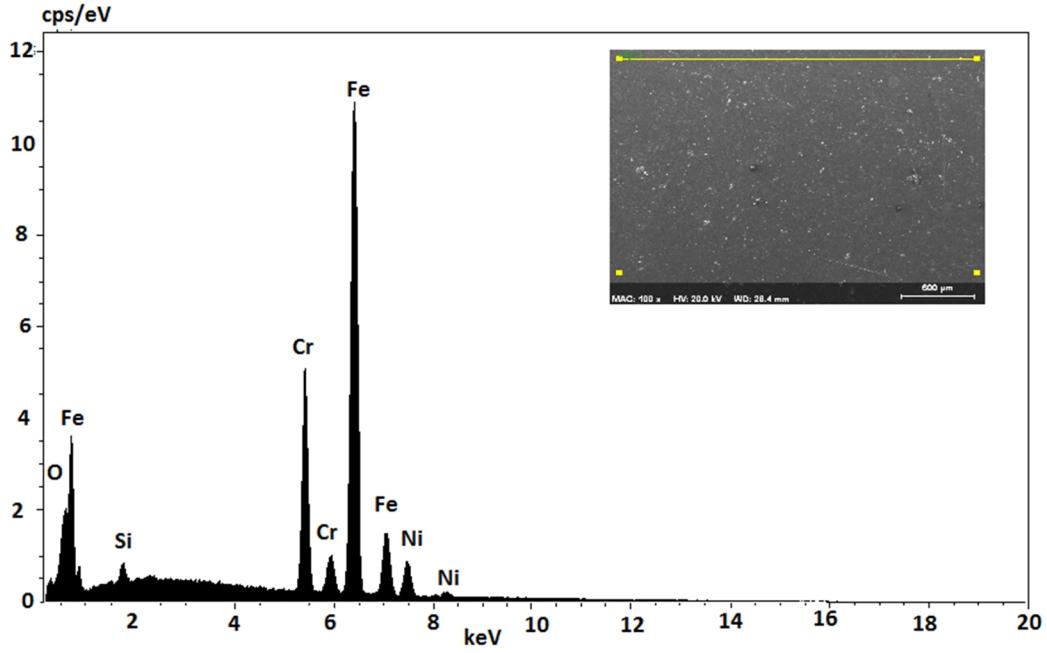
Bakır (Cu) ve nikel (Ni)'de asidik ortamda daha çok çözünmüşler. Özellikle VB361 VB371, VB206 ve VB207 ortamlarında çözünmenin daha çok olduğu gözlemlenmiştir.

4.4. SEM-EDX Analiz Bulguları

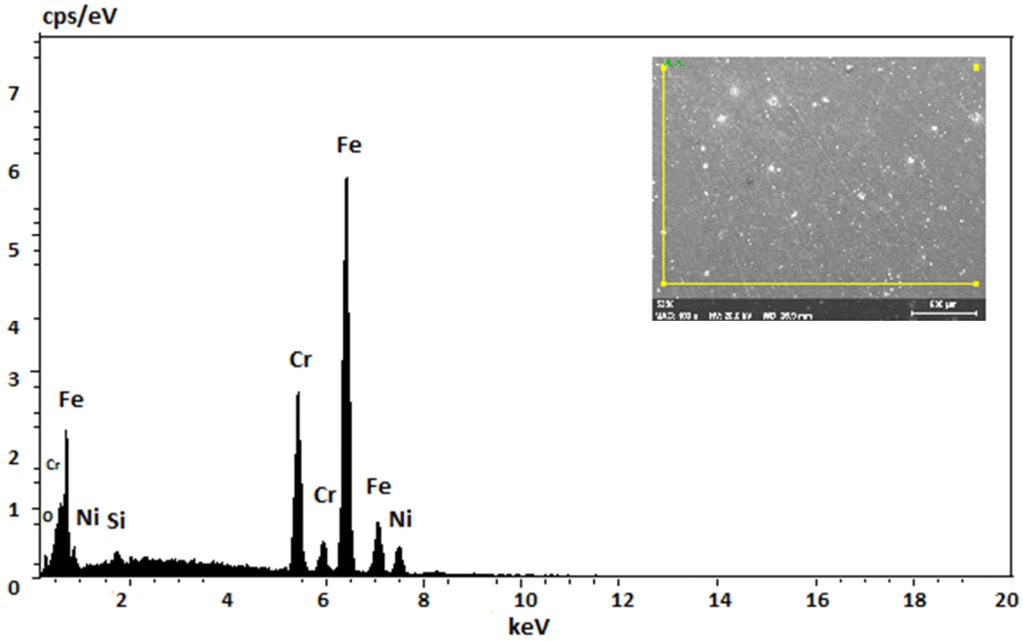
Polimerler en iyi inhibisyonu 10^{-2} M derişimde göstermişlerdir. Bu nedenle kullanılan polimerlerin 10^{-2} M derişimli (çift distile su ve HCl) çözeltileri hazırlanmıştır. 100 mL hacimli kahverengi cam şişelere birer adet yüzeyi parlatılan AISI 304 paslanmaz çeliklerinden konulmuş ve üzerine 10^{-2} M derişimli polimer çözeltilerinden 20 ml olacak şekilde eklenmiştir. Şişelerin ağzı kapatılarak 22 °C’li su banyosunda bir hafta bekletilmiştir. Bir hafta sonunda elektrotlar polimerli çözeltiden çıkarılıp yüzey analizleri yapılmıştır. 10^{-3} M HCl ve çds ortamında bir hafta bekletilen AISI 304 SS’in SEM görüntüleri Şekil 4.17’de , EDX spektrumları Şekil 4.18 ve 4.19’da verilmiştir.



Şekil 4.17 10^{-3} M HCl ve çds ortamında bir hafta bekletilen AISI 304 SS’in SEM görüntüleri



Şekil 4.18 10^{-3} M HCl çözeltisinde bir hafta bekleddikten sonra AISI 304 SS'in EDX Spektrumu



Şekil 4.19 Çds'de bir hafta bekleddikten sonra AISI 304 SS'in EDX Spektrumu

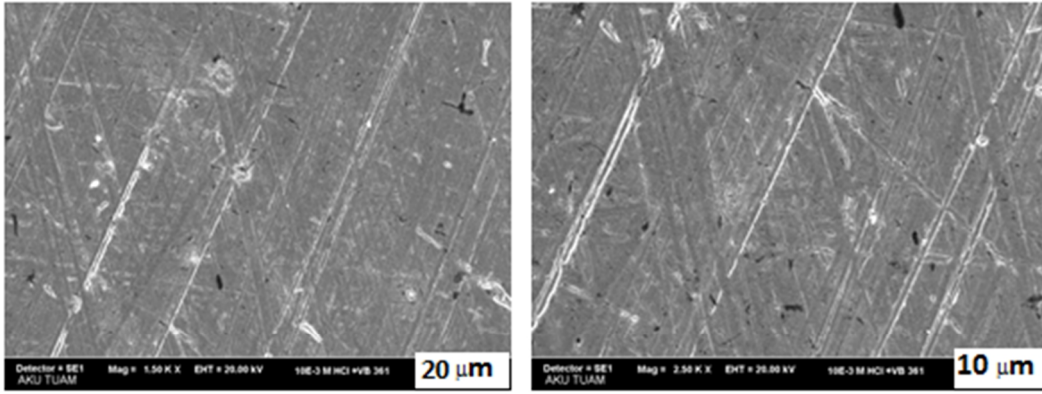
Şekil 4.17a'da yüzeyin düzgün olmadığı, siyah noktalı yerlerde bölgesel korozyon olduğu düşünülmektedir. Zımpara izlerinin olduğu çizgiler daha belirginleşmiştir. Şekil 4.17b'de siyah noktalar Şekil 4.17a'dakine göre oldukça küçüktür. Şekil 4.17a'da

korozyon daha fazla olmuştur. Çünkü asitli ortamlarda metal yüzeyi çıplaktır, korozyona daha hızlı uğrar. Çift distile su ortamında pH=7,6 nötre çok yakın bir ortam. Nötr ortamda metal yüzeyinde katodik reaksiyon oksijen ya da suyun indirgenmesi şeklindedir. Metal yüzeyinde HCl ortamında olduğu gibi aşındırıcı reaksiyonlar gerçekleşmez. Bu nedenle çds ortamında metal daha az korozyona uğrar.

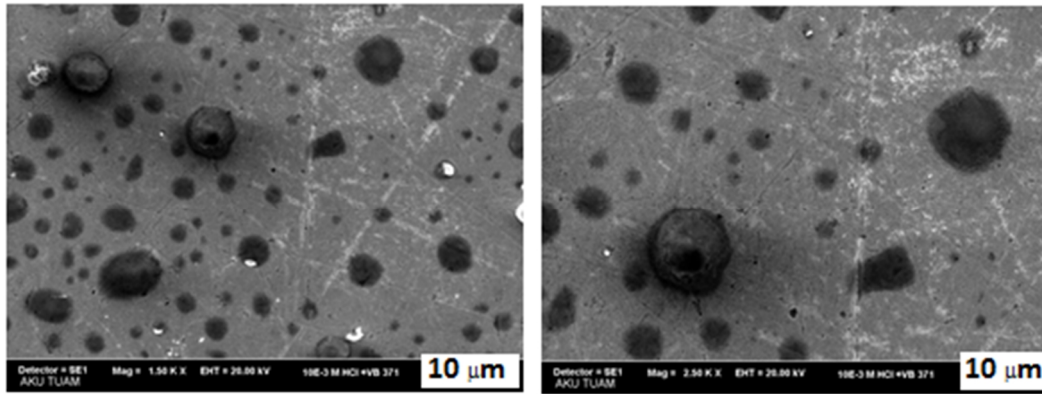
10^{-3} M HCl + 10^{-2} M polimer (VB84, VB361, VB371) ortamlarında bir hafta bekletilen AISI 304 SS'in SEM görüntüleri Şekil 4.20'de ve EDX Spektrumları Şekil 4.21, 4.22 ve 4.23'de verilmiştir.

VB 361, VB 371, VB 84'ün SEM görüntüleri (Şekil 4.20) incelendiğinde en homojen yapının VB 84'de olduğu görülmektedir. 10^{-2} M inhibitör derişimlerinde gösterdikleri inhibisyonda metali koruma sıraları VB 84>VB 361>VB 371 şeklinde azalmıştır (Çizelge 4.2). İnhibitörlü ortamda çelik yüzeyinin daha düzgün olmasının nedeni inhibitör moleküllerinin çelik yüzeyinin reaksiyon siteleri ile etkileşime girmesidir. Bu çelik yüzeyinin üzerinde yüzey kaplanma kesrinin artmasıyla sonuçlanır. Öyle ki demir ve agresif ortam arasındaki temas azalır. Sonra mükemmel inhibisyon etkisini gösterir (Javadian *et al.* 2013).

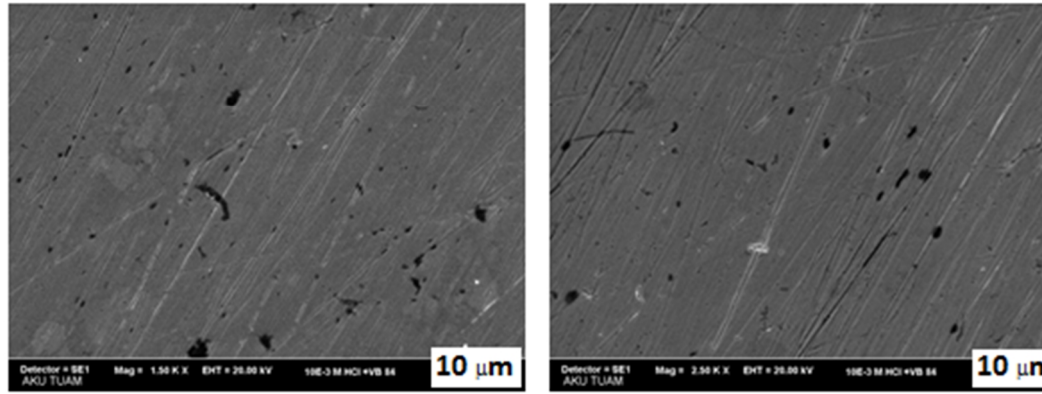
İnhibitörsüz ortamda (Şekil 4.17) yüzey oldukça zarar görmüş, inhibitör varlığında (Şekiller 4.20, 4.24, 4.29, 4.34) daha düzgün bir yüzey vardır. Bu inhibitör moleküllerinin çelik yüzeyinde koruyucu bir film oluşturarak çeliğin çözünmesinin engellediğini göstermektedir (Frag *et al.* 2012).



a) 10^{-3} M HCl + VB 361



b) 10^{-3} M HCl + VB 371



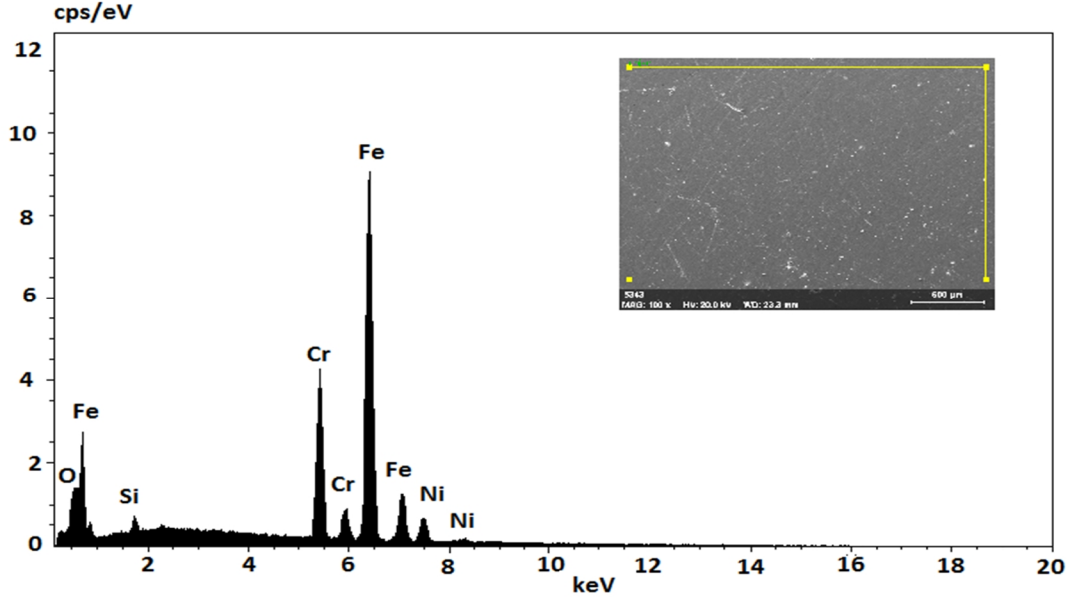
c) 10^{-3} M HCl + VB 84

Şekil 4.20 10^{-3} M HCl + 10^{-2} M polimer (VB84, VB361, VB371) ortamlarında bir hafta bekletilen AISI 304 SS'in SEM görüntüleri

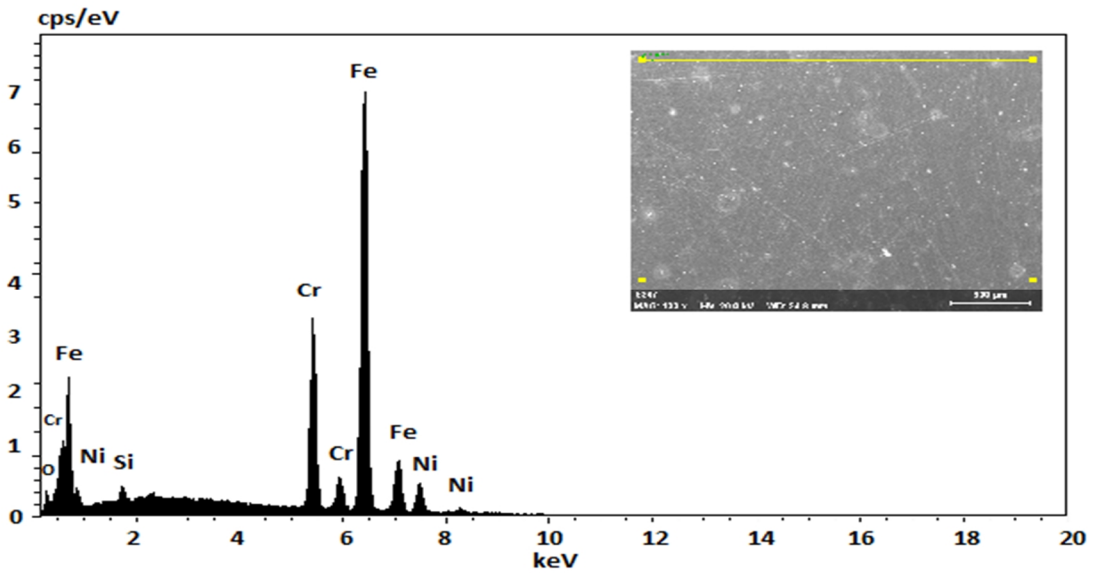
Metalik malzemelerin korozyonunu azaltan inhibitörler üç çeşittir:

- i) inorganik inhibitörler
- ii) organik inhibitörler
- iii) karma malzeme (material) inhibitörleri

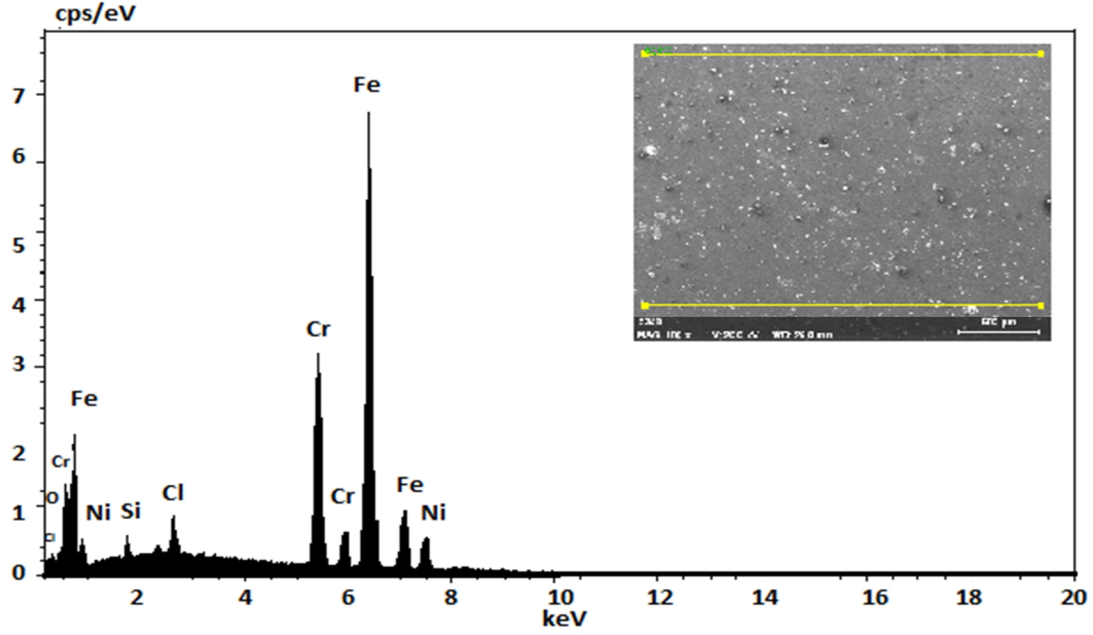
İnhibitörlerin çeliğin yüzeyini koruma mekanizması şöyle olabilir; inhibitör molekülleri ilk olarak çelik yüzeyine adsorplanmış olabilir ve elektrot yüzeylerinin bazı sitelerini örtmüş olabilirler. İnhibitörler çelik yüzeyinde monomoleküler tabakalar oluşturmuş olabilirler. Bu tabakalar çeliği hidrojen iyonları saldırısından ve demirin çözünmesinden korur (Al Sabagh *et al.* 2013).



Şekil 4.21 10^{-3} M HCl+ 10^{-2} M VB 84 çözeltisinde bir hafta bekledikten sonra AISI 304 SS'in EDX Spektrumu



Şekil 4.22 10^{-3} M HCl+ 10^{-2} M VB 361 çözeltisinde bir hafta bekledikten sonra AISI 304 SS'in EDX Spektrumu



Şekil 4.23 10^{-3} M HCl+ 10^{-2} M VB 371 çözeltisinde bir hafta bekleddikten sonra AISI 304 SS'in EDX Spektrumu

Tafel hesaplamaları (Çizelge 4.2, Şekiller 4.1, 4.2, 4.3) ve SEM görüntüleri (Şekil 4.20) birbiri ile uyumludur. EDX % atom değerlerine (Çizelge 4.9) bakıldığında (Şekiller 4.21, Şekil 4.22, Şekil 4.23) asidik ortamda metal yüzeyi çıplaktır. VB 371'in yüzeyinde (Şekil 4.23) Cl^- iyonları bulunmaktadır. Cl^- iyonları çok koroziftir ve metallerde genelde çukur korozyonuna neden olur. VB 371'in SEM görüntüsünde (Şekil 4.20b) koyu noktali bölgenin yapılan nokta analizinde oksijen ve klorür oranı artmış diğer elementlerin ise bu bölgede oranları azalmıştır. Yani bölgesel olan o noktalarda demirin yükseltgenmeye uğrayarak korozyona uğradığını gösterir. Oluşan Fe^{+2} iyonları oksijenle birleşerek demir oksiti oluşturmuş olabilir. Ya da Cl^- iyonları ile oksijen ClO^- , Cl_2O , ClO_3^- , ClO_4 gibi yüzeyde çözünen tuzlar oluşturmuş olabilir. Koyu yerler küçük olduğu için çelik yüzeyinde küçük anot büyük katot etkisi geometrik faktör etkisi olmakta bu da koyu bölgelerde korozyon hızını artırarak pitting korozyonuna neden olmaktadır.

VB 361'in yüzeyi (Şekil 4.20 a) VB 371'e (Şekil 4.20 b) göre daha düzgün ve homojendir, zımparalama hataları olmakla birlikte inhibitör yüzeyi daha fazla kapatmış. VB 361, VB 371'den daha iyi inhibitör özelliği göstermiştir. VB 371 bütün polimerler içinde en fazla dallanmış yapıya sahip olanıdır. Bu dallanma nedeniyle sterik etki

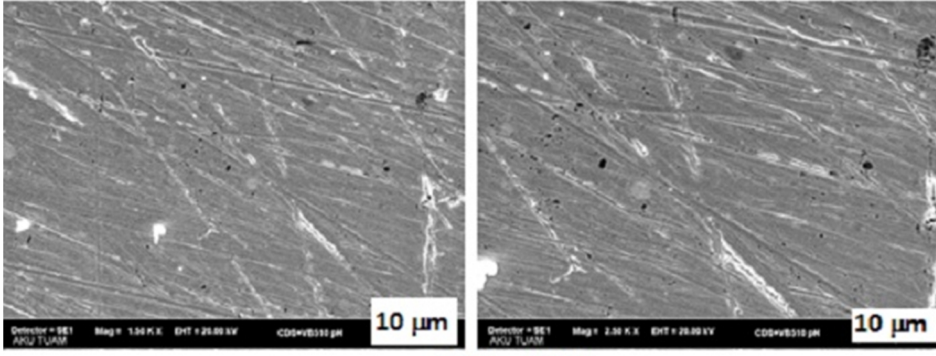
oluşmakta ve inhibitör yüzeye daha iyi adsorplanmamaktadır. Dallenmanın en az olduğu polimer VB 84'tür (Şekil 4.20 c). Yüzeyde tutunması daha kolay olduğu için çelik üzerindeki aktif korozyon bölgelerini kapatarak korozyonu önlemede etkili olmuştur.

Çizelge 4.9. 10^{-3} M HCl + 10^{-2} M polimer ortamında bir hafta bekletilen AISI 304 SS'in EDX % atom değerleri

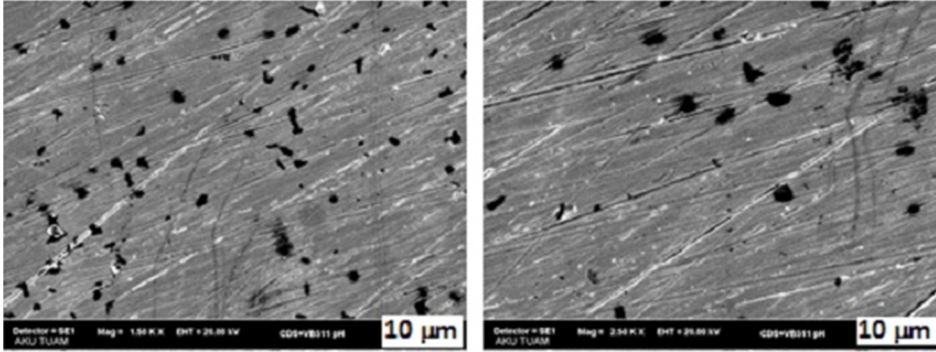
	Oksijen (O)	Silisyum (Si)	Krom (Cr)	Nikel (Ni)	Demir (Fe)	Klor (Cl)	Karbon (C)	Kükürt (S)
10^{-3} M HCl	0,01	1,28	20,08	7,17	71,47	---	---	---
+ VB 84	0,01	1,31	20,25	6,95	71,48	---	---	---
+VB206	0,01	1,17	20,15	7,25	71,41	---	---	---
+VB207	0,01	0,86	20,46	6,91	71,76	---	---	---
+VB361	0,01	0,75	20,30	7,16	71,77	---	---	---
+VB371	3,78	0,87	19,14	7,12	67,19	1,91	---	---
+VB406	0,02	0,83	20,04	7,20	71,92	---	---	---

Çizelge 4.7' de VB 84 en yüksek K_{ads} ve ΔG_{ads} değerlerine sahip olması VB 84 ' ün çelik yüzeyine en iyi adsorplanan inhibitör olduğunu göstermektedir.

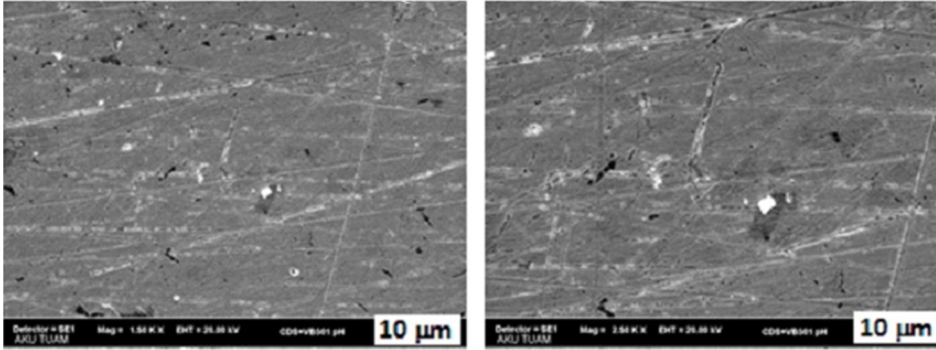
$\text{Çds} + 10^{-2}$ M polimer (VB501, VB510, VB511, VB 207) ortamlarında bir hafta bekletilen AISI 304 SS'in SEM görüntüleri Şekil 4.24 ,EDX spektrumları Şekil 4.25, 4.26, 4.27, 4.28'de verilmiştir.



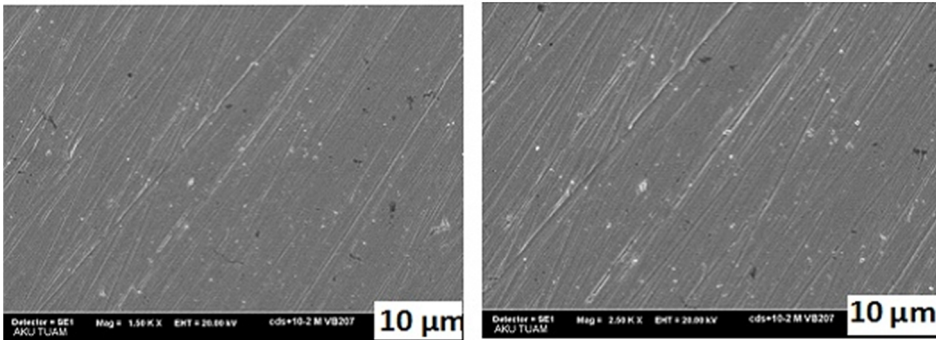
a) Çds + VB510



b) Cds + VB 511



c) Çds + VB 501



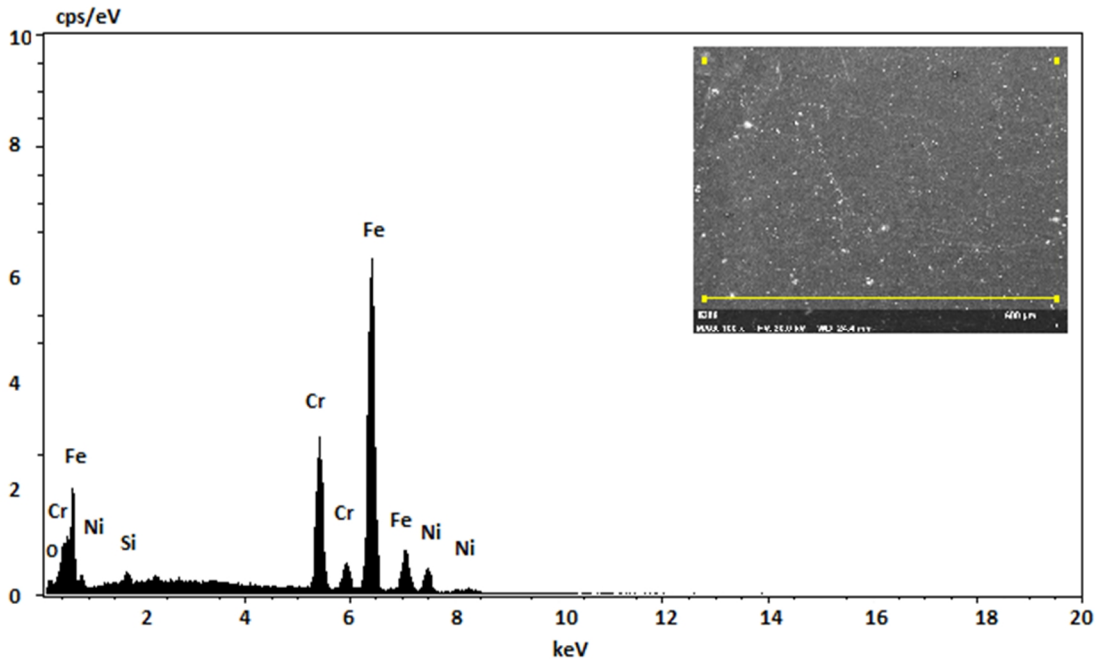
d) Çds + VB 207

Şekil 4.24 Çds + 10^{-2} M polimer (VB510, VB511, VB501, VB 207) ortamlarında bir hafta bekletilen AISI 304 SS'in SEM görüntüleri

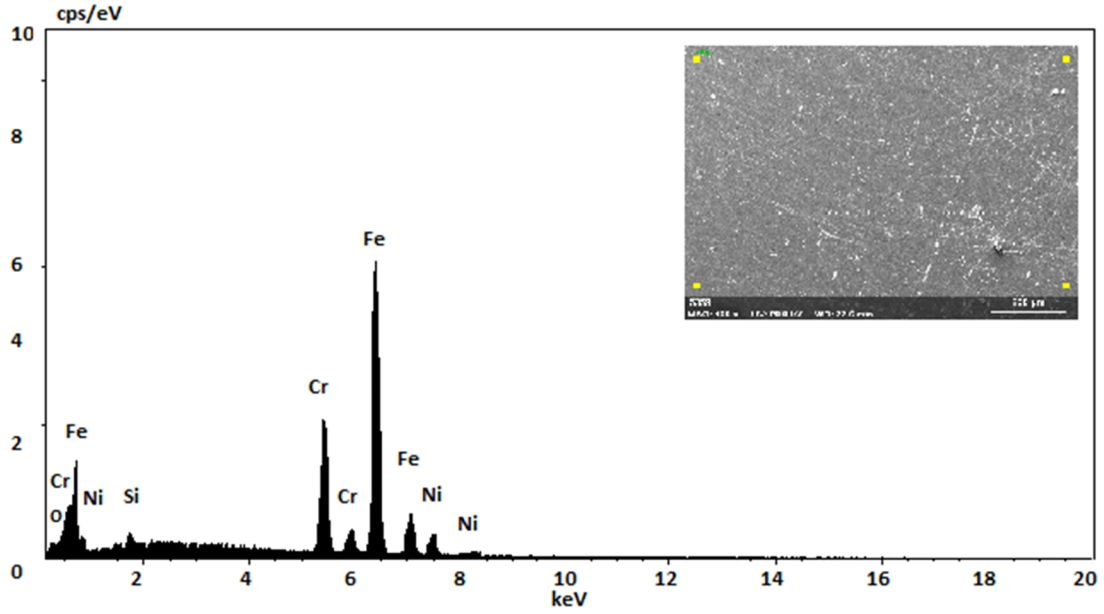
VB 510, VB 511 ve VB 501'in inhibisyon değerleri birbirine çok yakındır (Şekil 4.24, Çizelge 4.3). Çds + VB 511' in yapısında görünen siyah noktalar (Şekil 4.24 b) çeliğin dökülmesi sırasındaki hatalardan kaynaklanan döküm noktası hataları olabilir. VB 501(Şekil 4.24 c) ve VB 510'da (Şekil 4.24 a) bu hatalar görünmemektedir. Yüzeyler daha homojen ve tekdüzedir. Sadece zımparalama hataları görünmektedir. Çizelge 4.1' deki VB511'de yapıda DMA tekrarlayan birimin artmış olması korozyonda etkilidir. VB 511 'in EDX analizinde (Çizelge 4.10, Şekil 4.27) Cr oranının artması yüzeyde (VB 501 ve VB 510'a göre) koruyucu krom oksitlerin oluşmasına neden olmuştur. Bu durum ise inhibisyonunda etkili olmuştur.

VB 511'de ki DPA bloğuna ait dallanmış yapı ve DMA'nın az tekrarlayan birime sahip olması çelik yüzeyinin örtülmesinde ve korozyonu önlemede etkili olmuştur.

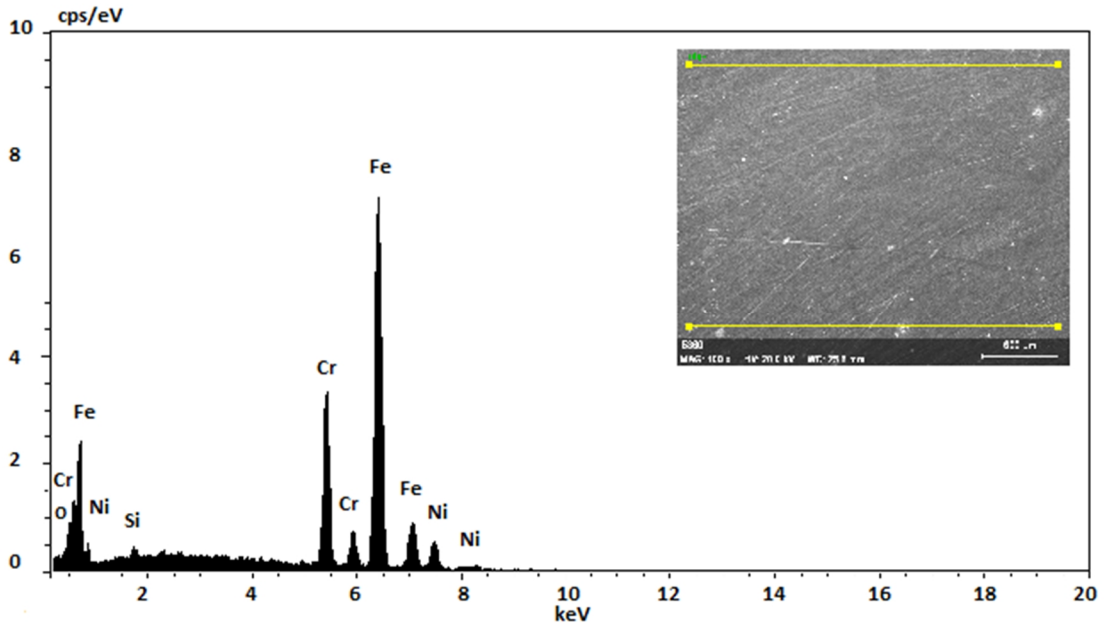
EDX analizleri (Çizelge 4.10) incelendiğinde VB511 'in çelik yüzeyinde en fazla Cr ve Ni % atom değerlerine sahiptir. Bu da VB 511 'in neden yüksek korozyon inhibisyonu gösterdiğini açıklamaktadır. Yüzeyde bulunan Cr ve Ni oksijenle birleşerek oksitlerini oluşturmakta bu da çeliğin yüzeyinde koruyucu bir oksit filmi oluşmasına neden olmaktadır. Oluşan bu koruyucu oksit filmi çelik ile çözeltinin temasını keserek korozyonun azalmasına neden olmuştur.



Şekil 4.25 Çds +10⁻² M VB 501 çözeltisinde bir hafta bekledikten sonra AISI 304 SS'in EDX Spektrumu

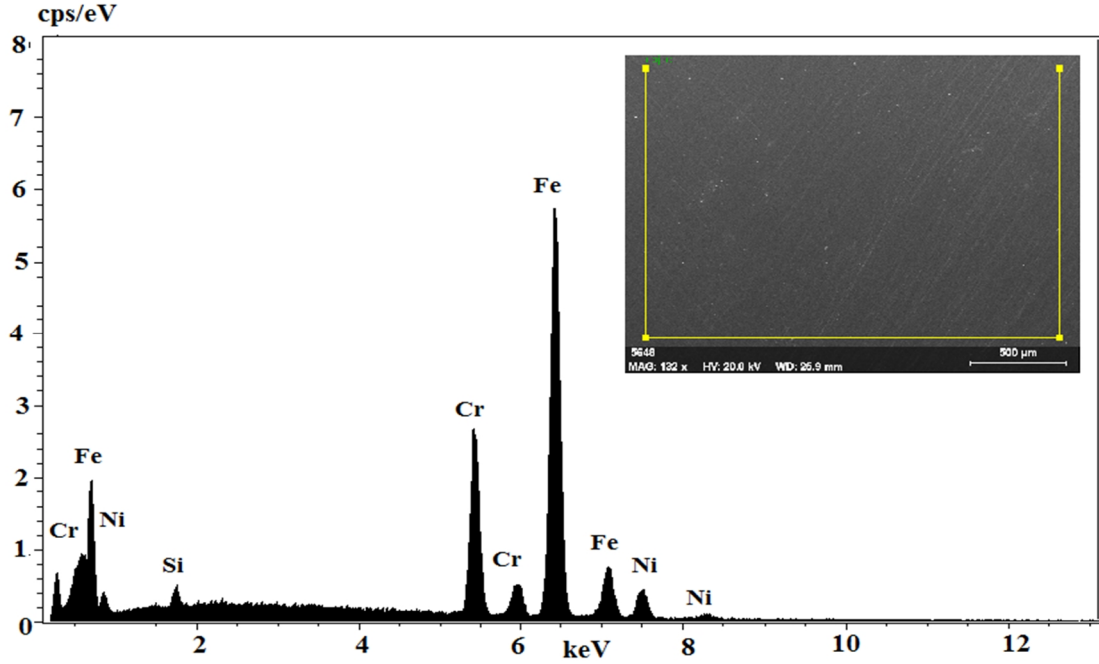


Şekil 4.26 $\text{Çds} + 10^{-2} \text{ M VB 510}$ çözeltisinde bir hafta bekledikten sonra AISI 304 SS'in EDX Spektrumu



Şekil 4.27 $\text{Çds} + 10^{-2} \text{ M VB 511}$ çözeltisinde bir hafta bekledikten sonra AISI 304 SS'in EDX Spektrumu

Şekil 4.24' de VB 207 'nin SEM görüntüsü oldukça homojendir. Yüzejde korozyon olmamıştır. VB 207 çds ortamında diğer tüm polimerlerle karşılaştırıldığında en iyi inhibisyonu gösteren diblok kopolimerdir.



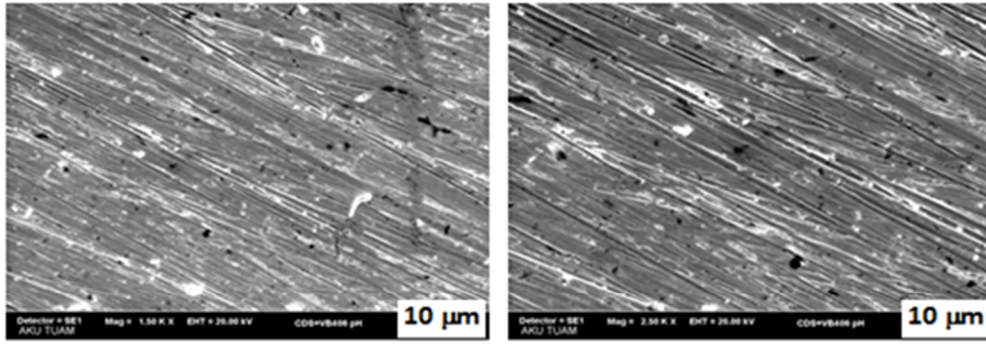
Şekil 4. 28 $\text{Çds} + 10^{-2} \text{ M VB 207}$ çözeltisinde bir hafta bekleddikten sonra AISI 304 SS'in EDX Spektrumu

Çizelge 4.10. $\text{Çds} + 10^{-2} \text{ M}$ polimer ortamında bir hafta bekletilen AISI 304 SS'in EDX % atom değerleri

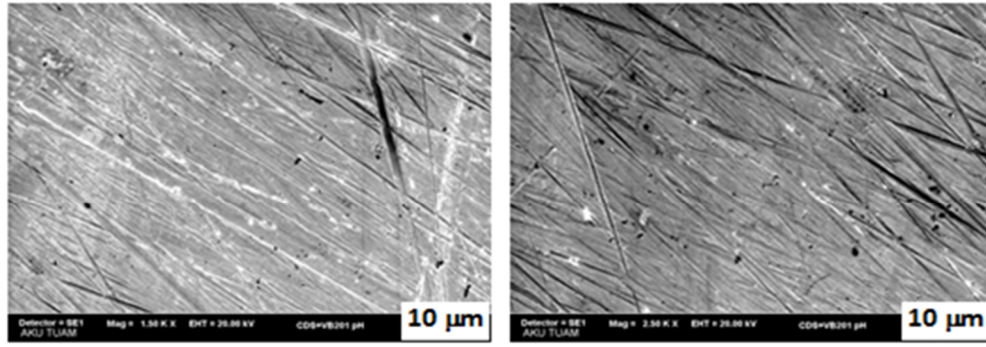
	Oksijen (O)	Silisyum (Si)	Krom (Cr)	Nikel (Ni)	Demir (Fe)	Klor (Cl)	Karbon (C)	Kükürt (S)
ÇDS	0,01	0,85	20,15	7,52	71,47	---	---	---
+ VB201	0,00	0,57	20,13	7,17	72,12	---	---	---
+ VB206	37,33	0,49	3,57	1,19	12,41	---	40,54	4,46
+ VB258	0,02	2,36	19,56	7,21	70,85	---	---	---
+ VB406	0,02	0,86	20,07	7,73	71,33	---	---	---
+ VB501	0,02	0,74	19,91	7,43	71,89	---	---	---
+ VB510	0,02	1,66	19,00	8,13	71,18	---	---	---
+ VB511	0,02	0,85	20,41	7,77	70,94	---	---	---

Çizelge 4.7 incelendiğinde (VB 501, VB 511, VB 510 kendi aralarında karşılaştırıldığında) en yüksek ΔG_{ads} değerine sahip olanın VB 511 olduğu görülmektedir. Tafel yorumlarında da belirtildiği gibi artan DMA oranı inhibisyonda ve çelik yüzeyinin yapısının homojen ve tek düze olmasında etkili olmuştur.

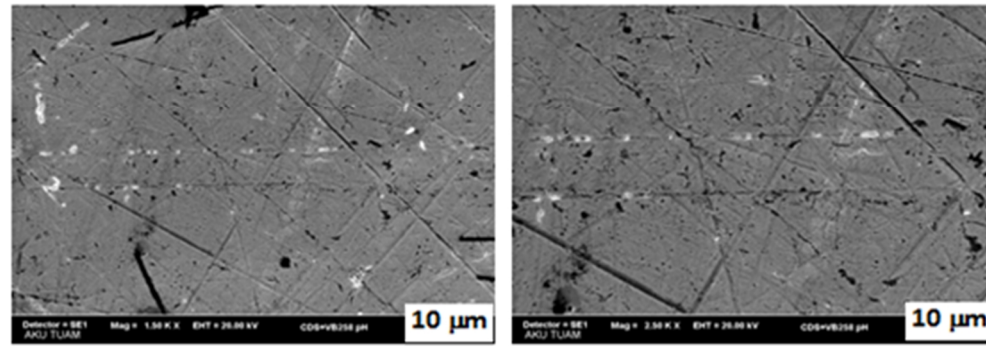
$Çds + 10^{-2}$ M polimer (VB406, VB251, VB258, VB206) ortamlarında bir hafta bekletilen AISI 304 SS'in SEM görüntüleri Şekil 4.29, EDX spektrumları Şekil 4.30, 4.31, 4.32, 4.33'de verilmiştir.



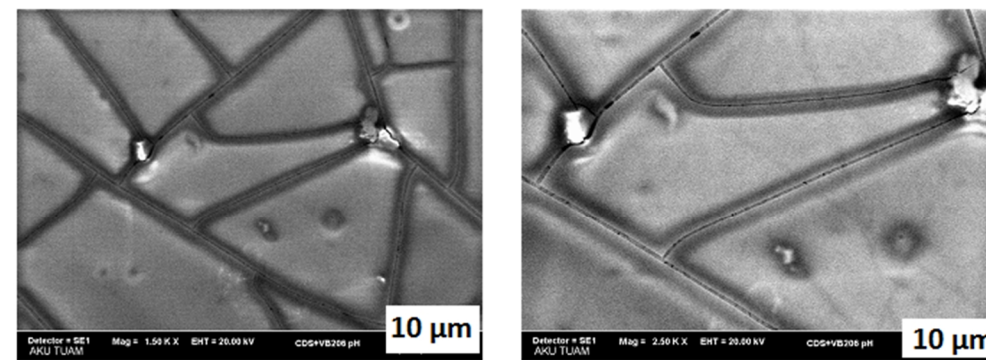
a) Çds + VB406



b) Çds + VB201



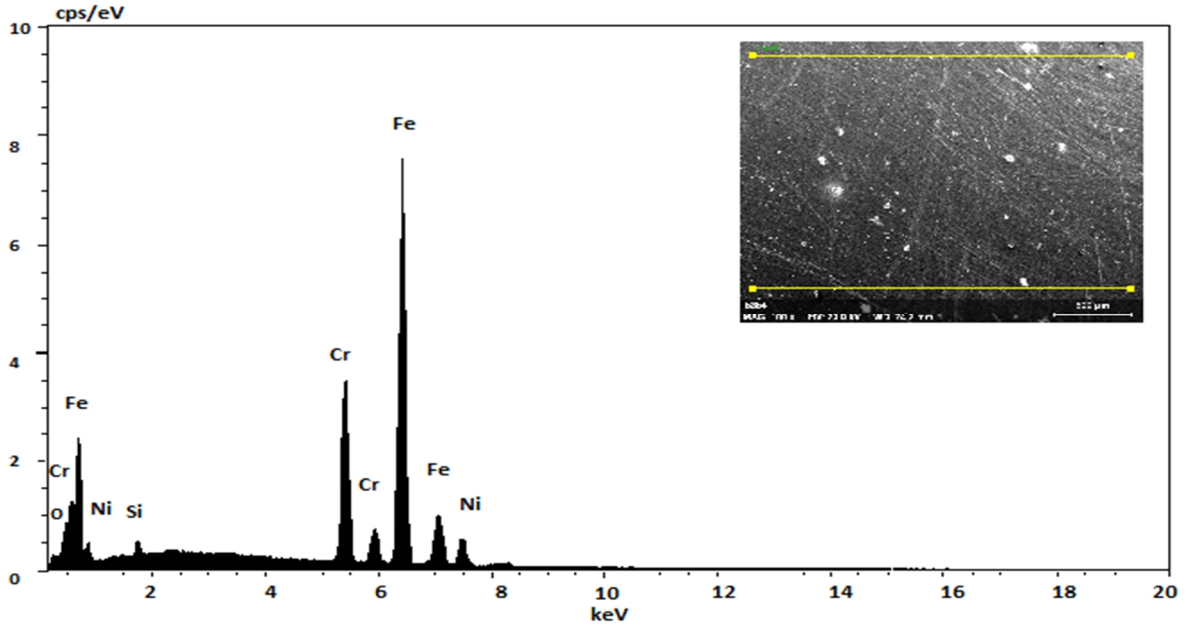
c) Çds + VB258



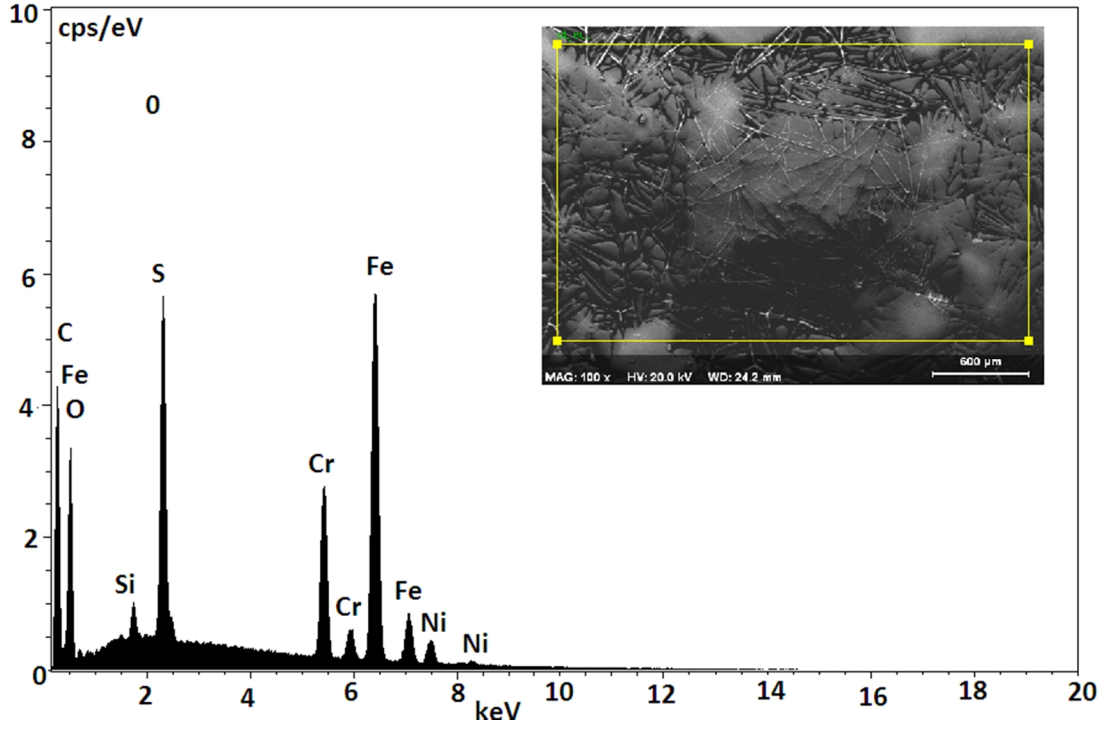
d) Çds + VB 206

Şekil 4.29 Çds + 10^{-2} M polimer (VB 406, VB 251, VB 258, VB 206) ortamlarında bir hafta bekletilen AISI 304 SS'in SEM görüntüleri

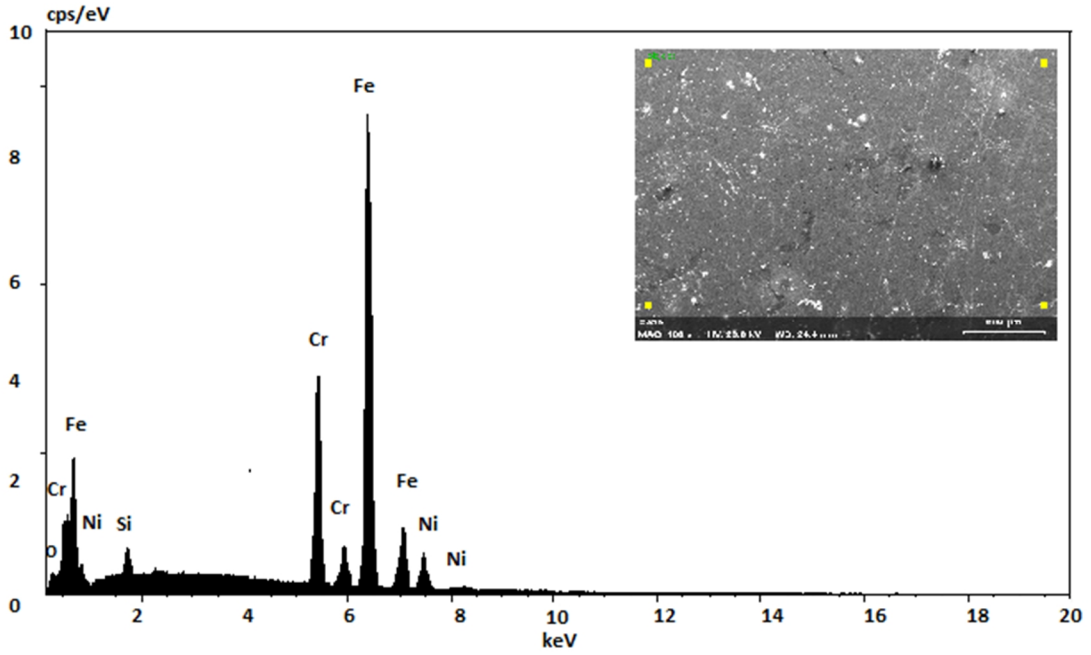
VB 406 SEM görüntüsünde (Şekil 4.29 a) bulunan zımpara ve döküm hata izleri daha az belirgindir. VB 201 ve VB 258'de (Şekil 4.29 b,c) zımpara izleri daha belirgin. VB 201 ve VB 258'de ikinci diblok kopolimer metil metakrilik asit yapıda dallanma çok azdır. pH=7,6'da metil metakrilat bloğu korozyonu önlemede etkili olmamakta çelik yüzeyinde asidikliği arttırmaktadır. VB 206'nın SEM görüntüsü (Şekil 4.29 d) diğerlerinden oldukça farklıdır. Yüzey geometrik yapılardan oluşmuş. Çift distile su ortamında, VB 207'ye en yakın inhibisyon değerine sahiptir. VB206'nın Şekil 4.31'deki EDX spektrumunda ve Çizelge 4.10'daki sayısal değerlere bakıldığında yüzeyinde diğerlerinden farklı olarak kükürt ve karbon bulunmaktadır. En yüksek oksijen miktarı da VB 206'nın yüzeyindedir (Şekil 4.33). Bu nedenle yüzeyi diğer VB 406, VB 201 ve VB 258'den farklıdır.



Şekil 4.30 $\text{Çds} + 10^{-2} \text{ M VB 201}$ çözeltisinde bir hafta bekleddikten sonra AISI 304 SS'in EDX Spektrumu

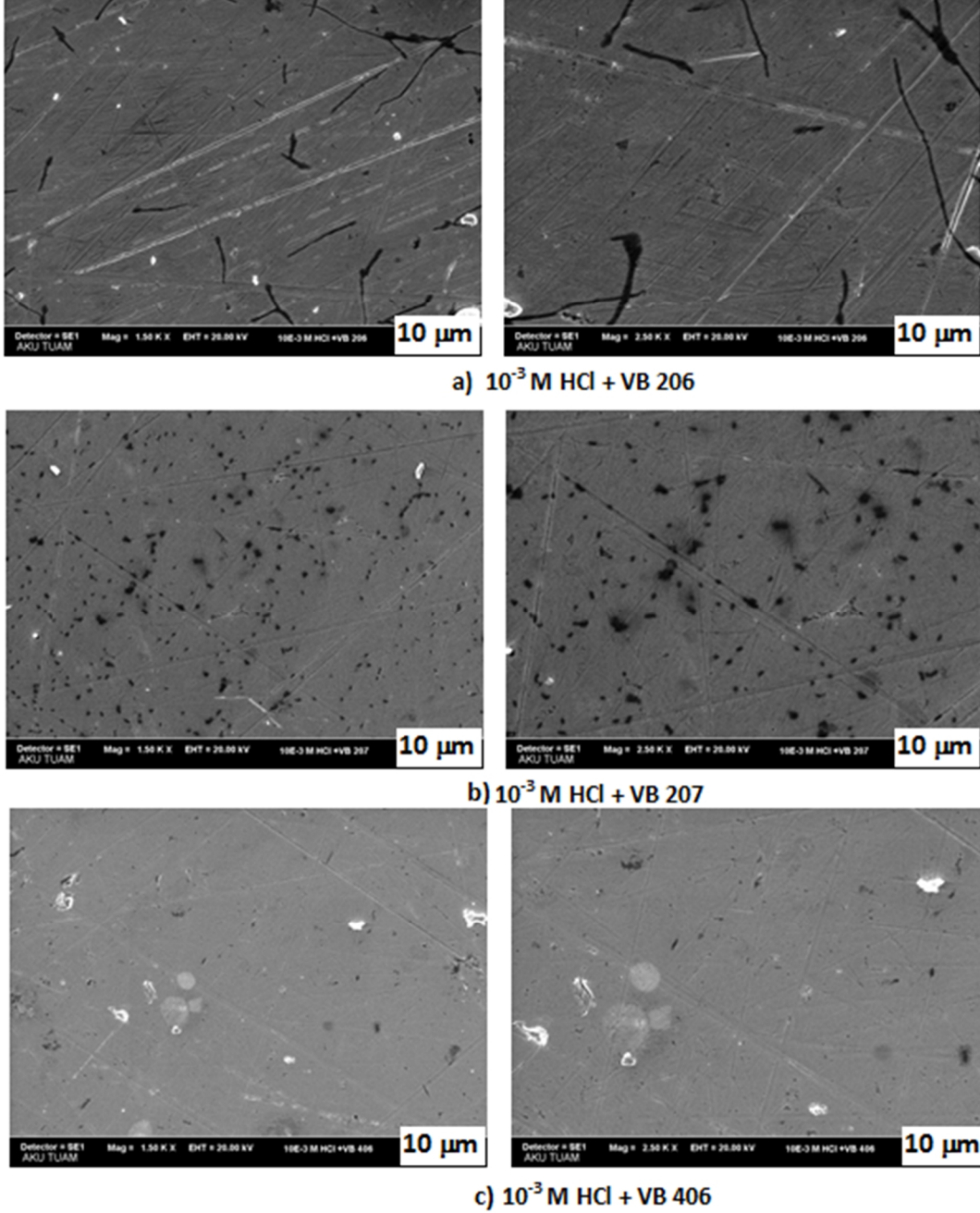


Şekil 4.31 $\text{Çds} + 10^{-2} \text{ M VB 206}$ çözeltisinde bir hafta bekledikten sonra AISI 304 SS'in EDX Spektrumu

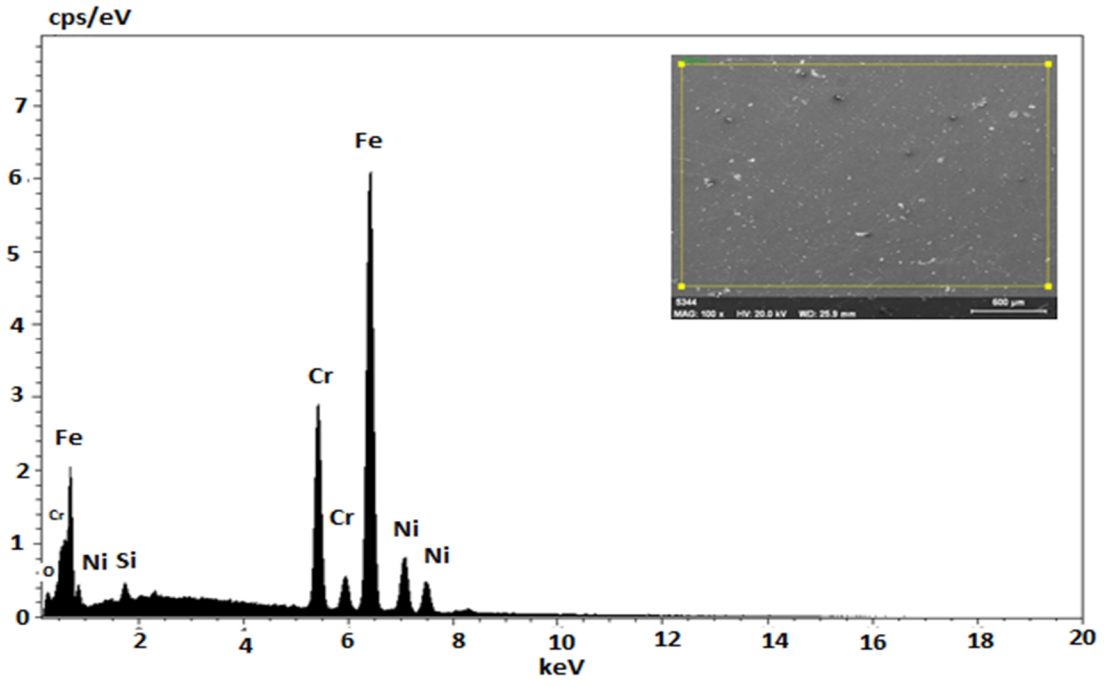


Şekil 4.32 $\text{Çds} + 10^{-2} \text{ M VB 258}$ çözeltisinde bir hafta bekledikten sonra AISI 304 SS'in EDX Spektrumu

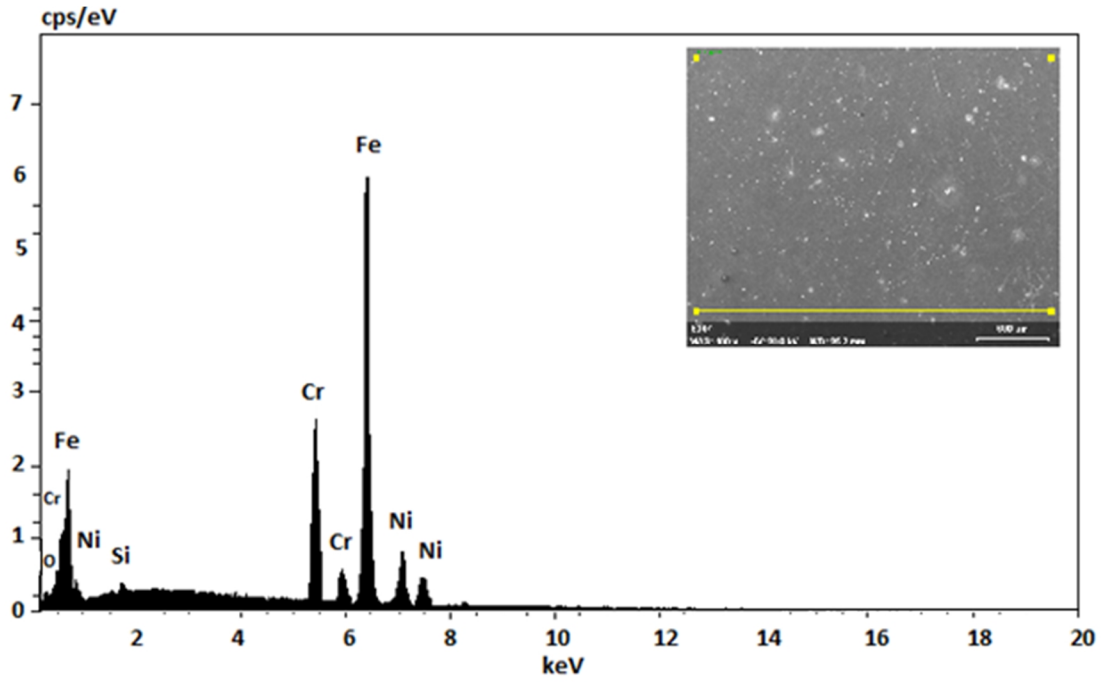
VB201'de en yüksek inhibisyon derişimi 10^{-2} M'de %71 iken VB206'da en düşük inhibisyon 10^{-5} M derişimin de % 75 (Çizelge 4.5) olmuştur. Yapının β olması inhibisyonu arttırmıştır.



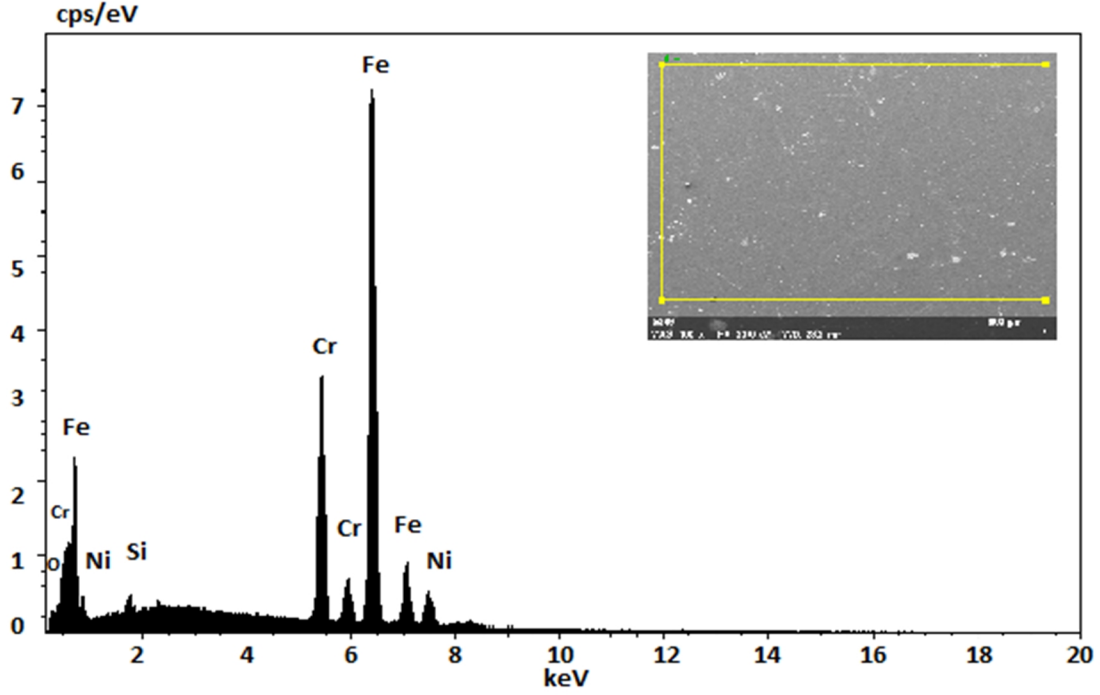
Şekil 4.34 10^{-3} M HCl + 10^{-2} M polimer (VB206, VB207, VB406) ortamlarında bir hafta bekletilen AISI 304 SS'in SEM görüntüleri



Şekil 4.35 10^{-3} M HCl + 10^{-2} M VB 206 çözeltisinde bir hafta bekledikten sonra AISI 304 SS'in EDX Spektrumu



Şekil 4.36 10^{-3} M HCl + 10^{-2} M VB 207 çözeltisinde bir hafta bekledikten sonra AISI 304 SS'in EDX Spektrumu



Şekil 4. 37 10^{-3} M HCl + 10^{-2} M VB 406 çözeltisinde bir hafta bekledikten sonra AISI 304 SS'in EDX Spektrumu

Şekil 4.34'de 10^{-3} M HCl ortamında VB 206, VB 207 ve VB 406'nın SEM görüntüleri 'nde VB 206 ile VB 207'nin DMA-MMA tekrarlayan birimleri aynı, VB206'da DMA'da karbona bağlı grup β yapısında, VB207 ise DMA BzCl ile quaternize edilmiştir. VB206'da yüzeyde daha fazla korozyon var ve korozyon çizgiler boyunca ilerlemektedir. VB207'de ise çizgiler azalmış yapıda BzCl eklenmesi yüzeyi kapatmada etkili olmuş. Noktasal korozyonlar vardır.

EDX analizlerinde ise VB 206 (Şekil 4.35) yüzeyinde bulunan krom (Cr) miktarı VB 207'e (Şekil 4.36) göre azalmıştır.

VB 406 yapı olarak VB 206 ve VB 207'den farklı; VB 206 ve VB 207'de tekrarlayan birimleri MMA ile diblok oluşturmuşken, VB 406'da (Şekil 4.37) (Şekil 4.34) DEA ile diblok polimer oluşturmuştur. VB 406'da DMA tekrarlayan birim sayısının artması inhibisyonda etkili olmuştur. Yüzey daha homojen zımparalama hataları yok denecek kadar azdır. Bu da VB 406'nın çelik yüzeyini tamamen kapattığını göstermektedir. DEA grubunun MMA'ya göre daha dallanmış bir yapıya ve azot (N) grubuna sahiptir. Bunlarda inhibisyonda etkili olmuştur.

Demir (Fe) en çok VB 371’de çözeltilmeye geçmiştir (Çizelge 4.8) . VB 371 en dallanmış yapıya sahip ve sterik etkiden dolayı yüzeyde tutunmasını zorlaştırmaktadır. Çizelge 4.2’de 10^{-2} M derişiminde %85 inhibisyon göstermesi VB371’in çelik yüzeyinde aktif korozyon bölgelerini kapatarak korozyonu önlediği görölmektedir.

VB206 ve VB207, 10^{-3} M HCl atomlarında 10^{-2} M derişiminde sırayla %77 ve % 83 inhibisyon göstermişlerdir. Asidik ortamlarda çelik çok kolay çözünmekte Cl^- iyonları ile çözünebilir kompleksler oluşturmaktadır. Bu da demirin (Fe) çözünmelerini arttırmaktadır.

Herhangi bir korozyon inhibisyon mekanizmasında başlangıç inhibitörün metal yüzeyine adsorpsiyonudur. Adsorpsiyonun etkinliği metalin doğasına ve yüzey yüküne korozif ortama, inhibitörlerin kimyasal yapısına (fonksiyonel gruplar, aromatiklik, donör elektronlarının p orbital karakterine, sterik faktör, donör atomların elektron yoğunluğuna bağlıdır.

Polimerler korozyon inhibitörü olarak kullanılabilirler çünkü onların fonksiyonel grupları metal iyonlarıyla kompleksler oluşturur. Oluşan bu kompleksler metal yüzeyinde bir çok alanı kaplar ve metali çözeltilen gelen korozif ajanlara karşı korur.

Bu polimerlerin inhibe gücü yapılarıyla ilgilidir. Siklik halkalar ve hetero atomlar (O ve N) adsorpsiyonun merkezi için ana reaktiflerdir.

Ferreria vd. (2004)’ e göre

- i. E_{kor} değerinde 85 mV’den daha büyük bir yer değiştirme olursa inhibitör anodik veya katodik tip olarak davranır
- ii. Bu değer 85 mV’den küçükse inhibitör karma tip olarak davranır

E_{kor} değeri çok az değişmişse inhibitör anodik ve katodik reaksiyon mekanizmasını değiştirmeksizin metal yüzeyini bloke etmiştir. Polimerler tarafından HCl içinde yumuşak çeliğin korozyon inhibisyonu temel moleküler adsorpsiyonla açıklanabilir bu polimer hem anodik hemde katodik reaksiyonları kontrol ederek korozyonu inhibe etmektedir. Asidik çözeltilerde protonlanmış tür olarak bulunan polimerler çeliğin katodik siteleri üzerine adsorpsiyonu sağlanır ve hidrojen oluşumunu azaltır. Metal üzerine

klorür adsorplanması pozitif yüklü polimer iyonunun adsorpsiyonunu artırır. Adsorpsiyon iki önemli faktörden etkilenmiştir (Kathia 2012).

- i. Pozitif yüklü azot iyonu etrafındaki polar olmayan materyal ona yakın dolu bir tabaka sağlayan iyonlar arasında karşılıklı itme kuvvetleri enerjileri nedeniyle enerji kaybı azalır.
- ii. Birbirine bitişik tabakalar alkil zincirleri arasında kohezyon Van der Waals kuvveti nedeniyle kararlı olmuştur.

Anodik siteler üzerine adsorpsiyon aromatik halkalar (benzen ve quinoid) benzen halkalarının pi elektronlarıyla oluşturur. Azot atomlarının tek bir elektron çifti çeliğin anodik çözünmesini yavaşlatır. Polimerin yüksek performansı uzun konjuge pi elektronları, azot, oksijen atomları ve daha büyük moleküler boyutu varlığında etkilidir.

4.5. AFM Analiz Bulguları

İnhibitörlerin korozyon önleme özellikleri yumuşak çelik yüzeyleri üzerinde kaplanmış polimer tabakanın barrier etkisi nedeniyledir. Akrilik polimerler en iyi organik kaplama materyali olarak kabul edilebilir kopolimerlerin etkinliği için mümkün mekanizma onların yapısına bağlıdır.

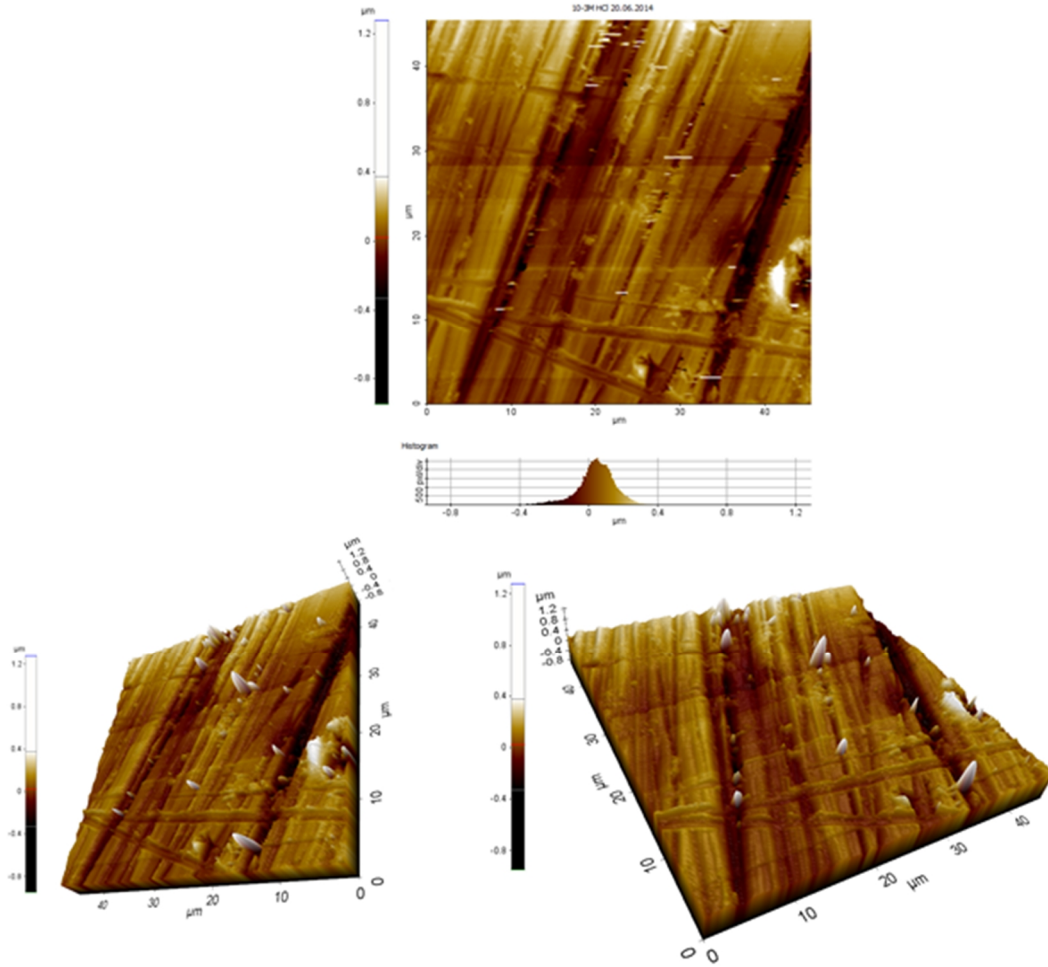
Polimer zincirlerinin adsorpsiyonu polimerlerin elektronik yapısından etkilenmiştir. Bunlar sterik faktörler, aromatiklik, donör atomların elektron yoğunluğu ve =NH, -N=N-, -CHO, R-R gibi fonksiyonel grupların varlığıdır. Metal yüzeyine kopolimer filmin iyi yapışması fonksiyonel grupların doğasına hetero atomların elektron verme özelliğine ve kopolimer içinde monomer birimlerinin sırasına bağlıdır.

Kopolimer içinde *N*-(acryloyloxymethyl) benzotriazole (AMBT) olduğunda aromatik halkalar ve oksijen ve azot atomlarının yalnız çift elektrondan geçerek metale daha çok elektron transfer edilir buda korozyonu önlemede etkili olmayı azaltır.

Glycidyl methacrylate (GMA) birimlerinin ester veya epoksi gruplarının hacimli olması oksijenin polar etkisini azaltmak için AMBT grubuna asılı bu grup aracılığı ile olur. Filmin GMA kısmının bu yapısı filmi daha fakir yapar. Daha çok anodik siteler bu duruma maruz kalır ve bu bölgeler içinde oksidasyon olur. Başka bir açıklamada

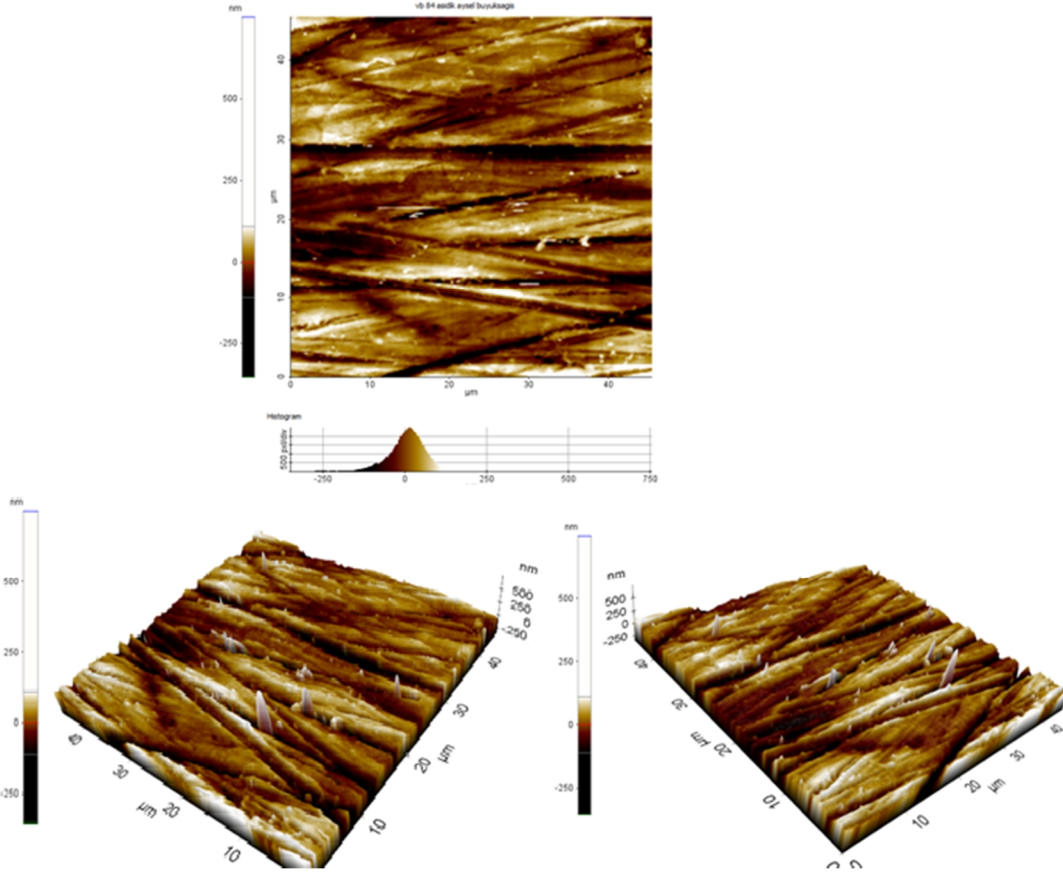
kopolimer içinde yüksek kompozisyona sahip AMBT olmasıdır. Birçok AMBT birimleri bir diğer AMBT ye komşudur ya da siterik faktör nedeni ile metal yüzeyine absorplanamaz (Srikanth *et al.* 2006).

10^{-3} M HCl ve 10^{-3} M HCl+ 10^{-2} M VB 84 çözeltisinde bir hafta bekleyen AISI 304 SS 'nin AFM görüntüleri Şekil 4.38 ve Şekil 4.39 'da verilmiştir.



Şekil.4.38. 10^{-3} M HCl ortamında bir hafta bekletilen AISI 304 paslanmaz çeliğin yüzey AFM görüntüleri

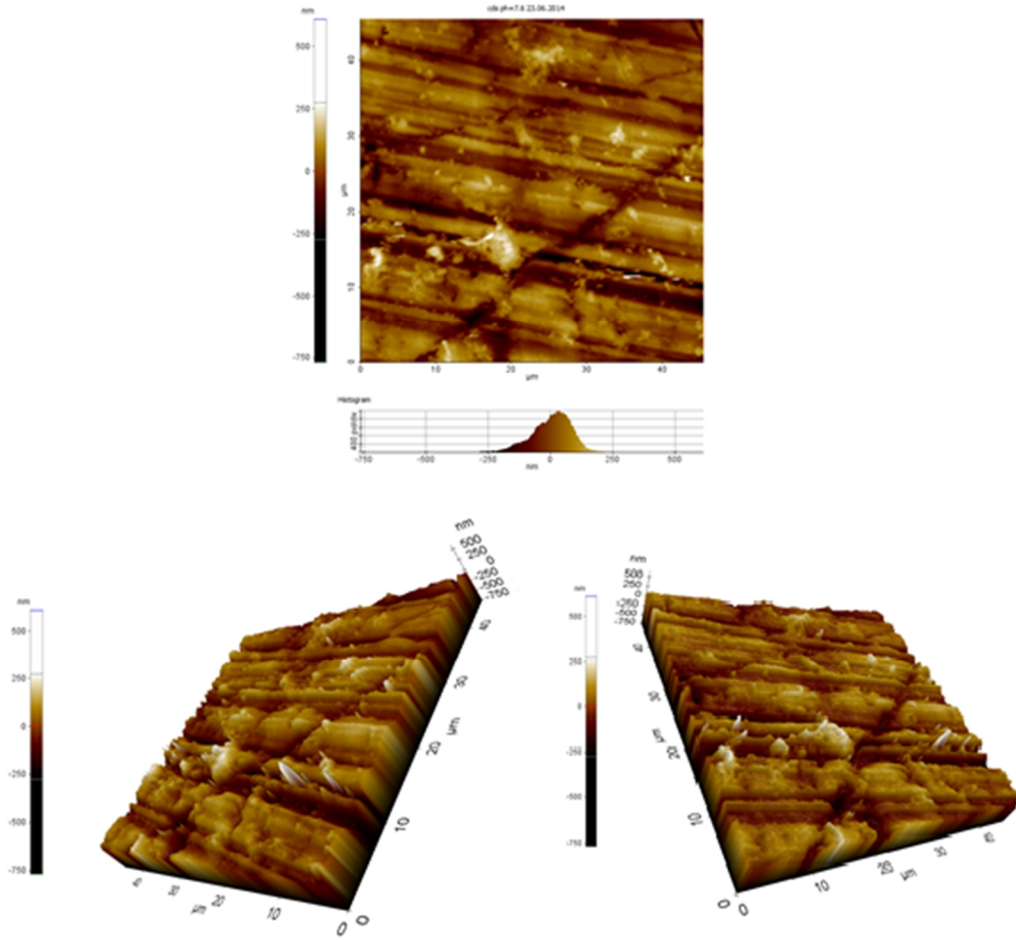
10^{-3} M HCl ortamında çelik yüzeyinde zımparala derinlikleri $-0,8 \mu\text{m}$ $+1,2 \mu\text{m}$ arasında değişmektedir. Yüzeyde bulunan çıkıntılar HCl tuz oluşumu nedeniyle olabilir.



Şekil 4.39. 10^{-3} M HCl + 10^{-2} M VB 84 ortamında bir hafta bekletilen AISI 304 paslanmaz çeliğin yüzey AFM görüntüleri

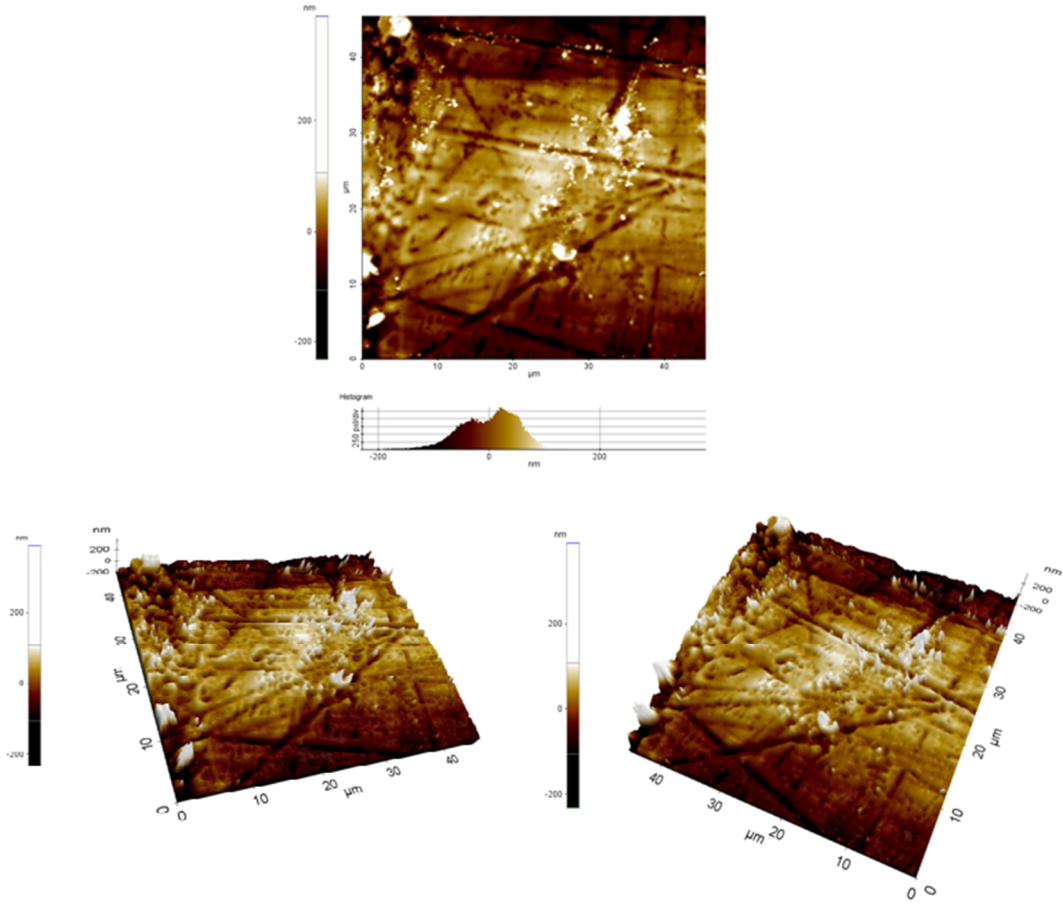
VB 84 için derinlik +100 nm ile -150 nm arasında değişmektedir. Özellikle zımpara izlerinin olduğu yerler daha derindir. Bunun haricinde genelde yüzeyde adsorplanan inhibitör filminin kalınlığı yaklaşık 100 nm olarak kabul edilebilir. Bu 100 nm kalınlık metali asidik ortamda korozyondan korumak için yeterli olmuş ve korozyon inhibisyonu %91'dir.

Çds ve Çds + 10^{-2} M VB 207 ortamında bir hafta bekletilen AISI 304 paslanmaz çeliğin yüzey AFM görüntüleri Şekil 4.40 ve 4.41'de verilmiştir.



Şekil 4.40 Çds ortamında bir hafta bekletilen AISI 304 paslanmaz çeliğin yüzey AFM görüntüleri

Çds ortamında -750 nm ile 250 nm arasında yüzey pürüzlülüğü değişmektedir. HCl ile karşılaştırıldığında yüzey daha az yıpranmış. HCl ortamında izler μm kalınlıktadır (Şekil 4.39).



Şekil 4.41.Çds $+10^{-2}$ M VB 207 ortamında bir hafta bekletilen AISI 304 paslanmaz çeliğin yüzey AFM görüntüleri

Şekil 4.41’de yüzey derinliği -100 nm ve + 100 nm arasındadır. Zımpara izleri daha derindir. İnhibitör film kalınlığı 100 nm civarındadır. Korozyonu önlemek için bu film kalınlığı yeterlidir. Yüzeyde bu filmin olması inhibitörün yüzeye adsorplandığını göstermektedir. Çds ortamında en yüksek inhibisyonu % 92 olarak VB 207 polimeri göstermiştir.

Organik polimer kaplamalar tarafından korozyon önlenmesi çok ince olması dikkate alındığında dikkat çekicidir. Funke vd. (1986) organik kaplamalar metalleri korozyondan fizikokimyasal elektrokimyasal ve yapısal olarak korumaktadır. Neto vd. (1994) dip kaplama yöntemiyle hazırlanan polimer film asidik ortamda metal substratın

korumasının arttığını göstermektedir. Organik kaplamalar arasında metakrilik polimer kaplamalar çeşitli endüstrilerde geniş bir uygulama alanı bulmuştur (Srikanth *et al.*2006).

5. SONUÇLAR

1. Polimer yapısında DMA grubunun bulunması inhibisyonu arttırmıştır.
2. Asidik ortamda en iyi inhibisyon VB84 homopolimerinde görülmüştür.
3. Çift distile su ortamında en iyi inhibisyonu VB207 diblok kopolimeri göstermiştir.
4. Polimerler karma tip inhibitör özelliği göstermiştir.
5. Polimerlerin yapısında MMA grubunun bulunması inhibisyonu azaltmıştır.
6. DMA'nın betain yapıda olması, ve benzil klorür ile kuaternize olması inhibisyonda etkili olmuştur.
7. AISI 304 paslanmaz çelik yüzeyinde fiziksel adsorpsiyon olmaktadır.
8. ICP-OES analizlerinde, asidik çözeltilerde metal çözünmesi daha çok olmuştur.
9. Polimerleri izoterm eğrileri Langmuir adsorpsiyon denklemine uymaktadır.
10. SEM-EDX analizlerinde inhibitörsüz ortamlarda çelik yüzeyinin düzgün olmadığı, inhibitör varlığında çelik yüzeyinin daha düzgün ve homojen olduğu görülmüştür. Bu inhibitör moleküllerinin çelik yüzeyinde koruyucu bir film oluşturarak çeliğin çözünmesini engellediğini göstermektedir.
11. AFM analizlerinde 10^{-3} M HCl + 10^{-2} M VB 84 ve çds + 10^{-2} M 10^{-2} M 207 polimerlerinin varlığında çelik yüzeyinde 100 nm kalınlıkta bir koruyucu film oluşmuştur. Oluşan bu koruyucu film korozyonu önlemede etkili olmuştur.

6. KAYNAKLAR

- Açıklım, E. (2006). Preparation and characterization of poly(methyl methacrylate) nanocomposites. İstanbul Teknik Üniversitesi, Bilim ve Teknoloji Enstitüsü, İstanbul, 84s.
- Ahamad, I. and Quraishi, M.A. (2009). Bis (benzimidazol-2-yl) disulphide: An efficient water soluble inhibitör for corrosion of mild steel in acid media. *Corrosion Science*, **51**: 2006-2013
- Aksüt, A.A. (1982). İnhibitörler ve bunların korozyonu önleme mekanizması. Standart Ekonomik ve Teknik Dergi. 249.
- Al-Sabagh, A.M. , Kandile, N.Gh., Nasser , N.M., Mishrif, M.R., El-Tabey,A.E., (2013). Novel surfactants incorporated with 1,3,5-triethanolhexahydro-1,3,5-triazine moiety as corrosion inhibitors for carbon steel in hydrochloric acid:Electrochemical and quantum chemical investigations, *Egyptian Journal of Petroleum*. **22**: 351-365.
- Ali, Sk. A., Saeed, M.T. (2001). Synthesis and corrosion inhibition study of some 1,6-hexanediamine-based N,N-diallyl quaternary ammonium salts and their polymers. *Polymer*, **42**: 2785-2794.
- Allam, N.K. (2007). Thermodynamic and quantum chemistry characterization of the adsorption of triazole derivatives during Muntz corrosion in acidic and neutral solutions. *Elsevier*, **253**: 4570-4577.
- Amin, M.A., Abd El Rehim, S.S. and Abdel-Fatah, H.T.M. (2009). Electrochemical frequency modulation and inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy methods for monitoring corrosion rates and inhibition of low alloy steel corrosion in HCl solutions and a test for validity of the Tafel extrapolation method. *Corrosion Science*, **51**: 882-894.

- Amalvy, J. I., Armes, S. P., Binks, B. P., Rodrigues, J. A., and Unali, G.-F., (2003). Use of sterically-stabilised polystyrene latex particles as a pH-responsive particulate emulsifier to prepare surfactant-free oil-in-water emulsions. *Chem. Comm*, **15**: 1826-1827.
- Amalvy, J.I. Wanless, E.J., Li, Y., Michailidou, V., Armes, S.P. and Duccini Y. (2004). Synthesis and characterization of novel ph-responsive microgels based on tertiary amine methacrylates. *Langmuir*, **20**:8992-8999.
- Anderson, B.C., Mallapragada, S.K. (2002). Synthesis and characterization of injectable, water-soluble copolymers of tertiary amine methacrylates and poly(ethylene glycol) containing methacrylates. *Biomaterials*, **23**: 4345–4352.
- Armes, S.P., Routh A.F., Dupin, D., Rosselgong, J. (2007). Swelling kinetics for a ph-induced latex-to-microgel transition. *Langmuir*, **23**: 4035-4041.
- Arslan,H., Zirtıl,O. ,Bütün, V., (2013). The synthesis and solution behaviors of novel amphiphilic block copolymers based on D-galactopyranose and 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate. *European Polymer Journal*. **49**: 4118–4129.
- Astafieva, I., Zhong, X.F. and Eisenberg, A. (1993). Critical micellization phenomena in block polyelectrolyte solutions, *Macromolecules*, **26**:7339-7352.
- Astafieva, I., Khougaz, K. and Eisenberg, A., (1995). Micellization in block polyelectrolyte solutions. 2. fluorescence study of the critical micelle concentration as a function of soluble block length and salt concentration, *Macromolecules*, **28**: 7127-7134.

- Atta, A. M., El-Azabawy, O. E., Ismail, H.S., Hegazy, M.A., (2011). Novel dispersed magnetite core–shell nanogel polymers as corrosion inhibitors for carbon steel in acidic medium. *Corrosion Science*, **53**: 1680-1689.
- Azghandi, M. V., Davoodi,A., Farzi,G., Kosari, A., (2012). Water-base acrylic terpolymer as a corrosion inhibitor for SAE1018 in simulated sour petroleum solution in stagnant and hydrodynamic conditions. *Corrosion Science*, **64**: 44-54.
- Bae, Y.H., Okano, T. and Kim, S.W., (1990). Temperature dependence of swelling of crosslinked poly(N,N -alkyl substituted acrylamides) in water, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **28**: 923-936.
- Bahrami, M.J., Hosseini, S.M.A. , Pilvar , P. ,(2010). Experimental and theoretical investigation of organic compounds as inhibitors for mild steel corrosion in sulfuric acid medium. **52**: 2793-2803.
- Baines, F.L. (1995) , Water-soluble hydrophilic-hydrophobic block copolymers, Sussex Üniversitesi, Doktora Tezi, İngiltere, 133p.
- Baines, F.L., Armes, S.P. and Billingham, N.C. (1996a). Synthesis and solution properties of water-soluble hydrophilic–hydrophobic block copolymers, *Macromolecules*. **29**: 3416-3420.
- Baines, F.L., Armes, S.P., Billingham, N.C. and Tuzar, Z. (1996b). Micellization of poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate-*block*-methyl methacrylate) copolymers in aqueous solution, *Macromolecules*. **29**: 8151-8159.
- Baines, F.L., Dionisio, S., Armes, S.P. and Billingham, N.C. (1996c). Use of block copolymer stabilizers for the dispersion polymerization of styrene in alcoholic media, *Macromolecules*, **29**: 3096-3102

- Beadle, P.M., Rowan, L., Mykytiuk, J., Billingham, N.C. and Armes, S.P., (1993). Synthesis and characterization of sterically stabilized colloidal dispersions of polypyrrole using novel tailor-made water-soluble block copolymers of narrow molecular weight distribution, *Polymer*, **34(7)**: 1561.
- Benlikaya, R. (2009). Bazı polimetakrilat türevi/kil nanokompozitlerinin hazırlanması ve karakterizasyonu. Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Berkem, A.R. (1984). *Elektrokimya*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul. 672 s.
- Bilhan, H. (2003). Çeşitli organik tükürük komponentlerinin diş hekimliğinde kullanılan farklı döküm alaşımları ve amalgam'ın korozyonu üzerine etkisi, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 25-29.
- Biggs, S. and Vincent, B. (1992). Poly(styrene-b-2-vinylpyridine-1-oxide) diblock copolymers. (3) Microemulsions in water/propan-2-ol/toluene mixtures *Colloid Polym. Sci.*, **270(5)**: 563-573.
- Budd, P.M. (1996), Polymers and Water: An overview, In: C.A. Finch (Ed.), Industrial water soluble polymers, *Royal Society of Chemistry*, Cambridge, 1-9.
- Büyüksağış, A. (2003). Alüminyum-Bakır Alaşımlarının Korozyonuna İkili Ve Üçlü Bağ İçeren Alkollerin Etkisi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 149s.
- Bütün, V., Bennett, C. E., Vamvakaki, M., Lowe, A. B., Billingham, N. C., and Armes, S. P. (1997a), Selective betainisation of tertiary amine methacrylate block copolymers, *J. Mater. Chem.*, **7(9)**: 1693-1695.

- Bütün, V., Billingham, N. C., and Armes S. P., (1997b), Synthesis and aqueous solution properties of novel hydrophilic-hydrophilic block copolymers based on tertiary amine methacrylates, *Chem. Commun.*, **Com. 7/00772H**: 671-672.
- Bütün, V., Billingham, N. C., and Armes, S. P., (1998). Unusual aggregation behaviour of a novel tertiary amine metacrilate based diblock copolymer: formation of micelles and reverse micelles in aqueous solution, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**: 11818-11819.
- Bütün, V., Lowe, A. B., Billingham, N. C., and Armes, S. P. (1999), Synthesis of zwitterionic shell cross-linked micelles, *J. Am. Chem. Soc.* **121**: 4288-4289.
- Bütün, V., Vamvakaki, M., Billingham, N. C., and Armes, S. P., (2000), Synthesis and aqueous solution properties of novel neutral/acidic block copolymers, *Polymer*, **41**: 3173–3182.
- Bütün, V., Armes, S. P., and Billingham, N. C., (2001a) Synthesis and aqueous solution properties of near-monodisperse tertiary amine methacrylate homopolymers and diblock copolymers, *Polymer*, **42**, 5993-6008.
- Bütün, V., Armes, S. P., and Billingham, N. C., (2001b), Selective quaternization of 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate residues in tertiary amine methacrylate diblock copolymers, *Macromolecules*, **34**: 1148-1159
- Bütün, V. (2003). Selective betainization of 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate residues in tertiary amine methacrylate diblock copolymers and their aqueous solution properties, *Polymer*. **44**: 7321-7334.
- Bütün, V. , Sonmez, S., Yarligan, S., Taktak, F.F., Atay, A., Butun S. (2008). Micelles and ‘reverse micelles’ with a novel water-soluble diblock copolymer *Polymer*, **49**: 4057-4065.

- Creutz, S., Teyssie, P. and Jerome, R. (1997). Living Anionic Homopolymerization and Block Copolymerization of 4-Vinylpyridine at “Elevated” Temperature and Its Characterization by Size Exclusion Chromatography. *Macromolecules*. **30**:1-5.
- Cum, Ö. (2012).3-Amino-5-Metiltio-1h-1,2,4-Triazole(3-Merkaptopropil) trimetoksisilan bileşiklerinin yumuşak çeliğin korozyonuna karşı inhibitör etkinliklerinin araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana , 75s.
- Daoud, D.,Douadi,T.,Issaadi, S. and Chafaa,S. (2014). Adsorption and corrosion inhibition of new synthesized thiophene Schiff base on mild steel X52 in HCl and H₂SO₄ solutions. *Corrosion Science*, **79**: 50–58.
- Deshpande , M.C., Garnett , M.C., Vamvakaki , M. ,Bailey , L., Armes, S.P. and Stolnik, S. (2002). Influence of polymer architecture on the structure of complexes formed by PEG–tertiary amine methacrylate copolymers and phosphorothioate oligonucleotide. *Journal of Controlled Release*, **81**: 185–199.
- Desimone, M.P., Gordillo, G. and Simison, S.N. (2011). The effect of temperature and concentration on the corrosion inhibition mechanism of an amphiphilic amido-amine in CO₂ saturated solution. *Corrosion Science*. **53**: 4033–4043.
- De Paz-Banez, M.V., Robinson, K.L., Bütün, V. and Armes, S.P. (2001). Use of oxyanion-initiated polymerization for the synthesis of amine methacrylate-based homopolymers and block copolymers, *Polymer*, **42**:29.
- Doruk, M. (2014). Metalik malzemeler ve Korozyon. Korozyon Derneği Yayını, Ankara, 518s.

- El-Lateef, H. M. A., Abbasov, V.M., Aliyeva, L.I., Qasimov, E.E. and Ismayilov, I.T. (2013). Inhibition of carbon steel corrosion in CO₂-saturated brine using some newly surfactants based on palm oil: Experimental and theoretical investigations. *Materials Chemistry and Physics*. **142**: 502-512.
- Elyiğit, A. (2011). Bor kaplamalı betonarme çeliğinin korozyona etkisinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Yapı Eğitimi Anabilim Dalı, Isparta, 91s.
- Erbil, M. (1985). Korozyon. Sagem, Ankara.
- Erbil, M. (1987). Alternatif Akım (AC) impedans yöntemiyle korozyon hızı belirlenmesi . Doğa Türk Kimya Dergisi, **11 (3)**: 100-111.
- Erbil, M. (2012). Korozyon: İlkeler ve Önlemler, Korozyon Derneği Yayını, Ankara 373s.
- Farag, A.A., El-Din, M.R.E. (2012). The adsorption and corrosion inhibition of some nonionic surfactants on API X65 steel surface in hydrochloric acid. *Corrosion Science*, **64**: 174-178.
- Feil, H., Bae, Y.H., Feijen, J. and Kim, S.W. (1993). Effect of comonomer hydrophilicity and ionization on the lower critical solution temperature of N-isopropylacrylamide copolymers, *Macromolecules*, **26**: 2496-2500.
- Ferreira, E.S., Giacomelli, C., Giacomelli, F.C. and Spinelli, A. (2004). Evaluation of the inhibitor effect of l-ascorbic acid on the corrosion of mild steel. *Science Direct*, **83**: 129-134.
- Fouda, A.S. and Ellithy, A.S. (2009). Inhibition effect of 4-phenylthiazole derivatives on corrosion of 304L stainless steel in HCl solution. *Corrosion Science*, **51**: 868-875.

- Forbes, D.C., Peppas, N.A., (2013). Differences in molecular structure in cross-linked polycationic nanoparticles synthesized using ARGET ATRP or UV-initiated polymerization. *Polymer*. **54**: 4486-4492.
- Funke, W. and Dickkie, F.L.F. (1986). Am. Chem. Soc. Symp.,USA. 222
- Gao, C., Liu, M.,Chen, S., Jin, S., Chen, J. (2009). Preparation of oxidized sodium alginate-graft-poly((2-dimethylamino) ethyl methacrylate) gel beads and *in vitro* controlled release behavior of BSA. *International Journal of Pharmaceutics*. **371**: 16–24.
- Gopi, D., Govindaraju, K.M., Kavithab, L. and Basha, K.A. (2011). Synthesis, characterization and corrosion protection properties of poly(N-vinylcarbazole-co-glycidyl methacrylate) coatings on low nickel stainless steel, *Progress in Organic Coatings*. **71**: 11-18.
- Hegazy, M.A., Badawi, A.M., Abd El Rehim, S.S., Kamel, W.M. (2013). Corrosion inhibition of carbon steel using novel N-(2-(2-mercaptoacetoxy)ethyl)-N,N-dimethyl dodecan-1-aminium bromide during acid pickling. *Corrosion Science*, **69**: 110-122.
- Herrag, L., Hammouti,B., Elkadiri, S., Aouniti, A., Jama,C., Vezin, H., Bentiss, F. (2010). Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric solution by some newly synthesized diamine derivatives: Experimental and theoretical investigations. *Corrosion Science*. **52**: 3042-3051.
- Hoogeven, N.G., Cohen, S.M.A. and Fler, G.J. (1994). Adsorption of charged block copolymers with two adsorbing blocks. *Faraday Discussions*. **98**:161-172.

- Hu, J., Zhang, G., Ge, Z. , Liu,S. (2013). Stimuli-responsive tertiary amine methacrylate-based blockcopolymers: Synthesis, supramolecular self-assembly andfunctional applications. *Progress in Polymer Science*. **39**: 1096-1143.
- Isaure, F., Cormack, P. A. G., Graham, S., Sherrington, D. C., Armes, S. P., and Bütün, V, (2004). Synthesis of branched poly(methyl methacrylate)s via controlled/living polymerisations exploiting ethylene glycol dimethacrylate as branching agent. *Chem. Commun.*, 1138-1139.
- Javadian,S. , Yousefi A., Neshati J., (2013). Synergistic effect of mixed cationic and anionic surfactants on thecorrosion inhibitor behavior of mild steel in 3.5% NaCl. *Applied Surface Science*, **285P** : 674– 681
- Karthikaiselvi, R. and Subhashini, S. (2012). The water soluble composite poly(vinylpyrrolidone–methylaniline): A new class of corrosion inhibitors of mild steel in hydrochloric acid media. (DOI: 10.1016/j.jaubas.2013.06.002. In press,Corrected Proof. Available online 16 November 2012).
- Karabacak, R.B. (2006). Tersiyer Amin Metakrilat Bazlı Suda Çözünebilen Diblok Kopolimerlerin Stirenin Alkolik Ortam Dispersiyon Polimerizasyonunda Yeni Tip Dispersantlar Olarak Kullanımı. Yüksek Lisans Tezi. Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir. 97 s.
- Kawauchi, Y., Kouka, A., Guragain, S., Bastakoti, B.P., Yusa, S. and Nakashima, K. (2013). Schizophrenic micelles of poly(3-(methacryloylamino) propyltrimethylammoniumchloride-b-2-(dimethylamino)ethylmethacrylate) in aqueous solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **434**: 56– 62.

- Khougaz, K., Astafieva, I. and Eisenberg, A. (1995). Micellization in block polyelectrolyte solutions. 3. static light scattering characterization *Macromolecules*, **28**: 7135-7147.
- Kılıç, H., (2012). Bor katkılı 316l paslanmaz çeliklerin korozyon davranışlarının elektrokimyasal yöntemle incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Küçükpara, H. (2008). Toz metalurjisi yöntemiyle üretilen Al-SiCp kompozitlerin difüzyon kaynak kabiliyetlerinin araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Karabük, 41-44.
- Lee, A. S., Gast, A. P., Bütün, V., and Armes, S. P., (1999). Characterizing the structure of pH dependent polyelectrolyte block copolymer micelles, *Macromolecules*, **32**: 4302-4310.
- Liu, Y., Guinn, J., Rafailovich, M.H., Sokolov, J., Zhong, X. and Eisenberg, A. (1995). Neutron reflectivity study of poly(vinyl-4-pyridine)-deuterated polystyrene (p4vp-dps) diblock brushes, *Macromolecules*, **28**: 6347-6348.
- Liu, B. , Liu, Z, Han, G. and Li, Y. (2011). Corrosion inhibition and adsorption behavior of 2-((dehydroabietylamine) methyl)-6-methoxyphenol on mild steel surface in seawater. *Thin Solid Films*. **519**: 7836–7844
- Liu, B., Xi, H., Li, Z., Xia, Q., (2012). Adsorption and corrosion-inhibiting effect of 2-(2-[2-(4-Pyridylcarbonyl)hydrazono]methyl}phenoxy)acetic acid on mild steel surface in seawater. *Applied Surface Science*, **258** : 6679– 6687.
- Lo, F., Petchonka, J., and Hankly, J., (1993) , Water-Soluble polymers: trend setters for the 21st century, *Chemical Engineering Progress*, **89**: 55-58.
- Lowe, A.B., (1997). D. Phil. Thesis, University of Sussex, Brighton, UK.

- Lowe, A.B., Billingham, N. C., and Armes, S. P., (1998). Synthesis and characterization of zwitterionic block copolymers, *Macromolecules*, **31**:5991-5998.
- Luan, C.H., Harris, R.D., Prasad, K.U. and Urry, D.W. (1990). DSC studies of the inverse temperature transition of the polypentapeptide of elastin and its analogues, *Biopolymers*, **29**: 1699-1706.
- Marek, M.I. (1987). Thermodynamics of Aqueous Corrosion; ASM Handbook; Library of Congress; USA, 13, 18.
- Mays, J.W. and Hadjichristidis, N. (1988). Characteristic ratios of polymethacrylates. *JMS-Rev. Macromol. Chem. Physics*. **C28(384)**: 371-401
- Martin, T.J., Prochazka, K., Munk, P. and Webster, S.E. (1996). pH-Dependent Micellization of Poly(2-vinylpyridine)-*block*-poly(ethylene oxide). *Macromolecules*. **29**: 6071-6073.
- Moussa, M., El-Far, A., El-Shafei, A. (2007). The use of water-soluble hydrazones as inhibitors for the corrosion of C-steel in acidic medium. *Sciense Direct*, **105**: 105-113.
- Munk, P., Qin, A., Tian, M., Remireddy, C., Webber, S.E., Tuzar, Z. and Prochazka, K., (1993), *Polymer Preprints*, **34(1)**, 1020.
- Neto, P.L., Atik, M. and Avaca, L.A. (1994). *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 177.
- Nguyen, D., Varshney, S.K., Williams, C.E. and Eisenberg, A. (1994). Micellar morphology in bulk styrene-core ionic diblock copolymers. *Macromolecules*, **27**: 5086-5089.

- Obot, I. B., Ebenso, E. E., Kabanda, M. M. (2013). Metronidazole as environmentally safe corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M HCl: Experimental and theoretical investigation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **1**: 431-439.
- Otake, K., Inotamo, H., Konno, M. and Saito, S., (1990). Thermal analysis of the volume phase transition with N-isopropylacrylamide gels, *Macromolecules*, **23**: 283-289.
- Önal, A.N. (2000). Demir, Krom ve Demir –Krom Alaşımlarının Korozyonuna Asetilenik Alkollerin Etkisi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara 97s.
- Özcan, Y., Ide, S., Jeng, U., Bütün, V., Lai, YH., Su, CH. (2013). Micellization behavior of tertiary amine-methacrylate-based block copolymers characterized by small-angle X-ray scattering and dynamic light scattering. *Materials Chemistry and Physics*, **138** : 559-564
- Özkır, D., Kayakırılmaz, K., Bayol, E., Gurten, A.A., Kandemirli, F., (2013). The inhibition effect of Azure A on mild steel in 1 M HCl. A complete study: Adsorption, temperature, duration and quantum chemical aspects. *Corrosion Science*. **56**: 143-152.
- Palta, A. (2009). Yerde kullanılmış magnezyum silisit partikül takviyeli alüminyum-magnezyum-silisyum matrisli kompozitlerin aşınma ve korozyon davranışlarının titanyum ve bakırın etkisinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Karabük.
- Palioura, D., Armes, S.P., Anastasiadis, S.H., Vamvakaki, M., (2007). Metal Nanocrystals Incorporated Within pH-Responsive Microgel Particles, *Langmuir*. **23**: 571-5768.

- Perez, N. (2004). *Electrochemistry and Corrosion Science*, Kluwer Academic Publishers, Boston, USA.
- Philippova, O.E., Hourdet, D., Audebert, R. and Khokhlov A.R., (1997). pH-Responsive Gels of Hydrophobically Modified Poly(acrylic acid), *Macromolecules*, **30**: 8278-8285.
- Prochazka, K., Kiserow, D., Ramireddy, C., Webber, S.E., Munk, P. and Tuzar, Z., (1997), *Macromol. Chem. Macromol. Symp.*, **58**: 201.
- Rungsardthong, R., Deshpande, M., Bailey, L., Vamvakaki, M., Steven P.A., Martin, C.G. and Stolnik, S. (2001). Copolymers of amine methacrylate with poly(ethylene glycol) as vectors for gene therapy, *Journal of Controlled Release*. **73**: 359-380.
- Selb, J. and Gallot, Y. (1981a). Micellisation de copolymères séquencés polystyrène-polyvinylpyridinium, 2. Influence de la concentration en sel et de la température, *Macromol. Chem.*, **182**: 1491-1511.
- Selb, J. and Gallot, Y. (1981b). Micellisation de copolymères séquencés polystyrène-polyvinylpyridinium, 3. Influence de la concentration en sel et de la température, *Macromol. Chem.*, **182**:1513-1524.
- Singh, A.K., Shukla, S. K., Quraishi, M.A., Ebenso, E. E., (2012). Investigation of adsorption characteristics of N,N0-[(methylimino)dimethylidyne] di-2,4-xylylidine as corrosion inhibitor at mild steel/sulphuric acid interface. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. **43**: 463-472.
- Solmaz, R., Altunbaş, E., Kardaş, G., (2011). Adsorption and corrosion inhibition effect of 2-((5-mercapto-1,3, 4-thiadiazol-2-ylimino)methyl)phenol Schiff base on mild steel. *Materials Chemistry and Physics*. **125**: 796-801.

- Sönmez, Ş. (2007) . Tersiyer Amin Metakrilat Bazlı Yeni Tip Suda Çözünebilen Diblok Kopolimerlerin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Çözelti Davranışlarının incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 74 s.
- Srimathi, M., Rajalakshmi, R. , Subhashini, S., (2010). Polyvinyl alcohol–sulphanilic acid water soluble composite as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid medium. *Arabian Journal of Chemistry*. DOI: 10.106/j.arabjc.2010.11.013.
- Srikanth, A. P. , Lavanya, A., Nanjundan, S., Rajendran, N. ,(2006). Synthesis, characterization, and corrosion protection properties of poly(N-(methacryloyloxymethyl) benzotriazole-co-methyl methacrylate) on mild steel. *Science Direct*. **253**: 1810-1816.
- Şafak, S. (2010). Difenolik schiff bazlarının yumuşak çelik ve alüminyumun HCl çözeltisinde korozyonuna etkileri. Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir. 93s.
- Şengil, İ.A. (1992). Korozyon. Sakarya Mühendislik Fakültesi Yayınları, 494 s,İstanbul.
- Tangız, Ü.G., (2003). Bazı Doğal Bitki Ekstratlarının Demirli Malzemelerin Korozyonu Üzerine İnhibitör Etkilerinin Araştırılması.Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Fizikokimya Kürsüsü, Adana.
- Talinting, M.R., Munk, P., Webber, S.E. and Tuzar, Z. (1999). Onion-Type micelles from Polystyrene-*block*-poly(2-vinylpyridine) and Poly(2-vinylpyridine)-*block*-poly(ethylene oxide). *Macromolecules*, **32**: 1593-1601.

- Tüken, T., Yazıcı, B., Erbil M., (2000). Nikotin, Nikotinic Asit ve Nikotinamidin, Demirli Malzemelerin Klorür İçeren Sulu Ortamlardaki Korozyonu Üzerine Etkilerinin Araştırılması. 7. Uluslararası Korozyon Sempozyumu, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 18-20 Ekim,542-552.
- Uhlig, H.H. and Revie, R.W. (2008). *Corrosion and Corrosion Control*, A John Wiley and Sons, Inc., Publication, USA.
- Üneri, S., (1998). Korozyon ve Önlenmesi. Korozyon Derneği Yayınları 413 s., Ankara.
- Vamvakaki, M., Billingham,N.C. and Armes,S.P.,(1998). Synthesis of novel block and statistical methacrylate-based ionomers containing acidic, basic or betaine residues. *Polymer*, **39**: 2331-2337.
- Vamvakaki, M., Unali, G.F., Bütün, V., Boucher, S., Robinson, K.L., Billingham, N.C. and Armes, S.P., (2001). *Macromolecules*, **34**: 1639.
- Wilhelm, M., Zhao, C.L., Wang, Y., Xu, R., Winnik, M.A., Mura, J.L., Riess, G. And Croucher, M.D. (1991). Poly(styrene-ethylene oxide) block copolymer micelle formation in water: a fluorescence probe study. *Macromolecules*. **24**: 1033-1045.
- Xu, R., Hu, Y., Winnik, M.A., Riess, G. and Croucher, M.D., (1991a), J. *Chromatography*, 547, 434.
- Xu, R., Hu, Y., Winnik, M.A., Riess, G. and Croucher, M.D. (1991b). Light-scattering study of the association behavior of styrene-ethylene oxide block copolymers in aqueous solution. *Macromolecules*.**24**: 87-93.

- Xu, R., Hu, Y., Winnik, M.A., Riess, G., Chu, B. and Croucher, M.D. (1992). Micellization of polystyrene-poly(ethylene oxide) block copolymers in water. 5. A test of the star and mean-field models . *Macromolecules*. **25**: 644-652.
- Yasuda, Y., Rindo, K., Tsushima, R., and Aoki, S., (1993). Spontaneous polymerization of amphiphilic vinyl monomers, 4. Spontaneous polymerization of methacrylic derivatives of quaternary ammonium bromides with a long alkyl chain. *Makromol. Chem.*, **194**: 1893-1899.
- Zadeh, A. R. H., Danaee, I. , Maddahy,M.D., (2013). Thermodynamic and adsorption behaviour of medicinal nitramine as a corrosion inhibitor for a1s1 steel alloy in hcl solution. *Sciverse Sciense Direct*, **29(9)**: 884-892.
- Zhang, L., Barlow, R.J. and Eisenberg, A. (1995). Scaling relations and coronal dimensions in aqueous block polyelectrolyte micelles. *Macromolecule*,. **28**: 6055-6066.
- Zhang, Q., Gao,Z., Xu, F., Zou, X., (2011). Adsorption and corrosion inhibitive properties of gemini surfactants in the series of hexanediyl-1,6-bis-(diethyl alkyl ammonium bromide) on aluminium in hydrochloric acid solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **380**: 191-200.

İNTERNET KAYNAKLARI

1. <http://www.saritas.com.tr/> 23.10.2013
2. www.substech.com 30.06.2014
3. www.istanbul.net.tr 13.06.2014
4. <http://www.erdenerkimya.com/v2/> 13.06.2014
5. <http://www.metalurjistiz.blogspot.com.tr/> 13.06.2014

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Hüseyin Yasin Çiçek

Doğum Yeri ve Tarihi : Ankara

Yabancı Dili : İngilizce

İletişim (Telefon/e-posta) : 0505 855 54 99 / hsynyasncicek@hotmail.com

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Ankara Keçiören Lisesi (2003)

Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi (2011)

Yüksek Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
(2014)