



T.C.
OSMANIYE KORKUT ATA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ayşen Şeker

ASİDİK ORTAMDA YUMUŞAK ÇELİĞİN
KOROZYONU ÜZERİNE *OCIMUM*
BASILICUM VE *MELIA AZEDARACH*
ÖZÜTLERİNİN İNHİBİTÖR DAVRANIŞI

Kimya ANABİLİM DALI

OSMANIYE – 2015



T.C.
OSMANIYE KORKUT ATA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ASİDİK ORTAMDA YUMUŞAK ÇELİĞİN KOROZYONU
ÜZERİNE *OCIMUM BASILICUM* VE *MELIA AZEDARACH*
ÖZÜTLERİNİN İNHİBİTÖR DAVRANIŞI

Ayşen ŞEKER

KİMYA
ANABİLİM DALI

OSMANIYE
OCAK-2015

Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü “Kimya” Ana Bilim Dalı “11YLKMY003” nolu öğrencisi “Ayşen ŞEKER” tarafından “Doç. Dr. Abdullah Ali GÜRTEN” danışmanlığında hazırlanan “Asidik ortamda yumuşak çeliğin korozyonu üzerine *Ocimum Basilicum* ve *Melia Azedarach* özütlerinin inhibitör davranışı” başlıklı bu çalışma aşağıda isimleri bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği/çokluğu ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

İmza

Doç. Dr. Abdullah Ali GÜRTEN (Danışman)

Prof. Dr. Hakan ÖZTÜRK (Üye)

Yrd. Doç. Dr. Hülya KELEŞ (Üye)

Yukarıdaki Jüri kararı Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun/...../..... tarih ve/..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Doç. Dr. A. Ali GÜRTEN
Enstitü Müdürü

Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, bu çalışma sonucunda elde edilmeyen her türlü bilgi ve ifade için ilgili kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını ve bu tezin Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlandığını bildiririm.

İmza

Ayşen Şeker

Üniversitesi : **Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi**
Enstitüsü : **Fen Bilimleri Enstitüsü**
Anabilim Dalı : **Kimya**
Tez Danışmanı : **Doç. Dr. A. Ali GÜRTEN**
Tez Türü : **Yüksek Lisans**
Tarihi : **Ocak-2015**

Ayşen ŞEKER

**ASİDİK ORTAMDA YUMUŞAK ÇELİĞİN KOROZYONU ÜZERİNE
OCIMUM BASİLİCUM VE *MELIA AZEDARACH* ÖZÜTLERİNİN
İNİHİTÖR DAVRANIŞI**

ÖZET

1,0 M HCl çözeltisi içerisinde yumuşak çeliğin korozyon davranışı üzerine etkisi çevreyle dost *Melia Azedarach* (TAE) and *Ocimum Basilicum* (FES) özütleri potansiyodinamik polarizasyon, lineer polarizasyon direnci, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), taramalı elektron ve atomik güç mikroskopisi yöntemleri kullanılarak araştırılmıştır. Deneysel sonuçlar, TEA ve FES özütlerinin iyi birer korozyon inhibitörü olduğunu ve inhibisyon etkinliğinin TEA ve FES özütlerinin derişimlerinin artmasıyla arttığını göstermektedir. EIS sonuçları TEA ve FES özütlerinin derişimlerinin artmasıyla polarizasyon direnci değerleri artmakta sabit faz elementi değeri azalmaktadır. Polarizasyon eğrileri, TEA ve FES özütlerinin karma tip inhibitör olduğunu göstermektedir. Taramalı elektron ve atomik güç mikroskopi çalışmaları yumuşak çelik yüzeyinde koruyucu filmin oluştuğunu doğrulamaktadır. Metal yüzeyine adsorplanan inhibitörler Langmuir adsorpsiyon izotermine uymuş ve adsorpsiyon standart serbest entalpi (ΔG°_{ads}) değerleri de hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler : Asit korozyon inhibitörü, elektrokimyasal polarizasyon, elektrokimyasal impedans spektroskopisi, taramalı elektron mikroskobu, atomik kuvvet mikroskobu

University : **Osmaniye Korkut Ata University**
Institute : **Institute of Natural and Applied Sciences**
Science Programme : **Department of Chemistry**
Supervisor : **Assoc. Prof. A. Ali GÜRTEN**
Degree Awarded : **M.Sc.**
Date : **January-2015**

Ayşen ŞEKER

INHIBITOR ACTION OF *OCIMUM BASILICUM* AND *MELIA AZEDARACH* EXTRACTS ON THE CORROSION OF MILD STEEL IN ACIDIC MEDIUM

ABSTRACT

Melia Azedarach (TAE) and *Ocimum Basilicum* (FES) extracts were investigated as eco-friendly corrosion inhibitors of mild steel in 1.0 M HCl using potentiodynamic polarization, linear polarization resistance, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), scanning electron microscopy and atomic force microscopy techniques. The experimental results show that TEA and FES are good corrosion inhibitor and the inhibition efficiency is increased with TEA and FES extract concentrations. The results of AC impedance have shown that polarization resistance increased and constant phase element decreased with increasing TAE and FES concentrations. Polarization curves indicated that TAE and FES are mixed inhibitors. Scanning electron and atomic force microscopy studies confirmed the formation of a protective film on the mild steel surface. The inhibitors adsorbed on the iron surface was found to be in a good agreement with the Langmuir adsorption isotherm and the value of adsorption free energy of (ΔG°_{ads}) were also calculated.

Key Words: Acid corrosion inhibitor, electrochemical polarization, electrochemical impedance spectroscopy, scanning electron microscopy, atomic force microscopy

Çok Kıymetli Oğullarıma,

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez konumun belirlenerek tez çalışmamın yürütülmesini üstlenen, çalışmalarım süresince değerli bilgi ve tecrübesini esirgemeyen çok kıymetli hocam Doç. Dr. A.Ali GÜRTEN'e, laboratuvar çalışmalarımda bana yardım eden Araştırma Görevlisi Murat FARSAK'a, ders aldığım Yrd. Doç. Dr. Hülya KELEŞ'e, Kimya Bölümü Öğretim Elemanlarına, bitki ekstraktları hakkında bilgi sağlayan Doç. Dr. Hüsnüye AKA SAĞLIKER'e, Yüksek Lisans yapmam için beni cesaretlendiren ve yardımcı olan sevgili eşim Murat ŞEKER'e, desteklerini esirgemeyen anneme, babama ve kardeşlerime, yüksek lisans yaptığım süreçte oğullarıma bakan Gülsüm ŞEKER ve Gülay ŞEKER'e sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Ayrıca, çalışmamı OKÜBAP-2013-PT3-001 no'lu proje ile destekleyen Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

| | |
|--|------|
| TEZ ONAYI | |
| TEZ BİLDİRİMİ | |
| ÖZET..... | i |
| ABSTRACT..... | ii |
| İTHAF SAYFASI..... | iii |
| TEŞEKKÜR..... | iv |
| İÇİNDEKİLER..... | v |
| ÇİZELGELER DİZİNİ..... | vii |
| ŞEKİLLER DİZİNİ..... | viii |
| SİMGELERVE KISALTMALAR..... | x |
| 1. GİRİŞ..... | 1 |
| 1.1. Korozyonun Tanımı ve Önemi..... | 3 |
| 1.2. Korozyonun Mekanizması..... | 3 |
| 1.3. Korozyonun Kinetiği..... | 4 |
| 1.4. Korozyon Termodinamiği..... | 5 |
| 1.4.1. Katodik Tepkimenin Termodinamiği..... | 6 |
| 1.4.1.1. Hidrojen İyonlarının İndirgenmesiyle Hidrojen Gazı Çıkması..... | 6 |
| 1.4.1.2. Hidrojen Peroksit Oluşturmak Üzere Oksijen İndirgenmesi..... | 6 |
| 1.4.1.3. Su Oluşturmak Üzere Oksijen İndirgenmesi..... | 7 |
| 1.4.1.4. Nötral ve Alkali Çözeltilerde Oksijen İndirgenmesi..... | 7 |
| 1.4.1.5. Ortamda Bulunan Daha Soy Bir Metal İyonunun İndirgenmesi..... | 7 |
| 1.4.1.6. Çözelti İçinde Bulunan Yüksek Değerlikli Değerlikli Bir İyon Daha Düşük Değerliğe İndirgenmesi..... | 8 |
| 1.4.2. Anodik Tepkimenin Termodinamiği..... | 8 |
| 1.5. Demir..... | 8 |
| 1.5.1 Ham Demir Üretimi..... | 10 |
| 1.6. Potansiyel pH Diyagramları..... | 11 |
| 1.7. Korozyon Türleri..... | 12 |
| 1.7.1. Fiziksel Korozyon..... | 12 |
| 1.7.2. Kimyasal Korozyon..... | 12 |
| 1.7.3. Elektrokimyasal Korozyon..... | 13 |
| 1.7.4. Korozyona Uğrayan Yüzeyin Görünümüne Göre Korozyon Türleri..... | 13 |
| 1.7.4.1 Homojen Dağılımlı Korozyon..... | 13 |
| 1.7.4.2 Çukurcuk Korozyonu..... | 13 |
| 1.7.4.3 Seçici Korozyon..... | 14 |
| 1.7.4.4 Aralık Korozyonu..... | 15 |
| 1.7.4.5 Tane içi ve Taneler Arası Korozyon..... | 15 |
| 1.7.4.6 Kaplama Altı (Tabakalaşma) Korozyonu..... | 15 |
| 1.7.4.7 Galvanik Korozyon..... | 15 |
| 1.7.4.8 Kazımalı Korozyon..... | 16 |
| 1.7.5. Mekanik Zorlamalı Korozyon Türleri..... | 16 |
| 1.7.5.1 Yorulmalı Korozyon..... | 16 |
| 1.7.5.2 Erozyon Korozyonu..... | 16 |
| 1.7.5.3 Kavitasyon..... | 17 |
| 1.8. Korozyonu Önleme Yöntemleri..... | 17 |

| | | |
|---------|--|----|
| 1.8.1. | Malzeme ile ilgili önlemler..... | 17 |
| 1.8.2. | AraYüzey Potansiyelinin Değiştirilmesi..... | 17 |
| 1.8.3. | Malzeme/Ortam Ara Yüzeyinde Alınacak Önlemler..... | 18 |
| 1.8.4 | Ortam İle İlgili Önlemler..... | 18 |
| 1.8.4.1 | İnhibitör Uygulanması..... | 19 |
| 1.9. | Yüzey Temizleme İşlemleri..... | 21 |
| 1.10. | İnhibitör Olarak Kullanılan Bitkiler..... | 24 |
| 1.10.1 | Tesbih Ağacı (<i>Melia Azedarach</i>) Tohumu..... | 24 |
| 1.10.2. | Fesleğen (<i>Ocium Basilicum</i>)..... | 25 |
| 2. | ÖNCEKİ ÇALIşMALAR..... | 27 |
| 3. | MALZEME VE YÖNTEMLER..... | 43 |
| 3.1. | Malzemeler..... | 43 |
| 3.2. | Yöntemler..... | 45 |
| 3.2.1. | İnhibitör olarak kullanılan <i>Melia azedarach</i> ve <i>Ocium Basilicum</i> ekstrakt çözeltilerinin hazırlanması..... | 45 |
| 3.2.2. | Elektrokimyasal Ölçümler..... | 46 |
| 3.2.2.1 | Alternatif Akım İmpedans Yöntemiyle Polarizasyon Direncinin Belirlenmesi..... | 46 |
| 3.2.2.2 | Lineer Polarizasyon Direnci Yöntemiyle Polarizasyon Direncinin Belirlenmesi | 47 |
| 3.2.2.3 | Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrilerinin Belirlenmesi..... | 47 |
| 3.2.2.4 | Yumuşak Çelik Elektrotlarının Yüzey Morfolojilerinin Belirlenmesi..... | 47 |
| 4. | BULGULAR VE TARTIşMA..... | 49 |
| 4.1. | Tesbih Ağacı Tohumu Özütünün Yumuşak Çeliğin Korozyonu Üzerine İnhibitör Etkisi..... | 49 |
| 4.1.1. | Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrilerinin Değerlendirilmesi..... | 49 |
| 4.1.2. | Alternatif Akım İmpedans ve Lineer Polarizasyon Direnci Bulgularının Değerlendirilmesi..... | 51 |
| 4.2. | Fesleğen Yaprakları Ekstraktının Yumuşak Çeliğin Korozyonu Üzerine İnhibitör Etkisi..... | 55 |
| 4.2.1. | Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrilerinin Değerlendirilmesi..... | 55 |
| 4.2.2. | Alternatif Akım İmpedans ve Lineer Polarizasyon Direnci Bulgularının Değerlendirilmesi..... | 58 |
| 4.2.3. | Farklı Bekleme Süreleri Sonundaki Hidrojen Gazı Ölçümlerinin Değerlendirilmesi..... | 60 |
| 4.3. | Adsorpsiyon İzotermine Değerlendirilmesi..... | 62 |
| 4.4. | Yumuşak Çelik Elektrotların Yüzey Görüntülerinin Değerlendirilmesi..... | 63 |
| 5. | SONUÇLAR VE ÖNERİLER..... | 68 |
| | KAYNAKLAR..... | 70 |
| | ÖZGEÇMİş..... | 76 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| | | |
|--------------|---|----|
| Çizelge 1.1. | Asidik ortamda çevreyle dost bazı korozyon inhibitörleri..... | 20 |
| Çizelge 3.1. | Yumuşak çeliğin kütlece yüzde bileşimi..... | 43 |
| Çizelge 4.1. | Farklı derişimlerde TAE ekstraktı içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 298 K’de yumuşak çeliğin potansiyodinamik polarizasyon parametreleri | 49 |
| Çizelge 4.2. | TAE içeren ve içermeyen asidik ortamlarda EIS ve LPR ölçümlerinden belirlenen korozyon parametreleri..... | 54 |
| Çizelge 4.3. | Farklı derişimlerde fesleğen yaprağı ekstraktı içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 298 K’de yumuşak çeliğin potansiyodinamik polarizasyon parametreleri..... | 56 |
| Çizelge 4.4. | FES içeren ve içermeyen asidik ortamlarda EIS ve LPR ölçümlerinden belirlenen korozyon parametreleri..... | 59 |
| Çizelge 4.5. | TAE ve FES ekstraktları içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde zamana karşı hidrojen gazı hacimleri (mL/cm ²)..... | 60 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | | |
|-------------|---|----|
| Şekil 1.1. | Korozyona uğrayan metal yüzeyinde gerçekleşen çift tabaka ve çift tabaka potansiye dağılımı, OHP: Dış Helmholtz Tabakası..... | 5 |
| Şekil 1.2. | Demir için potansiyel-pH grafiği..... | 11 |
| Şekil 1.3. | Çukurcuk Korozyon Türlerinin Yüzey görünüm..... | 14 |
| Şekil 1.4. | Azeraktin ve Tanen'in molekül yapıları..... | 25 |
| Şekil 1.5. | Linalol, estragol, sineol ve Pinen'in molekül yapıları..... | 26 |
| Şekil 3.1. | Zımparalama ve parlatma cihazı genel görünüm..... | 44 |
| Şekil 3.2. | (a) Ceketli deney hücresi (b) Su banyosunun genel görünümü..... | 44 |
| Şekil 4.1. | TAE içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 298 K'de elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri (a) Katodik (b) Anodik..... | 51 |
| Şekil 4.2. | Eşdeğer Devre (R_s : Çözelti direnci, R_p : Polarizasyon Direnci, R_f : Film direnci, R_{por} : Por direnci, CPE_1 : Film kapasitansı, CPE_2 : Çift tabaka kapasitansı)..... | 52 |
| Şekil 4.3. | Farklı derişimlerde TAE içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 2 saat bekleme süresi sonunda elde edilen Nyquist eğrileri..... | 53 |
| Şekil 4.4. | FES içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 298 K'de elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri (a) Katodik (b) Anodik..... | 57 |
| Şekil 4.5. | Farklı derişimlerde FES içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 2 saat bekleme süresi sonunda elde edilen Nyquist eğrileri..... | 58 |
| Şekil 4.6. | TAE içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde zamana karşı hidrojen gazı eldesi..... | 61 |
| Şekil 4.7. | FES içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde zamana karşı hidrojen gazı eldesi..... | 61 |
| Şekil 4.8. | (a) TAE ve (b) FES için elde edilen Langmiur adsorpsiyon izotermi..... | 63 |
| Şekil 4.9. | 1,0 M HCl içeren ortamda 120 saat süreyle bekletilmiş yumuşak çelik elektrotun 1000 kat büyütülmüş yüzey görüntüsü..... | 64 |
| Şekil 4.10. | TAE içeren asidik ortamda 120 saat süreyle bekletilmiş yumuşak çelik elektrotun 1000 kat büyütülmüş yüzey görüntüleri..... | 64 |
| Şekil 4.11. | FES içeren asidik ortamda 120 saat süreyle bekletilmiş yumuşak çelik elektrotun 1000 kat büyütülmüş yüzey görüntüleri..... | 64 |
| Şekil 4.12. | 1,0 M HCl ortamında 120 saat süreyle bekletilmiş yumuşak çelik elektrodun iki ve üç boyutlu AFM görüntüleri..... | 65 |
| Şekil 4.13. | TAE içeren 1,0 M HCl ortamında 120 saat süreyle bekletilmiş yumuşak elektrodun iki ve üç boyutlu AFM görüntüleri..... | 66 |
| Şekil 4.14. | FES içeren 1,0 M HCl ortamında 120 saat süreyle bekletilmiş yumuşak elektrodun iki ve üç boyutlu AFM görüntüleri..... | 67 |

SİMGELER VE KISALTMALAR

| | | |
|------------------|---|---------------------------------|
| YÇ | : Yumuşak çelik | |
| SS | : Paslanmaz çelik | |
| Z | : İmpedans | Ω |
| Z' | : Gerçek İmpedans | Ω |
| Z'' | : Sanal İmpedans | Ω |
| CPE | : Sabit Faz Elementi | $s^n \cdot \Omega^{-1}$ |
| n | : Sabit Faz Elementi (Yüzey Pürüzlülük) Katsayısı | |
| R_p | : Polarizasyon Direnci | Ω |
| $R_{p(inh)}$ | : İnhibitörlü Koşullarda Polarizasyon Direnci | Ω |
| R_{lpr} | : Lineer Polarizasyon Direnci | Ω |
| R_{ct} | : Yük Transfer Direnci | Ω |
| R_d | : Difüz Tabaka Direnci | Ω |
| R_s | : Çözelti Direnci | Ω |
| R_{por} | : Por Direnci | Ω |
| R_f | : Film Direnci | Ω |
| R_a | : Birikinti Direnci | Ω |
| K | : Adsorpsiyon Denge Sabiti | |
| C_{inh} | : İnhibitör Derişimi | % |
| i_{kor} | : Korozyon Akım Yoğunluğu | $A \cdot cm^{-2}$ |
| IE | : İnhibisyon Etkinliği | % |
| β_c | : Katodik Tafel Sabiti | mV/dec |
| E_{kor} | : Korozyon Potansiyeli | V |
| EIS | : Elektrokimyasal İmpedans Spektrometresi | |
| FES | : Fesleğen Ekstraktı | |
| TAE | : Tesbih Ağacı Ekstraktı | |
| LPR | : Lineer Polarizasyon Direnci | |
| SEM | : Taramalı Elektron Mikroskobu | |
| AFM | : Atomik Kuvvet Mikroskobu | |
| XRF | : X ışını floresans spektrometresi | |
| HCl | : Hidroklorik Asit | |
| K_{ads} | : Adsorpsiyon Denge Sabiti | |
| ΔG_{ads} | : Adsorpsiyon Serbest Enerjisi | $J \cdot mol^{-1}$ |
| ΔS_{ads} | : Adsorpsiyon Entropisi | $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ |
| ΔH_{ads} | : Adsorpsiyon Isısı | $J \cdot mol^{-1}$ |

1. GİRİŞ

Korozyon, metalik malzemelerin çevreleriyle etkileşerek metalik karakterini yitirmesi olayıdır. Öncelikle çevrenin çok değişik olabileceğini belirtmek gerekir. Su, sulu ortamlar, atmosferik çevre ve değişik kimyasal madde ortamları söz konusu çevrelerden bazıları olabilir. Bunlardan başka, yüksek sıcaklık altında çalışan sistemlerdeki metalik malzemeler ise bulunduğu koşullardan etkilenerek korozyona uğrar.

Metalik malzemelerin doğadan alınıp hizmete sunulmalarına kadar harcanan emek ve enerjinin yanı sıra, bu malzemeler yüksek enerjili ve düzenli bir hale sokulmuş olurlar. Oysa doğada her şey en düşük enerjili ve en yüksek düzensizlikte kararlı haldedir. Metalik malzemeler de denetimsiz bırakıldığında doğadaki kararlı hallerine kendiliğinden dönmeye çalışırlar. Bu dönüş olayı da korozyonun bir başka ifade şeklidir. Kısaca ifade etmek gerekirse; korozyon, metalik malzemelerin çevreleri ile etkileşerek doğadaki ilkel ve kararlı hallerine dönmesidir. Korozyon sonucu kaybedilen metal, doğadan alınıp kullanılabilir hale getirilinceye kadar harcanan tüm emeğin, enerjinin ve yatırımın da boşa gitmesidir. Bu nedenle, korozyon kaybı hem bugün ve hem de gelecek için telafisi olmayan bir kayıptır.

Korozyonun önlenmesi için uygulanabilecek birçok yöntem vardır. Türlerine göre yapılacak seçimde, hangi korozyon türünde nasıl bir önlemin başarılı olacağı önemlidir. Diğer taraftan alınacak korozyon önlemlerinin korozyonu tamamen durdurması söz konusu değildir. Korozyonun doğal bir olay olduğu unutulmamalıdır. Alınacak önlemler korozyonu belirli ölçülerde yavaşlatmaya yönelik olup, ekonomik ölçülerde korozyona göz yumulması da kaçınılmazdır [1].

İnhibitörler, korozyon etkisini azaltmak veya önlemek için korozyon ortamına katılan maddelerdir. Korozyon olayı metalin kimyasal ya da elektrokimyasal olarak çözünmesi olduğuna göre, inhibitör yardımı ile yüzeyi bloke edip açık yüzey kalmasını önleyerek ya da metalin potansiyelini denetimli olarak değiştirerek çözünme koşullarına ulaşmasını önlemek korozyon hızının azalmasını sağlayacaktır. Korozyon inhibitörleri birçok sisteme eklenir; temizleme banyoları, soğutma sistemleri, çeşitli rafineri birimleri, kimyasal işlemler, buhar jeneratörleri ısıtma ve

soğutma sistemlerinde inhibitörler kullanılmaktadır. Etkin olarak kullanılabilmesi için inhibitörlerin kullanılacağı ortama uygun ve ekonomik olmaları gerekir. İnhibitörler, anodik ya da katodik tepkimeler üzerine etkimesi, yüzeyde adsorplandığında doğrudan ya da dolaylı etkin olması, etkiye mekanizması, oksitleyici olup olmaması, organik ya da inorganik olması ve ortamda yeterli miktarda bulunmadığı zaman tehlikeli olup olmaması gibi etmenler göz önüne alınarak çeşitli şekillerde sınıflandırılmıştır [2].

Demir ve alaşımları farklı endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaları sebebiyle en önemli metallere biridir. Çeşitli ortamlarda çeliğin korozyonun önlenmesinde çoğunlukla ya sentezlenmiş inhibitörler ya da aromatik bitkiler veya tıbbi bitkiler çok çalışılmaktadır. Bitki merkezli doğal ürünlerin korozyon inhibisyon özellikleri üzerine araştırmalar yapılmaktadır [3-7]. Bu araştırma alanı oldukça önemlidir. Çünkü ucuz, kolayca bulunabilen ve materyallerin yenilenebilir kaynaklı olması önemlidir. Bitki ürünleri çevre ile dost ve ekolojik olarak kabul edilebilir. Bitki ürünleri doğasında organikdir ve bazıları inhibitör etkisi gösterdiği bilinen tanenler, organik ve aminoasitler, alkaloidler, bazı aminoasitler [8], askorbik asit [9,10], süksinik asit [11,12], tryptamin [8], kafein [13] ve doğal maddelerin özütleridir [14,15]. Bu organik korozyon inhibitörlerinin etkinliği, yapılarında kükürt, oksijen ve azot atomları içeren heterosiklik yapılardan kaynaklanmaktadır. Polar fonksiyonlar genellikle adsorpsiyon sürecinin kurulması için reaksiyon merkezi olarak kabul edilir [16]. Günümüzde artık çevre ile dost yeşil korozyon inhibitörleri tercih edilmektedir [17].

Bu çalışmada, çevre ile dost maddeler olan *Ocimum Basilicum* (Fesleğen) ve *Melia Azedarach* (Tespah ağacı tohumu) özütlerinin asidik ortamda yumuşak çeliğin korozyonunu üzerine inhibitör etkisini incelemek amaçlanmıştır. Ayrıca, özütlerin yumuşak çelik yüzeyinde hangi adsorpsiyon izotermine uyacak şekilde adsorplandıklarını belirlemek ve toksik özelliği olmayan pratiğe yönelik inhibitör maddeler bulmak amaçlanmıştır.

1.1. Korozyon Tanımı ve Önemi

Metallerin içinde buldukları ortamın etkisiyle kimyasal ve elektrokimyasal tepkimeler sonucu çözünerek aşınmasına korozyon denir. Metaller doğada oksitleri, sülfürleri vb gibi değişik bileşikleri halinde bulunurlar. Doğadaki bileşikleri en kararlı olanlarıdır. Bir metal termodinamik bir sistem olarak düşünülürse üretimi sırasında verilen enerjiyle kararsız bir haldedir. Çevresi ile etkileşerek fazla enerjisini dışarı vermesi, entropisini arttırması ve doğadaki kararlı bileşiği haline dönüşmesi doğal bir olaydır. Bu doğal yapıya dönüşme eğilimi, üretimleri sırasında harcanan enerji ile orantılıdır. Çok enerji sarf edilerek güçlkle elde edilen metaller doğal yapılarına en kolay dönerler [18-19].

Korozyon sonucu metalin mekanik dayanıklılığını yitirmesiyle çeşitli kazalar olur, ayrıca fabrikada üretimin durması ekonomik bakımdan büyük zararlara neden olabilir. Endüstride üretilen demirin üçte birinin korozyonla yitirildiği ve ABD’de yıllık korozyon ve korozyona karşı koruma harcamalarının bazı kaynaklarda 15 bazılarında ise 30 milyar dolar olduğu belirtilmektedir. Metalik korozyon ve korozyona karşı savaş harcamalarının ileri derecede endüstrileşmiş ülkelerde yılda kişi başına 50-100 dolara mal olduğu da bir diğer tahmindir. Metaller ve diğer gereçlerin kullanıldığı her yerde, değişen ölçülerde korozyon olduğu düşünülürse bu büyük sayılar şaşırtıcı olmamalıdır [19].

1.2. Korozyonun Mekanizması

Her türlü sulu ortam korozyonunun mekanizması elektrokimyasal bir pilin mekanizmasıyla aynıdır. Bir korozyon olayının mekanizmasını ayrıntılı olarak inceleyebilmek için aşağıdaki basamakları ele almak gerekir:

- 1) Elektrokimyasal pil mekanizmasında yürüyen korozyon tepkimesinin anot ve katot tepkimeleri ayrı ayrı ele alınmalıdır. Anotta çözünen metalin çözünme miktarı Faraday yasalarına uygun olarak yürür. Çözünen kütle ile elektrokimyasal pil mekanizmasına göre yürüyen olaylar bağlantılıdır.
- 2) Pil mekanizmasına göre yürüyen anot ve katot tepkimelerinin enerji ilişkilerinin bilinmesi gerekir. Bir tepkimenin kendiliğinden yürütmesi tepkime serbest enerjisinin

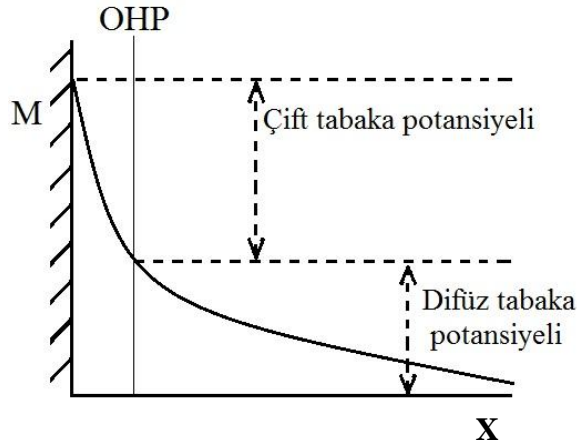
(ΔG) işaretine bağlıdır. Negatif işaretli olduğu koşullarda mutlak değerinin büyüklüğü oranında, tepkime kendiliğinden yürüme yönünde isteklidir.

3) Termodinamik olarak olanaklı olan korozyon tepkimelerinin son olarak kinetiğini araştırmak gerekir. Termodinamik incelemeler sonucu bir metalin bağımsızlık koşullarında olduğu saptanırsa, korozyon tepkimesi termodinamik olarak olanaklı değildir. Örneğin altın su içine daldırıldığında korozyona karşı bağımsızdır ve korozyona uğramaz. Metalin pasif koşullarda olduğu saptanırsa, korozyon tepkimesi termodinamik olarak olanaklıdır, fakat korozyon hızı o kadar küçüktür ki korozyona uğramadığı varsayılabilir. Kromun oksitleyici bir asit içine daldırılması halindeki durum buna örnektir. Termodinamik incelemeler sonucu metalin aktif koşullarda olduğu saptanırsa korozyon olur ve korozyon hızı da oldukça büyüktür. Asitli ortamda demirin korozyonu bu koşullara örnek olarak gösterilebilir [18].

1.3. Korozyonun Kinetiği

Korozyonun olabileceği anlaşılan ortamlarda korozyon hızını belirlemek için korozyonun kinetiğini incelemek gerekir. Bunun için öncelikle, korozyon olayının gerçekleştiği metal/çözelti ara yüzeyinin incelenmesi ve metal ile çözeltinin bulunduğu ara yüzeyin iyi analiz edilmesi önemlidir. Korozyon olayı bir pilde yürüyen ama denetlenemeyen elektrokimyasal bir tepkimedir. Ara yüzeyde metalin çözünmesi sonucu oluşacak metal iyonlarının metal yüzeyinden çözelti derinliklerine taşınması ve çözünme sırasında oluşacak elektronları kullanmak üzere gelecek iyon ya da moleküllerin de yüzeye taşınmaları gerekir. Metal yüzeyine taşınacak ve indirgenme tepkimesini üstlenecek olan bileşenlerin (hidrojen iyonu ya da oksijen molekülü) yüzeye yeterince sokulmaları halinde elektron transferi gerçekleşebilir. Çözelti içinde özellikle metal yüzeyine yakın konumda olan iyon ve/veya dipoller metal yapısında bulunan hareketli elektronlarla etkileşerek yüzeyde bir çift tabakanın oluşması gerçekleşir. Çift tabaka, metal yüzeyine sokulan yüklü parçacıklarla metal içindeki elektronların karşılıklı sıralanması ile oluşan bir tabaka olup, tabakanın iki yanında farklı yükler bulunur. Bu karşılıklı sıralanan farklı yüklerin oluşturduğu elektriksel alan metal ile iyonlar arasında yük transferinin gerçekleşmesini sağlar. Metalden uzaklaştıkça şiddeti azalan ve yük transferi için yeterli olmayan elektriksel

alan ise metal yüzeyine iyon taşınmasında yardımcı olur. Bu nedenle metal yüzeyinden çözelti derinliklerine doğru azalarak değişen elektriksel alan iki ayrı bölüm olarak ele alınır. Birinci bölüm metal ile metale en çok sokulan iyonların oluşturduğu tabaka (Helmholtz Tabakası) arasındaki potansiyel düşmesi olup yük transferinin gerçekleşmesini sağlar. İkinci tabaka ise, Helmholtz tabakasından çözelti içlerine doğru olan difüz tabaka potansiyelidir. Bu potansiyel farkı iyonların yüzeye taşınmasına katkı yapar. Bilindiği gibi iyonların taşınmasında elektriksel alan önemlidir. Oksijen molekülleri gibi yüksüz taneciklerin taşınması elektriksel alandan bağımsız olup, sadece derişim farkının etkili olduğu difüzyon olayı taşınmayı sağlar. Metal yüzeyinde oluşan çift tabaka ve çift tabaka potansiyelinin dağılımı şematik olarak Şekil 1.1’de gösterilmiştir.



Şekil 1.1. Korozyona uğrayan metal yüzeyinde gerçekleşen çift tabaka ve çift tabaka potansiyel dağılımı, OHP: Dış Helmholtz Tabakası [1]

1.4. Korozyonun Termodinamiği

Korozyon olayları, kimyasal olaylar olarak cereyan ettiğinden korozyonun olup olmayacağı termodinamik olarak inceleme sonucunda da bulunabilir. Çünkü tepkimeye giren maddeler ayrı ayrı fazlar şeklinde bir arada bulunabilmektedirler. Söz konusu fazlar ve oluşan tepkimeler üç kısma ayrılır; korozyona giren metalin aktivitesi, korozif ortamın aktivitesi ve faz sınırının spesifik özellikleri. Gerek metalik malzeme ve gerekse sulu korozif ortamın her ikisi de elektriksel bakımdan iletkenlerdir. Bunların arasında meydana gelen kimyasal tepkimeler, elektrik yüklü taneciklerin faz sınırlarındaki transferleri ile gerçekleşir. Bu sebeple sulu ortamdaki metallerin korozyonunu elektrolitik korozyon şeklinde tarif etmek mümkündür.

Korozyon olan bir ortamda doğal olarak elektrokimyasal bir tepkime vardır. Her türlü elektrokimyasal tepkimenin “katot” olarak adlandırılan elektrot üzerinde yürüyen “indirgenme”, “anot” olarak adlandırılanı ise “yükseltgenme” tepkimesidir [18].

1.4.1. Katodik Tepkimenin Termodinamiği

1.4.1.1. Hidrojen İyonlarının İndirgenmesiyle Hidrojen Gazı Çıkışı



bu elektrot yarı tepkimesini karşılayan potansiyel;

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} - \frac{RT}{2F} \ln P_{H_2} \quad (1.2)$$

Genel olarak H^+ iyonunun aktifliği pH terimi cinsinden verilebilir. Hidrojen elektrot için standart indirgenme potansiyeli (E^0) sıfır kabul edildiğinden yukarıdaki bağıntıyı,

$$E = -0,059 pH - \frac{RT}{2F} \ln P_{H_2} \quad (1.3)$$

şeklinde vermek olanaklıdır. Burada R evrensel gaz sabiti, T sıcaklık ve F faraday sabitidir. Korozyon sırasında hidrojen çıkışı oluyorsa, metal yüzeyindeki hidrojen gazı basıncı, P_{H_2} , yaklaşık atmosfer basıncı büyüklüğündedir ve yukarıdaki bağıntının son terimi ihmal edilebilir. Bu koşullarda potansiyelin pH ile değişimi doğrusaldır ve doğrunun eğimi $-0,059$ 'a eşittir. Katodik hidrojen çıkışıyla yürüyen korozyona “hidrojen korozyonu” da denir.

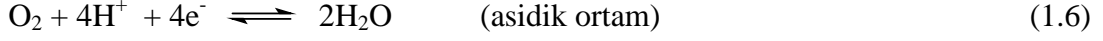
1.4.1.2. Hidrojen Peroksit Oluşturmak Üzere Oksijen İndirgenmesi



Bu tepkimeyi karşılayan elektrot potansiyeli;

$$E = 0,680 - 0,059 pH - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H_2O_2}}{P_{O_2}} \quad (1.5)$$

1.4.1.3. Su Oluşturmak Üzere Oksijen İndirgenmesi



Bu tepkime sonucu elektrot yüzeyindeki potansiyel;

$$E = 1,23 - 0,059 \text{pH} - \frac{RT}{4F} \ln P_{\text{O}_2} \quad (1.7)$$

Oksijen basıncının atmosfer basıncına eşit olduğu koşullarda potansiyelin pH ile değişimi 0,059 eğimli bir doğrudur. Oksijen indirgenmesi tepkimesine etkileyen değişik koşullar göz önüne alınarak hesaplanan potansiyel-pH ilişkileri Pourbaix tarafından diyagramlar halinde verilmiştir [20].

1.4.1.4. Nötral ve Alkali Çözeltilerde Oksijen İndirgenmesi



Bu tepkimeyi karşılayan elektrot potansiyeli ise;

$$E = E^0 - \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_{\text{OH}^-}}{P_{\text{O}_2}} \quad (1.9)$$

1.4.1.5. Ortamda Bulunan Daha Soy Bir Metal İyonunun İndirgenmesi

Metal yüzeyinde oluşan bir oksidin çözünerek iyon haline geçmesi ve bu iyonun da indirgenerek metal haline geçmesi olasıdır. Böylece metal yüzeyi depolarize olarak korozyon sürer. Örneğin Hg^{2+} iyonunun indirgenmesi,



$$E = 0,79 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Hg}^{2+}} \quad (1.11)$$

Seklinde verilebilir. Eşitlik (1.11)'den de görüldüğü gibi, potansiyel pH'a bağımlı değildir. Civa (II) iyonlarının aktifliğine bağımlı olarak değişmektedir. Benzer depolarizatör etkileri Mn, Pb gibi metallerin oksitleri de gösterebilir.

1.4.1.6. Çözelti İçinde Bulunan Yüksek Değerlikli Bir İyonun düşük değeriğe indirgenmesi

Örneğin Fe^{3+} iyonu Fe^{2+} iyonuna aşağıdaki denklemde görüldüğü gibi indirgenmektedir.



Bu tepkimenin yürüdüğü potansiyel aşağıdaki gibidir;

$$E = 0,77 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} \quad (1.13)$$

Bu koşullarda pH'a bağıllık yoktur [18].

1.4.2. Anodik Tepkimenin Termodinamiği

Anodik tepkime metalin yükseltgenmesidir,



Bu çözünme denkleminde göre;

$$E_{ter} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Mn^{n+}} \quad (1.15)$$

bağıntısı yazılabilir. Korozyon potansiyeli E^0 'a bağlı olduğu gibi başka faktörlere de bağlıdır. İyon aktifliği potansiyeli belirleyen en önemli faktörlerdendir. Korozyona uğrayan metalin bulunduğu ortamda başlangıçta hiç metal iyonu bulunmayabilir. Korozyonun olması ile artan iyon derişimi potansiyel değişimini sağlar. Ortam koşullarına bağlı olarak potansiyel-pH ya da potansiyel - iyon aktifliği ilişkileri olası tepkimeler dikkate alınarak kuramsal olarak hesaplanıp ilgili bağıntılar türetilebilir. Bu tür ilişkiler Pourbaix tarafından incelenerek diyagramlar halinde verilmiştir [20].

1.5. Demir

Demir, dünyada oksijen, silisyum ve alüminyumdan sonra en bol bulunan elementtir. Fe sembolü ile gösterilir. Ağır metallerin en önemlisidir. Yer kabuğunda % 4,2 oranında bulunur. Periyodik sistemin VIII B grubunda bulunur. Atom numarası 26, atom ağırlığı $55,85 \text{ g.mol}^{-1}$, özgül ağırlığı $7,86 \text{ g.cm}^{-3}$ 'dür. Erime sıcaklığı $1535 \text{ }^{\circ}\text{C}$,

kaynama sıcaklığı ise 2740 °C'dir. Dört tane kararlı izotopu vardır. Bunlar 54, 56, 57 ve 58 kütle numaralıdır. Elektron düzeni (Ar) 3d⁶4s², bileşiklerindeki değeri 2+, 3+ ve az olarak da 4+'dır. Saf demir, gümüş parlaklığında, gri renkte, dövülebilir, işlenebilir, kolayca tel ve levha haline getirilebilen orta sertlikte (kobalt ile nikel arasında) bir metaldir. Çekme direnci 20-25 kg/mm², uzama kabiliyeti % 40-50'dir. Isı ve elektrik akımını iyi iletse de, bakıra göre ısı ve elektrik geçirgenliği daha düşüktür. Nemli havalarda kolay paslanır. Üç tane allotropik yapı gösterir. Kristal yapısı iç merkezli kübik olan delta demir, (ferrit d), yaklaşık 1400 °C'nin üzerinde kararlıdır ve bu sıcaklığın altında gamma demire (ostenit) dönüşür. Gamma demir, yüzey merkezli kübik yapıdadır ve manyetik özelliktedir yani paramagnetiktir. Demir karbürle (Fe₃C, sementit) kolayca katı çözeltiler meydana getirebilme özelliğinden dolayı, çelik yapımında önemlidir. 910 °C'de, iç merkezli kübik yapıdaki alfa demire (ferrit) geçiş başlar. 768°C'de ise alfa demir, kristal yapısı sabit kalmak üzere, elektron yapısındaki bir değişimle bağlı manyetik özelliği birden büyütür yani ferromagnetik özellik kazanır. Yumuşak, sünek ve gri-beyaz renkte bir metal olan alfa demirin çekme direnci yüksektir. Demirin allotropik özellikleri alaşımların meydana gelmesinde ve sıcak şekillendirmede çeliklerin ısı işlemlere elverişlilik özelliklerinde önemli rol oynarlar. Demirin en belirli fiziksel özelliği, bir manyetik alan veya elektrik akımı tesiriyle manyetik olabilmesidir. Bu özellik, kobalt ve nikel gibi diğer metallere göre çok üstündür. İçeriğinde, karbon, kobalt ve nikel gibi elementlerin bulunması, demirin manyetik olabilme gücünü artırır. Demir yüzeyinde, oksitlenmeyle, alüminyumda olduğu gibi kararlı koruyucu bir tabaka oluşmadığından, korozyona karşı dayanıksızdır. Demir içeren bileşikler; oksitler, karbonatlar, silikatlar ve sülfürler halinde bulunur. Bunların başlıcaları şunlardır;

Manyetit (Fe₃O₄): Magnetik özelliği vardır. Siyah ve koyu esmer renktedir.

Hematit (Fe₂O₃): Kırmızı renkli olduğu için kırmızı demir taşı da denir. Hematit filizlerinin fosforu ve kükürdü az olduğundan demir elde edilmesinde en çok tercih edilen filizlerden biridir.

Limonit (Fe₂O₃ x H₂O): Oksitlenmiş demir rengindedir. İçinde fazla miktarda kireç bulunduğundan üretim sırasında katkı maddesi olarak kireç gerektirmez.

Siderit (FeCO₃): Demir spatı adı da verilir. Bileşiminde fazla miktarda manganez de

bulduğundan kıymetli bir cevherdir. Yüksek fırına verilmeden önce kavrulurak CO₂ çıkarılır.

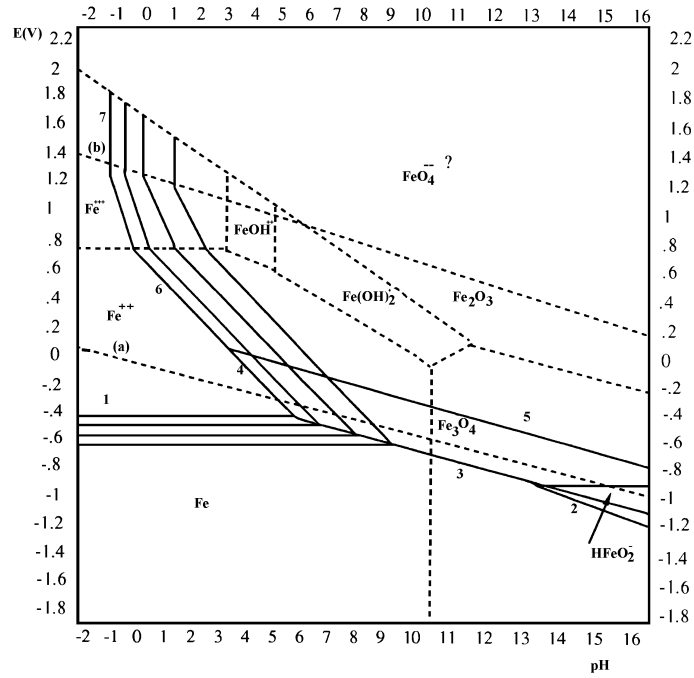
Pirit (FeS₂): Altın sarısı renkte olup daha çok sülfürik asit üretiminde kullanılır. Kükürt miktarı çok fazla olduğundan demir üretimi için uygun değildir. Çünkü çok az miktardaki kükürt dahi demirin kırılgenliğini arttırmaktadır. Bir demir filizinin işlenebilmesi için demir oranının % 30'dan fazla olması gerekir.

1.5.1. Ham demir üretimi

Demir elde edilmesinde daha ziyade oksitli demir cevherleri kullanılır. Oksitli olmayan cevherler de oksidine çevrilerek kullanılabilir. Toprakta çıkarılan oksitli cevherler mekanik olarak temizlendikten sonra yüksek fırın adı verilen özel fırında kok kömürüyle indirgenir. Burada indirgeme işlemini kömürün yetersiz oksijenle yanmasından meydana gelen karbon monoksit gazı yapmaktadır. Yüksek fırın 25-60 m yüksekliğinde, 450-5000 m³ hacimdedir. Yüksek fırında demir cevheri, sinter, pelet gibi demir ihtiva eden demirli malzemelerle birlikte cevherdeki istenmeyen safsızlıkları curufla dışarı almak için curuf yapıcı kireçtaşı, kuvarsit, dolomit ve indirgeyici CO gazını oluşturmak için kok kömürü üst kısımdan yüklenerek şarj edilir. Bir yandan bu maddeler yukarıdan yüklenirken, diğer yandan oluşan ham demir ve curuf aşağıdan alınır. Ham demir, sıvı pik demir olarak adlandırılır. İçerisinde % 93-94 Fe, sementit adı verilen demir karbür (Fe₃C) bileşiği şeklindedir. Ayrıca, silisyum, kükürt, fosfor ve mangan da bulunur. Yüksek fırının haznesinde, ergimiş ham demir ve üstünde de yoğunluğu daha az olan ergimiş curuf bulunur. Curuf, sıvı pik içerisinde bulunan kükürdün bir kısmını kendi bünyesine alarak elde edilen sıvı pike vereceği zararı azaltır, ayrıca cevherdeki alkalileri bünyesine alarak yüksek fırın refrakterine zarar vermesini engeller. Ergimiş curuf da zaman zaman dışarı alınır. Bu curuf, demir-portland ve yüksek fırın çimentolarının elde edilmesinde kullanılır. Ham demirden düşük karbonlu demir elde etmek için karbon, kükürt, fosfor yabancı maddelerin uzaklaştırılması gerekir. Bu maddelerin uzaklaştırılması sonucu ele geçen ürüne çelik adı verilir.

1.6. Potansiyel-pH Diyagramları

Elektrokimyasal tepkime için “potansiyel-iyon aktifliği” arasında Nernst bağıntısına göre bir ilişki kurulabilmektedir. İyon aktifliği H^+ iyonlarının aktifliğini belirtiyorsa bu pH türünden ifade edilir. Bu durumda “potansiyel-iyon aktifliği” yerine “potansiyel-pH” ilişkisinden söz edilir.



Şekil 1.2. Demir için potansiyel-pH grafiği

Bir ortamda olması muhtemel birçok tepkime vardır. Hepsini bir arada tasarlayabilmek için bir diyagram üzerinde göstermek gereklidir. İlk kez Pourbaix tarafından çizilen bu diyagramlara “Pourbaix diyagramları” ya da “potansiyel-pH diyagramları” denir. Pourbaix diyagramlarında elektrokimyasal termodinamikten yararlanılmaktadır. Bu diyagramlarda söz konusu korozyon olayında ortamın pH’sı elektrot potansiyellerine karşı grafiğe geçirilmiştir [20]. Şekil 1.2’de demir-su sisteminin denge diyagramı verilmiştir. Daha önce belirtildiği gibi demirin sulu ortamdaki korozyonu sonucunda oluşabilecek katı (anhidrit) bileşikleri FeO, Fe₂O₃ ve Fe₃O₄’dür. Çözünen ürünleri ise Fe²⁺, Fe³⁺, HFeO₂⁻, FeO₂²⁻, FeOH⁺, Fe(OH)²⁺, FeO²⁺, FeO₃²⁻, FeO₂⁺ ve FeO₄²⁻’dir. Ancak FeO₄²⁻ kesin olarak kanıtlanmamıştır. Yukarıda oluşması olanaklı ürünlerin oluşma tepkimeleri yazılıp,

$$\sum \gamma_i \mu_i = 0 \quad (1.16)$$

bağıntısı yardımıyla, denge potansiyelinin pH ve çözünen bileşiğin konsantrasyonuna bağlılığını veren bağıntılar elde edilir. Bu bağıntılardan faydalanarak Pourbaix diyagramları hazırlanır [18].

Demirin potansiyel-pH diyagramı Şekil1.2’de gösterildiği gibidir. Potansiyel ve pH’a bağlı olarak değişik iyon ya da oksitler oluşmaktadır. Bu diyagramda demir için üç bölge vardır; bağışıklık, pasiflik ve korozyon bölgeleri. Değişik türler arasındaki çizgiler denge eğrileridir. İyonların oluştuğu bölgeler korozyon bölgesi, oksitlerin oluştuğu bölgeler ise pasiflik bölgesidir [20]. Diyagram üzerinde gösterilen paralel iki doğrudan (a) hidrojenin (b) de oksijenin indirgenme tepkimeleri için potansiyel-pH değişimidir. Pourbaix diyagramları metallerin korozyonu hakkında yeterli bilgi vermez. Korozyon potansiyelinin tahminine yardımcı olurlar ve korozyon hızı hakkında hiç bilgi vermezler. Korozyon hızının ölçülmesi kinetik bir sorundur, korozyonun kinetiği bilinmelidir. Değişik yöntemlerle korozyon hızı ölçümleri yapılmalıdır.

1.7. Korozyon Türleri

Korozyonu; korozyon mekanizmasına göre, korozyona uğrayan malzemenin cinsine göre, endüstriyel alanına göre, korozif ortamın türüne göre ve korozyona uğrayan malzemenin görünümüne göre sınıflandırabiliriz.

1.7.1. Fiziksel Korozyon

Organik sıvıların ya da ergimiş metallerin neden olduğu korozyon türüdür. Korozyon doğrudan fiziksel çözünme ya da katı hal değişimi ile gerçekleşir. Cıvaya da ergimiş alüminyumun metal malzeme yüzeyinde korozyona neden olması fiziksel korozyona örnek olarak gösterilebilir.

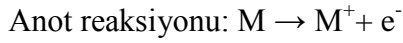
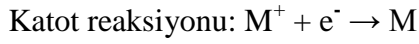
1.7.2. Kimyasal Korozyon

Metal malzemelerin direkt olarak ortamla reaksiyona girmesi sonucu oluşur. Atmosferik koşullarda en önemli korozif maddeler O₂, H₂S ve halojenler olduğundan genelde metal yüzeyinde korozyon ürünü olarak oksitler ve sülfürler oluşur. Kimyasal korozyon yüksek sıcaklıklarda meydana geldiğinden yüksek sıcaklık

korozyonu olarak da adlandırılmaktadır. Bu korozyon türüne örnek olarak, kazanların alevle ya da sıcak gazla temas ettiği bölgelerde meydana gelen korozyon verilebilir.

1.7.3. Elektrokimyasal Korozyon

Sulu ortamda metal ve alaşımlarının bozulmaları ile meydana gelen korozyon türüdür. Elektrokimyasal korozyon mekanizmasında, elektron alışverişi ara yüzeyde meydana gelir. Bu mekanizmanın gerçekleşebilmesi için; aralarında potansiyel fark bulunan malzemelerin aynı ortamda olması ve elektron akışının sağlanabileceği bir elektrolit olması gereklidir. Elektrokimyasal korozyonda elektron alışverişini gerçekleştiren bir elektrolit ve iki tanede 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.

1.7.4. Korozyona Uğrayan Yüzeyin Görünümüne Göre Korozyon Türleri

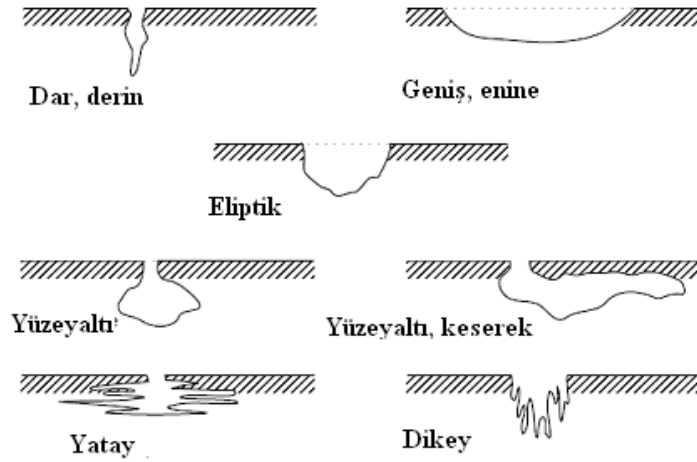
1.7.4.1. Homojen Dağılımlı Korozyon

Malzeme kaybının fazla olduğu, fakat kolaylıkla önceden fark edilebilen bir korozyon türüdür. Korozyona uğrayan kısımlarda aynı oranda malzeme kaybı oluşur. Korozyonun tüm yüzeyde eşit oranda oluşmasının sebebi, anodik ve katodik alanların sürekli yer değiştirmesidir. Yüzey kaplamaları, katodik koruma ve korozyon ortamının saldırganlığının azaltılması gibi önlemlerle homojen korozyon kontrol altına alınabilmektedir [2].

1.7.4.2. Çukurcuk Korozyonu

Çukurcuk korozyonu daha çok pasifleşebilen metallere ve halojen iyonu içeren ortamlarda ortaya çıkmaktadır. Korozyonun genellikle çok dar bölgelerde yoğunlaşması sonucunda, malzeme yüzeyinde çukurcuklar oluşur. Malzeme kaybı az, ancak tehlikeli bir korozyon türüdür. Çoğunlukla parça delindiğinde korozyon oluşumu fark edilir. Örnek olarak, sıcak buharın soğutulduğu yoğunlaştırıcı borularda

oluşan çukurcuk korozyonu verilebilir. Alüminyum alaşımları ve paslanmaz çeliklerde daha yaygın görülür. Çukurcuk korozyonu özellikle NaCl, CaCl₂, MgCl₂, AlCl₃ ve NaBr içeren ortamlarda, borularda ve tanklarda akış hızının azaldığı bölgelerde görülmektedir [18]. Toplam metal kaybı homojen dağılımlı korozyonun aksine çok küçüktür. Ancak, parçalar (örneğin kondenser boruları) kısa zamanla delinerek kullanılmaz hale gelirler. Ayrıca, çukurcuk diplerinde oluşan mekanik gerilim yoğunlaşması mukavemet kaybı yanında korozyonlu yorulma ve gerilimli korozyon olarak tanımlanan çatlama olaylarını başlatabilir. Bozucu etkisi, yaygınlığı ve kontrolündeki güçlükler nedeni ile çukurcuk korozyonu en korkulan korozyon türlerinin başında gelir. Başlıca oyuklaşma korozyon türlerinin görünüşleri şematik olarak Şekil 1.3’de verilmiştir.



Şekil 1.3. Çukurcuk Korozyon Türlerinin Yüzey görünüşleri

1.7.4.3. Seçici Korozyon

Bir alaşım içinde bulunan elementlerden birinin korozyona uğrayarak uzaklaşması sonucu oluşan korozyon olayıdır. Alaşımdaki belli bir metalin veya belirli bir fazın öncelikle çözünmesi sonucu ortaya çıkar. Bu tip korozyona en iyi örnek, pirinç alaşımı içinde bulunan çinkonun bakırdan önce korozyona uğramasıdır. Pirinç (Cu-Zn) malzemelerde, Zn miktarı %15’i geçerse seçici korozyon meydana gelir. Korozyon sonucunda malzemenin dayanımı büyük oranda azalır. Korozyonun etkili olduğu bölgelerde çekme dayanımının sıfıra indiği kabul edilir. Bu korozyonda parçada dayanım kaybı olmasına karşın parçanın dış görünüşünde renk değişimi dışında herhangi bir farklılık meydana gelmez. Seçici korozyon daha çok pirinç

malzemelerde ve lamel grafitli dökme demirlerde görülmektedir. Çinkosuzlaşma (dezinfikasyon) sonucunda, boşluklu korozyon ürünü ile çevrili bakır kalır ve pirince özgü sarı renk yerini kızıla bırakır [21].

1.7.4.4. Aralık Korozyonu

Cıvata ve perçin gibi bağlantı elemanlarındaki çok dar bölgelere korozyon sıvısının girmesiyle aralık korozyonu oluşmaktadır. Aralık korozyonu durgun çözeltilerin var olduğu ortamlarda, örtülü yüzeyler altında ve aralıklarda meydana gelmektedir. Korozyonun oluşabilmesi için aralığın, korozyon çözeltilisinin girebileceği kadar yeterli darlıkta olması gerekmektedir. Cıvata, perçin ve vidanın kullanıldığı yerlerde kaynaklı bağlantıların tercih edilmesi, aralık korozyonunu önleyebilecektir [18,21].

1.7.4.5. Tane İçi ve Taneler Arası Korozyon

Genellikle yük altında çalışan parçalarda görülen tane içi korozyonda; tane içi anot, tane sınırı ise katot görevi üstlenmektedir. Tane sınırlarının amorf yapıda olması nedeniyle tane sınırlarının potansiyel farkı tane içine göre daha büyük olduğundan, daha soy yapıda olan tane içi korunur ve tane sınırı korozyona uğrar. Östenitik paslanmaz çeliklerde görülen krom karbür çökmesi bu korozyon türüne örnek olarak verilebilir.

1.7.4.6. Kaplama Altı (Tabakalaşma) Korozyonu

Endüstriyel ve denizel ortamlarda, özellikle alüminyum ve alaşımlarında görülür. İki metal tabakası arasındaki nem sonucu iki tabakanın birbirinden ayrılması şeklinde ortaya çıkar. Hasar genellikle, haddeme yönünde uzamış tane sınırlarında meydana gelmektedir.

1.7.4.7. Galvanik Korozyon

Galvanik korozyon, elektrot potansiyelleri farklı iki metal veya alaşımın aynı elektrolitik ortamda bulunması sebebiyle ortaya çıkmaktadır. Ortamdaki malzemenin daha soy olanı katot, diğeri ise anot olarak davranır ve anot olarak davranan malzeme korozyona uğrar. Bu tür korozyonun önlenmesinde; aynı ortamda çalışacak malzemelerin galvanik seriye göre seçilmeleri veya parçalar arasında iyi bir yalıtım yapılması gerekmektedir.

1.7.4.8. Kazımalı Korozyon

Birbirine temas eden ve yük altında çalışan iki metal arasında gerçekleşmektedir. Metallerin birbirine sürtünmesi sonucunda ortama giren O₂, korozyon oluşumuna sebep olur.

1.7.5. Mekanik Zorlamalı Korozyon Türleri

1.7.5.1. Yorulmalı Korozyon

Dinamik yük altında çalışan malzemelerde görülen tane içi bir korozyon türüdür. Dinamik yükler altında çalışan malzemeler, yorulma nedeniyle dayanabilecekleri gerilmeden daha küçük gerilmelerin etkisi altında çatlayabilirler. Bu korozyon türüne özellikle tren tekerleklerinde rastlanmaktadır.

1.7.5.2. Erozyon Korozyonu

Metal malzeme ile ortamdaki akışkan arasındaki bağıl hızın yüksek olduğu durumlarda oluşan korozyon türüdür. Özellikle akmakta olan sıvının yön değiştirdiği noktalarda, boru hatlarında, dirseklerde, pompalarda sıklıkla görülen korozyon türüdür.

Korozyon sonucu oluşan küçük bir oyuk, türbülans etkisiyle, erozyonlu korozyon olayını başlatır. Aşındırıcı etkisi ile metal çözünmesi (kayıbı) artmaktadır. Yüksek akış hızından dolayı korozyon ürünü görülmez ve metalin yüzeyi parlak haldedir. Bu korozyon için en önemli faktör akışkanın akış hızıdır. Akışkan içinde katı partikül bulunması, aşınmayı artırır. Özellikle pasifleşme özelliği olan metal veya alaşımlarda sık görülür.

Erozyonlu korozyondan korunmak için,

- 1.Korozyona dayanımı yüksek bir malzemenin seçimi,
- 2.Tasarım sırasında erozyonlu korozyonu azaltacak önlemler almak,
- 3.Akışkan katı parçacık taşıyorsa, bu katı parçacıklar önceden çökeltilir.
- 4.Ortam sıcaklığı azaltılır,
- 5.Katodik koruma yapılır.

1.7.5.3. Kavitasyon

Sıvı içinde malzeme yüzeyine yakın yerlerde oluşan korozyon türüdür. Akış esnasında bazı noktalardaki basınç değişimi nedeniyle su buharlaşarak kabarcıklar oluşturur. Bu buhar kabarcıkları, yüzeyin pürüzlü bir noktasına temas ettiğinde patlayarak, malzemede hasar oluşturur. Kavitasyonda hem ortam, hem de korozyona uğrayan malzeme hareketlidir. Özellikle su türbinleri, pompa kanatları ve gemi pervanelerinde görülür [18,21,22].

1.8. Korozyonu Önleme Yöntemleri

1.8.1. Malzeme İle İlgili Önlemler

Herhangi bir metalin değişik ortamlardaki davranışları farklı olduğu gibi değişik metallerin aynı bir ortamdaki davranışları da farklı olabilir. Bir malzemenin kullanılacağı ortama göre uygun seçilmesi korozyon önlemlerinde ilk adımdır. Teknikte kullanılan malzemelerin saf metaller olmayıp, alaşımlar olduğu dikkate alınır, malzeme seçiminde her metale özgü korozyon davranışlarının bilinmesinin yeterli olmayacağı görülür. Bilindiği gibi, her metalin tek başına gösterdiği korozyon davranışı ile birlikte oldukları zaman göstereceği korozyon davranışları oldukça farklıdır. Seçime karar vermeden önce, ön bilgiler ışığında kullanılabileceği düşünülen malzemelerin kullanılacağı ortamlarda ya da benzeri oluşturulan ortamlarda mutlaka testlerinin yapılması gerekir. Malzeme ile ilgili olarak tasarımın da çok büyük önemi vardır. Korozyonun en az olmasını sağlayacak bir malzeme tasarımında dikkate alınacak pek çok parametre vardır. Bunların başında gelen ekonomik faktörlerdir. Yapılacak en uygun tasarımın giderleri korozyonun önlenmesine bağlı olarak geri kazanılmalıdır. En uygun tasarım en ekonomik olanı olmakla birlikte malzemenin kullanım alanı sağlıkla ilgili ise ekonomisi ikinci planda kalır. Korozyonun denetiminde tasarım çok önemli olup, başlangıçta alınacak önlemlerle korozyon zaten büyük ölçüde denetim altına alınabilecektir [1].

1.8.2. Ara Yüzey Potansiyelinin Değiştirilmesi

Metalleri korozyona karşı koruma yollarından biri de metal/çözelti ara yüzeyinin potansiyelini değiştirmektir. Bilindiği gibi, korozyon olayında metal yüzeyinde

mikro galvanik hücreler oluşur ve bu hücrelerin anot olan kesimlerinde korozyon olur. Anot olan kesimler katot olan kesimlere göre daha negatif potansiyele sahiptir. Korozyonun yürütücü kuvveti, anot ile katot potansiyelleri arasındaki farkın büyüklüğüdür. Anotta metal iyon haline geçerek serbest elektronlar oluşur ve bu elektronlar katot bölgelerindeki indirgenme tepkimesini yürütür. Bir dış güç kaynağından uygulanan negatif potansiyel ile metal yüzeyindeki indirgenme tepkimesinin gereksinimi olan elektronlar sağlanabilir. Bu durumda metal elektron üretmek zorunda kalmayacağı için korozyon olmaz ya da en azından yavaşlar. Metale dışarıdan uygulanan potansiyelle yüzeyin potansiyeli, korozyonun olmayacağı yönde kaydırılmış olmaktadır ve bu işlem bazen gerçekten bir dış güç kaynağı ile sağlanır. Bazen de korunması söz konusu olan metale göre, elektron üretmekte daha istekli bir başka metalin elektron kaynağı olarak kullanılması olanaklıdır. Her iki şekilde de yapılan uygulamanın adı “katodik koruma” olarak adlandırılır [1].

1.8.3. Malzeme/Ortam Ara Yüzeyinde Alınacak Önlemler

Malzeme ile ortam arasındaki etkileşimi azaltmanın yolu ara yüzeye adsorplanarak kısmi yalıtım sağlayan inhibitörlerin dışında yapılacak tek şey yüzeyin kaplanması ya da boyanmasıdır. Kaplama ya da boyamanın ortak yanı korunacak metali ortamdaki ayırmaktır. Bunun için boya ya da kaplama malzemesinin metal yüzeyi ile çok iyi bütünleşmesi gerekir. Yüzeyde bulunacak en küçük kir ya da safsızlık kaplamanın başarısız olmasına neden olur. Kaplamanın soyulması, çabuk bozulması belirli noktalardan başlayan bölgesel korozyona neden olabilir. Kaplama ya da boyama organik, inorganik ya da metalik esaslı olabilir. Uygulamanın ilk ve en önemli adımı yüzey hazırlanmasıdır. Kaplamanın ortam ve metale göre uygun seçilmesi mutlaka çok önemlidir ama iyi hazırlanmamış bir yüzeye uygulanacak en kaliteli kaplamanın bile başarılı olma şansı yoktur [1].

1.8.4. Ortam İle İlgili Önlemler

Korozif ortamla ilgili olarak alınacak önlemler ya ortamdaki korozif bileşenlerin uzaklaştırılması ya da korozif bileşenlerin metal yüzeyine ulaşmasının engellenmesidir. Her korozif bileşenin ortamdaki uzaklaştırılması olanaklı değildir.

Örneğin bir ortamda klorür iyonları varsa bunların ortamın dışına atılması olanaksızdır. Yapılabilecek tek şey bu tür iyonların metal yüzeyine ulaşmasına olabildiğince engel olmaktır. Diğer taraftan, kapalı sistemlerde bulunan çözünmüş oksijenin belirli ölçülerde uzaklaştırılması olanaklıdır. Sistemleri tam olarak yalıtılmak çok zor olduğundan oksijenin tamamen uzaklaştırılması da gerçekleştirilemez. Bu durumda yapılacak işlem ortam bileşimini değiştirerek korozif bileşenlerin metalle etkileşimini sınırlamaktır [1].

1.8.4.1. İnhibitör Uygulanması

Korozif maddelerin ortamdan uzaklaştırılmadığı ya da uygulamanın yeterince başarılı olmadığı koşullarda ortama korozyonu yavaşlatıcı maddeler eklenir. Bu tür maddeler inhibitör olarak adlandırılır. İnhibitörler çoğunlukla kapalı sistemlere uygulanmaktadır. Açık ya da sürekli değişken (boru hatlarından akışkanların taşınması gibi) sistemlere de sınırlı ölçüde uygulanabilir. İnhibitör uygulamalarında ortamın bileşimi, pH'sı ve malzemenin türü çok önemlidir. Her malzeme ve koşul için kullanılacak inhibitör farklıdır. Bazen bir inhibitör kullanımı yerine ortamın koşullarını ayarlamak bile korozyon önlemi için yeterli olabilir. Diğer taraftan, ortamın her zaman sulu ortam olacağı da düşünülmemelidir. Örneğin, yağlar genelde metali korozyona karşı önemli ölçüde koruyan maddelerdir.

İnhibitörler, metaller veya alaşımların yüzeyinde adsorbe olabilir, koruyucu bir tabaka oluşturabilir ya da çözünmeyen kompleks oluşumuyla korozyona karşı koruma göstermektedir. Bununla birlikte bu maddelerin çoğu toksik olduğu için insan sağlığı ve çevre için zararlıdır. Günümüzde inhibitörlerin etkinliği yanında dikkate alınması gereken en önemli faktör, insan ve çevre sağlığına uygun bir inhibitör seçebilmektir. Kromatlar, inhibitör etkisi göstermesine rağmen Cr(VI) bileşikleri kanserojen ve toksik olarak bilinmektedir [23]. Birçok uygulamada, molibdatlar ve tungstatlar daha az toksik oldukları için kromatların yerini almıştır. Diğer yaygın kullanılan inhibitörler; boratlar, karbonatlar, silikatlar ve fosfatlardır.

Çizelge 1.1. Asidik ortamda çevreyle dost bazı korozyon inhibitörleri [24]

| Yeşil korozyon İnhibitörleri | Ortam | Metal | Sonuç |
|---|--|----------------------|---|
| Doğal Ürünler | | | |
| Tütün Karabiber, Hint tohumu, Akasya, Sakız, Lignin | HCl | YÇ Al | Tamamı olumlu etki göstermiştir. Tütün, Karabiber, Lignin daha etkili |
| Kaju ağacı kabuğu, fındık ve elma | HCl | YÇ | Elma suyu daha etkili |
| Kaynanadili, aloe vera yaprakları, portakal, mango ve nar kabuğu | HCl, H ₂ SO ₄ | Çelik, Al, Zn, Cu | Mango Kabuğu Al ve Zn için, Nar kabuğu Cu için daha etkili |
| Okaliptus ağacı | HCl | YÇ, Cu | Etkili |
| Arap Akasyası | HCl, H ₂ SO ₄ | YÇ | EI, HCl'de H ₂ SO ₄ 'den daha yüksektir. |
| mango kabuğu ve yaprağı | H ₂ SO ₄ | YÇ | Etkili |
| Demirhindi (<i>Tamarindus Indica</i>) | HCl | YÇ | Etkili |
| Portia ağacı (<i>Thespesia Populnea</i>) | HCl | YÇ | Oldukça Etkili |
| Çöven Otu (<i>Gypsophila</i>) | HCl | Fe | Etkili |
| İpekotu (<i>Calotropis procera</i>) CPE ve çakal hurması (<i>Diospyros Mesipiliformis</i>) DME | HCl | YÇ | DME ekstraktının CPE'ye göre daha etkilidir |
| Swertia angustifolia, chirata | H ₂ SO ₄ | YÇ | Etkili |
| <i>Emblica Officianalis</i> , <i>Terminalia Chebula</i> , <i>Terminalia</i> | HCl | YÇ | EO>TC>TB |
| Kına ağacı (<i>Leco Sonia Inermis</i>) | H ₂ SO ₄ , HCl | YÇ | Her iki asitte de etkili |
| Bir tür erik (<i>Eugenia jambolana</i>) | HCl | YÇ | Etkili |
| <i>Pongamia Glabra</i> ve <i>Annona Squamasa</i> | HCl, H ₂ SO ₄ | YÇ | En yüksek IE % 97 |
| Zakkum (<i>Nerium Odorum</i>), NO Ağaç minesini (<i>Lantana Camara</i>) LC yaprakları ve <i>Aegle mermolues</i> | HCl | YÇ | Etkinlik LC'de % 100, NO ve <i>Aegle mermolues</i> % 90 |
| Alkoloidler | | | |
| Strychine ve kinin hidroklorür | HCl | Al | Her ikisi de etkili |
| brusin, stisin, narkotin, ephedrin ve papaverin | Asit ve Alkali | Al | Asit ortamda etkili, alkali ortamda etkisiz |
| Karbonhidratlar | | | |
| D-Galaktoz tiyokarbazon, 4 fenil tiyosemikarbazon (4-phTSCN), 1-fenil tiyosemikarbazon (1-phTSCN) | H ₂ SO ₄ | YÇ | inhibisyon verimliliği sıralaması 4phTSCN>1phTSCN>DGTSCN |
| Karboksi Metil Selüloz (CMC) | Cl ⁻ Ortam | C. Çeliği | Fe-CMC kompleksi oluşumu etkili |
| Aminoasitler | | | |
| β-alanin | H ₂ SO ₄ | YÇ | Etkili |
| Aspartik Asit | Asit ortam | Çelik | Yüksek pH'larda etkili |
| Glisin, alanin, serin, fenilalanin, tirozin, triptofan, histidin, aspartik asit, sistein, sistin ve metionin | H ₂ SO ₄ | YÇ | Kükürtçeren AA etkili. Sıcaklığın yükselmesiyle inhibisyon etkisi de artmıştır. |
| DL-Metionin | H ₂ SO ₄ | 304 SS | Etkili |
| Sistein, alanin, valin, Fenil alanin, Serin, Treonin | H ₂ SO ₄ | Çelik | Etkinlik % 42-91 |
| Yağ Asitleri | | | |
| Oleik asit, Linolenik asit, oleostearik asit, risinoleik asit | Asit Ortam | YÇ | Etkili |

Son zamanlardaki araştırmalar insan ve evre sağlığı ile ilgili konulara y6nelik olmuştur. Bu amaçla, bitkilerin 6z6n6 içeren evre dostu bileşiklerin kullanımı 6zerine araştırmalara yoğunlaşılmıştır. Bu t6r bitki ekstraktları; çevreyle dost bileşikler olarak bilinen aminoasitler, alkaloidler, pigmentler, protein ve tanenler, toksik ve zehirli bileşiklere alternatif olarak kullanılmaktadır. Farklı ortamlarda bulunan çeşitli metal ve alaşımları için inhibit6r olarak kullanılan bileşikler ile bazı yaygın bitki ekstraktları; biyolojik olarak paralanabilmeli, ekolojik olarak çevreye zarar vermemeli, d6ř6k maliyetli ve kolayca elde edilebilir olmalıdır.

Metal ve alaşımları için evre ile dost korozyon inhibit6rleri, korozyon inhibit6r6 olarak doğal 6r6nler (Asidik, Alkali ve N6tral ortamlar), inhibit6rler olarak alkaloidler, aminoasitler, karbondhidratlar, yağ asitleri ve tanenler olarak sınıflandırılabilir [24].

1.9. Y6zey Temizleme İşlemleri

6z6nmeyen artıklar, metal y6zeyindeki oksit birikintileri ve pasın giderilmesi için değişik mekanik işlemler uygulanır. Bunlardan bazılarını řu şekilde 6zetlemek olanaklıdır: Elle ya da makine yardımıyla çekiçleme, sıyırma, tel fira ile firalama ve s6rtme ya da 6ę6tme yapılır. Basınçlı hava p6sk6rterek temizlenebilir. Hava içinde kuru ya da yaş silis tanecikleri veya elik parçaları bulunur. Kum ve su birlikte p6sk6rt6l6yorsa içine fosfat, nitrit ya da fosfat+kromat gibi inhibit6rler eklenir. Y6zey temizliği için sadece kum taneciklerinin santrif6j yardımıyla y6zeye çarpıtılması da yapılabilir ve bu uygulama kısaca kumlama olarak bilinir. Temizlenecek metalik malzemeyi bir yerden d6ř6rmek ya da bir aşındırıcı ile birlikte karıştırma, sallama, titreştirme uygulanabilir. Uygun bir parlatma vaksı içine eklenen aşındırıcı ile s6rtme, ovalama, 6zellikle d6nd6r6lerek yapılan s6rtme- aşındırma işlemleri ile çok parlak y6zeyler elde edilebilir (mekanik parlatma).

Isıl işlemlerle temizleme de y6zeydeki 6z6nmeyen kalıntıların giderilmesi amacıyla uygulanır. Bu işlem alevle ya da ind6ksiyonlu ısıtma şeklinde uygulanır. 6zel asetilen-oksijen hamlacı ile belirli bir açı altında ısıtılan malzemenin 6zerindeki oksit tabakaları soyulur, organik maddeler yanar ve y6zey kurur. Alevle ısıtılan y6zeydeki soyulmuş oksit kalıntıları tel fira ile y6zeyden uzaklaştırılır. Temizlenmiş sıcak

yüzey daha soğumadan boyanabilir. Bu işlem, özellikle büyük yapılara uygulanabilir. Çelik borulara, çubuklara ve şeritlere indüksiyonla ısıtma daha uygun olur. Elektrik arkı ile 175 °C'ye kadar ısıtılan yüzey soğuk su ile soğutularak yüzey kabuklarının soyulması sağlanır [1].

Asidik yüzey temizleme banyolarında asit inhibitörü kullanımı metali korozyona karşı koruma yöntemi olarak son derece önemli bir gerekliliktir. Asidik yüzey temizleme banyoları malzemelerin yüzeyinde bulunan leke, yağ, pas, kir ve oksit tabakaları ile korozyon ürünlerini gidererek metallerin yüzeyinin temizlenmesini sağlar.

Asit banyolarının en yaygın kullanım sahaları metal yüzeylerinin temizlenerek elektrokaplama, boyama gibi devamındaki işlemlere hazır hale getirilmesi, kaynak işlemi sonrasında kaynak bölgesinde oluşan kaynak lekeleri, oksit tabakaları ve diğer kirliliklerin yüzeyden temizlenmesi, sıcak ekstrüzyon, sıcak haddeleme, sıcak dövme, sıcak çekme, dönerli delme gibi pek çok sıcak metal işlem prosesinin ve yüksek sıcaklıkta gerçekleşen diğer işlemlerin parça yüzeyinde oluşturduğu oksit tabakasının giderilmesi olarak sıralanabilir. Ayrıca, asidik yüzey temizleme işlemleri fırçalama, silme, spray, daldırmanın yanında yüksek basınçlı ya da ultrasonik sistemler ile de uygulanabilir. Bu işlemlerde hidroklorik asit, sülfürik asit, fosforik asit, sülfamik asit, hidroflorik asit gibi inorganik asitlerin yanı sıra sitrik asit, asetik asit, glikolik asit, okzalik asit gibi organik asitlerden biri ya da çeşitli asit karışımları da kullanılabilir. Ancak hiçbir sanayicinin organik asitler ile yavaş temizleme işlemine tahammülü olmadığından inorganik asitler kullanılmaktadır.

Asidin çözme etkisi ve aynı anda çıkan hidrojen gazının mekanik etkisiyle yüzey tabakaları hem çözünür hem de soyulur. Yumuşak çeliğin 575 °C ile 1370 °C arasında ısıtılması sonucu yüzeyinde üç farklı oksit tabakası meydana gelir. Metale en yakın olan oksidin bileşimi FeO'dur, (wüstit). Bu tabakanın dış kısmında magnetit (Fe₃O₄) ve en dışta da hematit (Fe₂O₃) oluşur. Hızlı soğuma sırasında wüstit (FeO) hızla değişime uğrayarak yüzeyi kırılmaya yatkın hale getirir, 575 °C nin altında yapılan silindirme işlemi de benzer etkiyi yapar. Yüksek sıcaklıktaki metal yavaş yavaş soğutulursa FeO bir miktar bozunur. Asitle işlem gören bir malzemenin yüzeyindeki kırık ve çatlaklardan asit içeriye kadar girer. Asitte çözünmeyen demir

oksitlerin (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) gerisine ulaşıldığında FeO asitte çözünür. FeO içinde bulunan Fe tanecikleri anot, dıştaki çözünmeyen tabakalar da katot olup, oluşan galvanik hücrenin de yardımıyla asidin çözme etkisi artar. Yüzeyde bulunan oksitler ve asit iyi iletken olduğundan ohmik direncin neden olduğu potansiyel düşmesi çok az olur. Çözünme hızı asidin oksit içine girme hızına bağlı kalır.

Asitle temizleme işlemi sırasında ayrılan hidrojenin çoğu gaz halinde ortamdaki uzaklaşır. Ancak, çok azı da olsa bir miktar hidrojenin atomik halde metal içine difüzyonu hidrojenle kırılma olayına neden olabilir. Karbon çeliklerinde hidrojenle kırılma olayı çoğunlukla geçicidir. Kullanılan asit içine pickling inhibitörleri eklenerek çözünme hızı ve kırılma özelliği azaltılabilir. Asidik yüzey temizleme (Pickling) işlemlerinde kullanılan inhibitörler, hidrojen gaz oluşumunda zorlaşacağından metal içine difüzyon az miktarda hidrojen atomu da metali kırılma yapabilir. Yani, inhibitör filmi geri difüzyonu durdurabilir.

Yüzeyi temizlenecek malzeme, pickling banyosu içine anot ya da katot olarak bağlanıp akım uygulayarak yüzeyin temizlenmesi halinde (elektrokimyasal pickling) işlem süresi ve işlem sıcaklığı azalır. Elektrokimyasal pickling işleminde malzeme katot olarak bağlanmışsa, çıkan hidrojenin mekanik temizleme etkisi artarken, hidrojenden etkilenme oranı da artar. Elektrokimyasal ve kimyasal parlatma birlikte ya da ayrı ayrı uygulanarak parlak yüzeyler elde edilebilir. Bu amaçla kullanılacak konsantre çözeltiler çoğunlukla fosforik asit içerir. Elektrokimyasal parlatma işlemi çoğunlukla bir anodik sınır akımında gerçekleştirilir. Anodik çözünme ile oluşan ürünler ve fosfat iyonlarının yüzeyde yaptığı perdeleme, çözünmenin yüzeydeki sivri uçlarda yoğunlaşmasına neden olur ve yüzeyin düzgünlüğü artar. Böylece son derece parlak yüzeyler elde etmek olanaklıdır [1].

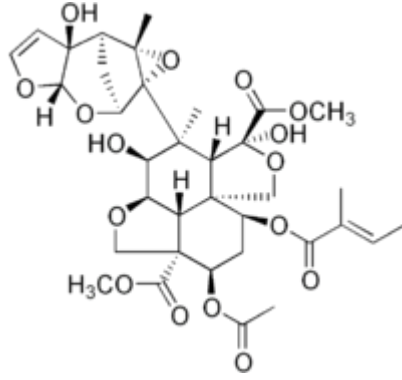
Temizleme banyolarında asitlerin yanı sıra işlemin etkisini hızlandırmak, temizleme performansını arttırmak ve işlem süresini kısaltmak için yüzey aktif maddeler de kullanılmaktadır [18, 25, 26]. Asidik ortamlarda çeliğin korozyonu için organik bileşiklerin korozyon inhibitörü olarak kullanıldığı pek çok çalışma literatürde vardır [27, 28]. İnhibitör etkinliği bilinen pek çok organik bileşik bulunmasına rağmen her zaman yeni organik inhibitörlerin belirlenmesine ihtiyaç duyulmaktadır [29, 30].

1.10. İnhibitör Olarak Kullanılan Bitkiler

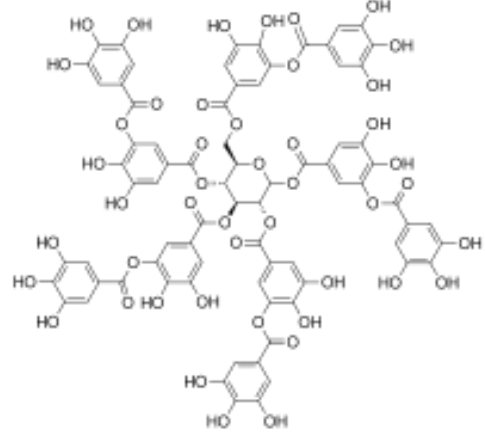
1.10.1. Tesbih ağacı (*Melia Azedarach*) tohumu

Melia azedarach L. (Tesbih ağacı, Zamzalak, Meliaceae) bitkisinin özellikle meyvesinde bulunan azadiraktin etken maddesi ekolojik tarımda doğal böcek öldürücü (insektisid) ve ot öldürücü (herbisid) olarak kullanılmaktadır. Bu ağacın içerdiği farklı bileşiklerden kaynaklanan biyosidal (canlı öldürücü) etkisi olup bazı fungus, nematod, akar ve özellikle değişik ordolara ait zararlı böcekleri kontrol amacıyla kullanılmaktadır. Tanen ve azadirachtin gibi maddeleri içeren dal, yaprak, çiçek, meyve gibi bitki atıkları toprağa döküldükten sonra ölü örtüyü meydana getirerek orada özellikle kış ayları boyunca birikmiş olarak kalmakta, bahar aylarında havaların ısınmasına bağlı olarak, önce toprak faunası, sonra toprak mikroorganizmaları tarafından parçalanmakta ve ayrıştırılmaktadır. Toprak canlıları, toprağın fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerine sıkı sıkıya bağlıdır. Toprak içinde meydana gelen biyokimyasal reaksiyonlar mikroorganizmalar tarafından gerçekleştirilmektedir. Toprakta bulunan ve büyük bir kısmı heterotrof olan mikroorganizmalar, salgıladıkları enzimler aracılığı ile yüksek polimer bileşikleri mineralizasyon sonucu inorganik forma dönüştürmektedirler. Bu yolla organik maddenin yapısında bulunan selüloz, lignin, fosfat esterleri, protein ve nişasta gibi kompleks yapıli bileşikler, mikroorganizmalar ya da bitkiler tarafından alınabilir hale dönüşmektedir [31].

Azeraktin, böcek öldürücü olarak pestisitlerde bulunur. Biyolojik olarak parçalanabildiği için çevre dostudur. Azeraktin karmaşık bir moleküler yapıya sahiptir. Yapısındaki tanen, tannik asit olarak da bilinir. Tanenler polifenolik bileşikler olup, kolza, bakla, çay ve sorgumda gibi bitkilerden elde edilen, açık sarı-kahverengi toz, pul ya da süngersi bir kütle halindeki biçimsiz maddelere verilen addır. Tanenler genellikle bitkilerin kök, odun, kabuk, yaprak ve meyvelerinde bulunur. Başlıca kullanım alanı olan dericilik ve boyacılık dışında tanenler şarap ve biranın berraklaştırılmasında, petrol kuyularındaki sondaj çamurunun akışkanlığının artırılmasında ve buhar kazanlarının çeperlerinde birikinti oluşumunun engellenmesinde kullanılır.



Azeraktin



Tanen

Şekil 1.4. Azeraktin ve Tanen'in molekül yapıları

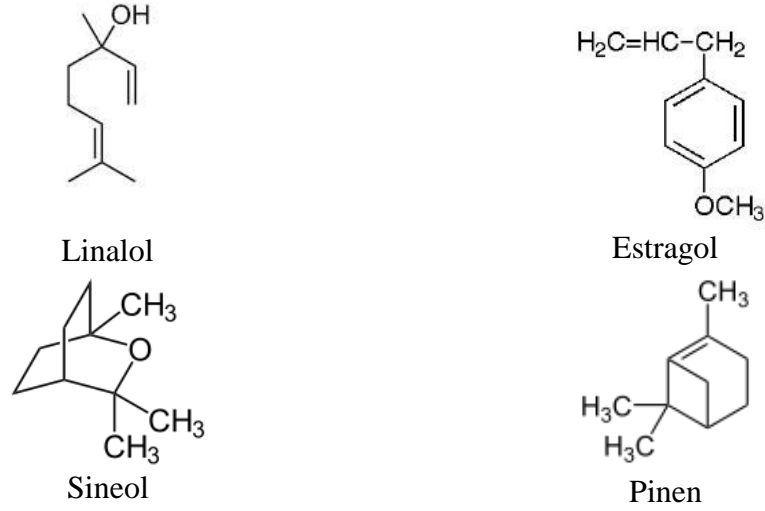
1.10.2. Fesleğen (*Ocimum Basilicum*)

Fesleğen (*Ocimum basilicum*), ballıbabagiller (*Lamiaceae*) familyasından tek yıllık ve genellikle ılıman bölgelerde yetişen bir bitki türü. Yemeklerde kullanılmak üzere tarımı yapılan fesleğenin, kökeni Asya'nın dönenceler arasında kalan bölgelerine dayansa da, günümüzde yeryüzünün öteki ılıman bölgelerine de yayılmıştır.

Morfolojik özellikleri: Yetişkin fesleğenlerin boyları genellikle 20 ile 60 cm arasında değişir. Renkleri açık yeşilden koyu yeşile kadar değişen yaprakları yumuşak olup, 1-5 cm arasında uzunlukta ve 1-3 cm arasında genişlikte olurlar. Soğuğa karşı çok duyarlı olan fesleğen bitkisi, en çok sıcak ve kuru ortamları sever.

Fesleğenin kullanımı: Bitkinin kullanılan kısımları, taze çiçekli dalları ve tohumlarıdır. Uçucu yağ taşımaktadır. Bu yağ içinde estragol, linalol, cineol ve pinen vardır.

Linalol; sabunlar, deterjanlar, şampuanlar, losyonlar, parfümlü hijyen ürünleri ve temizlik maddelerinde kullanılır. Linalol bazı sivrisinek kovucu ürünlerde de kullanılmaktadır. Estragol, yüksek dozlarda alındığında zehirli etkiye sahiptir. Renksiz bir sıvıdır. Bu madde, terebentin, anason, rezene, defne, tarhun, fesleğen gibi çeşitli ağaç ve bitkilerin yapısında bulunur.



Şekil 1.5. Linalol, Estragol, Sineol ve Pinen'in molekül yapıları

Sineol; organik bileşiği renksiz bir sıvıdır. Bronşit ve solunum sistemi hastalıkları için kullanılır. Sineol, büyük miktarlarda % 99,6-99,8 saflıkta okaliptüs yağının damıtılmasından elde edilir. Okaliptüs yağı yaklaşık % 85 sineol içerir. Büyük miktarlarda defne içerisinde bulunurken az miktarda da nane, adaçayı, kekik, fesleğen ve çay ağacında bulunur. Pinen, molekül formülü $C_{10}H_{16}$ 'dır. Pinen, uçucu yağların bileşenidir; avakado, civan perçemi, çam sakızı, defne, oğul otu, kişniş, lavanta çiçeği, maydonoz gibi bitkilerde mevcuttur.

Fesleğen bitkisi, yerli bir Anadolu bitkisi değildir. Anavatanı olan İran dolaylarından gelmiştir. Akşamları açıkta yenilen yemeklerde masaların fesleğen ile süslenmesi, bebeklerin yanına fesleğen konulması, yaz aylarında evlerin açık camlarının önünde fesleğen saksılarının olmasının sebebi fesleğenin yaydığı güzel kokunun yanında sinekleri kovucu özelliğinin olmasıdır.

Hem taze, hem de kurutularak kullanılan fesleğen, pişirilerek ya da çiğ yenilen yemeklerde yaygın olarak kullanılır. Kendisi pişirildiğinde tadını çabuk yitirdiği için, genellikle yemeklere son anda katılır. Türk yemeklerinde ve salatalarda baharat olarak yaygın bir şekilde kullanılan fesleğen, diğer Akdeniz ülkelerinin ve kökeninin dayandığı güney, güneydoğu Asya ülkelerinin (özellikle de Tayland) yemeklerinde de önemli yer tutar [32].

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Raja ve diğerleri 2013 yılında yapmış oldukları çalışmada, N.cadamba ham ekstraktı (ağaç kabuğu ve yapraklar) ve saf alkaloidin (3β-izodihidro cadambine) 1,0 M HCl ortamında yumuşak çelik üzerindeki inhibisyon etkisini incelemişlerdir. Araştırmacılar, yumuşak çeliğin korozyonu üzerine ham ekstrakt ve 3β-izodihidrocadambine'nin inhibitör etkisini potansiyodinamik polarizasyon, elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniklerini kullanarak incelemişlerdir. Ayrıca, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) analizleri ile yüzey yumuşak çelik yüzeyine ilgili moleküllerin etkisini de incelemişlerdir. N.cadamba türleri Malezya'da Laran olarak bilinen *Rubiaceae* ailesine aittir. Çeşitli tıbbi özelliklerine sahip olduğu bilinmektedir. Antidiüretik (idrar söktürmeyi engelleyici), kan pıhtılaşmasını engelleyici ve antihepatotoksik (karaciğer zehirlenmelerinde tedavi edici) etkileri olduğu rapor edilmiştir. N.cadamba türünden alkaloid izolasyonu sürdürüldüğünde ana bileşen olarak 3β-izodihidrocadambine yapısının teşhis edildiği belirtilmiştir.

Araştırmacılar, kurutulmuş N.cadamba yaprağı ya da ağaç kabuklarını heksan ile ekstre etmişlerdir. Bu ekstraktlar sırasıyla % 5 HCl ve % 25 amonyak çözeltisi kullanılarak asit-baz işlemine tabi tutulmuştur. Alkaloid varlığı ince tabaka kromatografisi (TLC) ile test edildikten sonra ham alkaloidler çözücü olarak CH₂Cl₂ ve metanol (4:1) kullanılarak silika jel içeren kolon kromatografisinde araştırmacılar tarafından saflaştırılmıştır. Sonuç molekülleri; kahverengi amorf bir katı madde olup ¹H ve ¹³C nükleer manyetik rezonans (NMR), FTIR, Ultraviyole (UV), kütle spektroskopisi (MS) analizleri yapılarak literatür değerleri ile karşılaştırıldığı rapor edilmiştir. Böylece araştırmacılar, çevreyle dost yeşil korozyon inhibitörlerini; ham kabuktan, ham yapraktan ve 3β-izodihidrocadambine olarak farklı derişimlerde ve ortamlarda çalışmışlardır.

Raja ve arkadaşları, asidik ortama inhibitör çözeltileri eklendiğinde yük transfer direnci değerlerinin arttığını, sabit faz elementi değerlerinin azaldığını, bu sonucun korozyon hızını azalttığını belirtmişlerdir. Düşük konsantrasyonlarda % inhibisyon değerlerinin maximum % 80'e ulaştığı, daha yüksek konsantrasyonlarda maximum

% 84'e ulaştığı rapor edilmiştir. Potansiyodinamik polarizasyon çalışmalarında korozyon akım yoğunluğu, korozyon potansiyelleri, anodik ve katodik tafel sabitleri gibi çeşitli korozyon parametreleri tespit edilmiştir. Çözeltiye inhibitör eklendiğinde akım yoğunluğu değerleri azalmış; fakat korozyon potansiyellerinde çok fazla bir değişim görülmemiştir. Yüzde inhibisyon etkinliği değerleri % 55-91 arasında değişmiştir. Anodik tafel sabitleri 60-94 mV/dec arasında değişirken; katodik tafel sabiti ise en düşük 104 mV/dec, en yüksek 135 mV/dec olmuştur. Bu da hidrojen oluşum mekanizmasının inhibitörün varlığı ile değişmediğini göstermiştir. Ayrıca inhibitörün adsorpsiyon mekanizması incelenmiş ve Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu görülmüştür. Langmuir adsorpsiyon izoterminden hesaplanan denge sabitleri oldukça yüksek çıkmış, bu sonuç yumuşak çelik üzerine inhibitörün güçlü olarak adsorplandığı şeklinde yorumlanmıştır. Ayrıca SEM analizleri de her bir inhibitörün metal yüzeyinde koruyucu bir film oluşturduğu sonucuna varılmıştır. Asidik koşullarda organik moleküllerin protonlanmış türler olarak bulunmuş olabileceği ve bu protonlanmış türlerin yumuşak çeliğe adsorplanarak H₂ oluşum mekanizmasını engellediği belirtilmiştir. Anodik yöndeki adsorpsiyonun ise organik moleküllerin aromatik bağlarındaki π -elektronları, N ve O heteroatomlarında bulunan ortaklanmamış elektron çiftleri üzerinden adsorplandığı ve metalin anodik çözünmesini yavaşlattığı ifade edilmiştir. Sonuç olarak araştırmacılar, ekstraktlarda ana bileşen olarak bulunan 3 β -izodihydrocadambine'nin, ekstrakt ürünleri ile hemen hemen aynı özelliği sahip olduğunu rapor etmişlerdir [33].

Adewuyi ve diğerleri 2014 yılında yapmış oldukları çalışmada, süksinil amid gemini sürfaktan, *Adenopus Breviflorus* tohumu yağından basit bir reaksiyon mekanizması kullanılarak sentezlemişlerdir. Asidik ortamda yumuşak çeliğin korozyonu üzerine sentezlenen molekülün inhibitör özelliği kütle kaybı yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Adenopus B. Tohumunun yağının özelliklerinin çoğu literatürde rapor edilmiştir. Yüksek oranda yağ asidi, linoleik yağ asidi (% 67), iyot içeriği (126,50 g), 40 üyeli triaçil gliserol zincir yapılı moleküllerden oluştuğu bilinmektedir. Kurutulmuş Adenopus B. Tohumları n-hekzanda 10 saat boyunca sokslet cihazı kullanılarak ekstrakte edildi. Adenopus B. Tohumu yağından metil ester üretimi ikinci basamak reaksiyon sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Öncelikle yağ metanol içinde % 2'lik sülfirik asitte 70 °C'de esterleme işlemine tabi tutulmuştur. Ardından, serbest yağ asidi içeriği metil estere dönüştürülmüştür. Serbest yağ asidinin metil estere dönüşümü TLC ile hekzan-etil asetat (95:10) ile takip edilmiştir. Sonuç ürünü etil asetatın ayrıştırılmış ve ortamda asit kalmayınca kadar suyla yıkanmıştır. Sodyum sülfat'tan geçirilmiş, daha sonra da döner buharlaştırıcıda çözücüsü uzaklaştırılmıştır.

Araştırmacılar, 0,6 mm kalınlığında, 6 cm genişliğinde ve 8 cm uzunluğunda kimyasal bileşimi bilinen yumuşak çelik levhaları çalışma elektrodu olarak kullanmışlardır. 0,5 M HCl ve farklı konsantrasyonlarda (0.02-0.05 g/L arasında) hazırlanan süksinil amid gemini sürfaktan çözeltileri hazırlamışlardır. Levhalar sabit tartıma getirildikten sonra test çözeltisi ve farklı derişimlerdeki inhibitör içeren çözelti içine bırakılmıştır. Bir saatten başlayarak 48 saate kadar aşama aşama bekleme süreleri artırılarak kütle kaybı testleri yapılmıştır. % 20'lik NaOH çözeltisinde litrede 200 g Zn (tozu) bulunan çözeltide bekletilen levhalar, birçok kez distile suyla yıkandıktan sonra asetonda kurutulup tekrar tartılmıştır. Test çözeltisine bırakılmadan önce ve sonraki ağırlıkları tespit edildi. Bu işlemler 298-318 K sıcaklığı aralığında tekrar edilmiştir. Deneyler üç paralel çalışılmıştır. Levhaların yüzeylerinin morfolojileri SEM analizleriyle belirlenmiştir.

Araştırmacıların yapmış oldukları korozyon testleri 25-35-45 °C'lerde inhibisyon değerleri etkinliği çalışılan konsantrasyon değerleri aralığında en yüksek 160 mol/L süksinil amit gemini sürfaktan içeren çözeltilerde 25 °C'de % 94,22 olarak tespit edilmiştir. En düşük inhibisyon etkinliği aynı konsantrasyonda 45 °C'de % 63,62 olarak hesaplamışlardır. Süksinil amit gemini sürfaktanın konsantrasyonu arttıkça çalışılan tüm sıcaklıklarda inhibisyon etkinliği değerleri artmıştır. Langmuir adsorpsiyon izoterminden elde edilen farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon denge sabitleri hesaplanmış ve elde edilen sonuçlardan çalışılan tüm sıcaklıklarda standart adsorpsiyon serbest entalpi değerleri hesaplanmıştır. Araştırmacılar, çalışılan sıcaklık aralığında adsorpsiyon serbest enerjisi değerlerinin sırasıyla 298 K'de -13.9 kJ/mol, 303 K'de -15,7 kJ/mol, 318 K'de -16,52 kJ/mol hesaplamışlardır. Araştırmacılar bu sonuçlara göre, süksinil amit gemini sürfaktanın metal yüzeyinde fiziksel olarak adsorplandığını rapor etmişlerdir. Araştırmacılar ayrıca, entalpi ve entropi değerlerini

Van't Hoff eşitliği kullanarak hesaplamışlar, çalışılan sıcaklık aralığında entropi değeri $-140,3 \text{ J/mol.K}$ iken entalpi değeri $-27,92 \text{ kJ/mol}$ hesaplanmıştır. Entropi değerinin negatif olması adsorpsiyon sırasında metal-çözelti ara yüzeyinde bir düzen oluştuğunu ve entalpi değerinin negatif olması ise adsorpsiyon olayının ekzotermik olduğunu belirtmişlerdir. Arrhenius eşitliğinden hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri; süksinil amid gemini sürfaktan için $62,71$ ile $135,20 \text{ kJ/mol}$ arasında değişirken inhibitör içermeyen çözeltinin aktivasyon enerjisi değeri, inhibitör içerenden daha küçük olduğu hesaplanmış ve adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğu doğrulanmıştır.

Araştırmacılar, 4 karboksilik baş grubu içeren süksinil amid gemini sürfaktanı *Adenopus Breviflorus* tohumlarından sentezlemiş ve oleik yağ asidini zenginleştirmişlerdir. Süksinil amid gemini sürfaktanın HCl ortamında yumuşak çeliğin korozyonuna karşı oldukça iyi bir inhibitör özelliğine sahip olduğunu ve konsantrasyon arttıkça inhibitörün etkinliğinin arttığı, sıcaklık arttıkça inhibitör etkinliğinin azaldığı tespit edilmiştir. Adsorpsiyonun ekzotermik olduğu, Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu ve metal yüzeyine süksinil amid gemini sürfaktan molekülünün fiziksel olarak adsorplandığı sonucuna varmışlardır [34].

Kaman ve Sethuraman (2012) 1 M HCl ve $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ortamlarında yumuşak çeliğin korozyonuna *Spirulina Platensis*'in (SP) inhibisyon etkileri 303 K , 313 K ve 323 K sıcaklıklarda incelemiştir. SP'nin inhibitör etkisi, kütle kaybı, potansiyodinamik polarizasyon, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri ve SEM analizi yöntemleri kullanılarak yapılmıştır. İnhibisyon etkinliği HCl ve H_2SO_4 'li ortamlarda inhibitörün konsantrasyonunun artmasıyla artmıştır. Empedans ve polarizasyon çalışmaları ile kütle kaybı sonuçları paralellik göstermiştir. Araştırmacılar, çeşitli sıcaklıklarda elde edilen kütle kaybı test sonuçlarına göre, inhibitörün yüzeye fiziksel olarak adsorplandığını ve Temkin adsorpsiyon izotermine uyduğunu rapor etmişlerdir. Adsorpsiyon izoterminden, adsorpsiyon denge sabiti (K_{ads}), serbest adsorpsiyon enerjisi (ΔG_{ads}), adsorpsiyon entalpisi (ΔH_{ads}) ve adsorpsiyon entropisi (ΔS_{ads}) büyüklükleri hesaplanmıştır.

Hindistanda yetişen *Spirulina Platensis*'den 100 g örnek alınarak soxhlet cihazı kullanılarak saf etanolle ekstre edilmiştir. Etanolik ekstrekatı tortu oluşturulana kadar distillenmiş ve farklı derişimlerde 1M HCl ve 1 M H₂SO₄'de çözeltileri oluşturulmuştur. Bileşiminde % 0,07 C, % 0,34 Mn, % 0,08 P ve geri kalanı Fe olan yumuşak çelik çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır. Bir cm² yüzey alana sahip yumuşak çelik elektrokimyasal çalışmalar ve SEM analizleri için kullanılmıştır. Boyutları 1,5x5,0x0,2 cm büyüklüğünde levha şeklindeki örnekler ise kütle kaybı testleri için kullanılmıştır. Örnekler, kullanmadan önce iyi temizlenmiş ve daha sonra da aseton ile yağdan arındırılmıştır.

Çeşitli sıcaklıklarda inhibitörün inhibisyon etkinliği değerleri kütle kaybı ölçümleri ile elde edilmiştir. İnhibisyon etkinliği değerleri, inhibitörün konsantrasyonu ile artmış ve 500 ppm'lik bir konsantrasyonda en yüksek değerini almıştır. Araştırmacılar, inhibisyon etkinliği değerlerinin derişimin artışına bağlı olarak artmasının, SP molekülünün metalin aktif sitelerini kapattığı ve yüksek konsantrasyonlarda metal yüzey üzerinde adsorbe SP moleküllerinin sayısındaki artıştan kaynaklandığını rapor etmişlerdir. Asidik ortamlarda, sıcaklık arttıkça inhibisyon etkinliği değerleri azalmıştır. SP molekülünün sıcaklığın artmasına bağlı olarak yüzeyde tutunma işleminin azalması sonucu, metal yüzeyinden inhibitör molekülünün desorpsiyonundan kaynaklandığı belirtilmektedir. Farklı konsantrasyonlarda 1M HCl ve 1M H₂SO₄ ortamda, SP molekülü varlığında ve yokluğunda anodik ve katodik polarizasyon eğrileri elde edilmiş ve çeşitli elektrokimyasal parametreler hesaplanmıştır. SP molekülünün anodik eğilimli karma inhibitör olduğu belirtilmiştir. SP'nin inhibisyon etkinliğinin HCl'li ortamda H₂SO₄ içeren ortamdan daha etkin olduğunu, R_{ct} değerlerinde artış ve C_{dl} değerlerindeki azalma ve SEM görüntüleri yumuşak çelik yüzey üzerinde SP molekülünün korozyonu önleyici potansiyeli bulunduğunu göstermiştir [35].

Trindade ve Gonçalves (2009), düşük karbon çelik yüzeyine etanol çözeltisi içerisinde kafein'in (1,3,7-trimethylxanthine) adsorpsiyonunu doğrulamak için farklı elektrokimyasal metotlar uygulamışlardır. Elektrot yüzeyi ve organik molekülün arasındaki etkileşim elektrot potansiyeline bağlı olup maksimum etkileşim -0.30 V (Ag/AgCl)'da gözlenmiştir. Düşük karbon çeliği yüzeyine organik

molekülün adsorpsiyonu, kafein içeren ve içermeyen ortamlarda dönüşümlü voltametri, Tafel yöntemi ve EIS tekniklerini kullanarak doğrulamışlardır. Farklı elektrokimyasal metotlar kafein molekülleri ile etanol içerisindeki düşük karbon çelik yüzeyi arasındaki güçlü etkileşimleri belirlemek için kullanılmıştır. Kafein ile metal yüzeyi arasındaki en iyi etkileşim özel şartlar altında elektrota uygulanan potansiyelde gözlenmiş ve metalin oksidasyonun az miktarda kafein bulunmasında bile belirli ölçüde azaldığı belirlenmiştir [36].

Banerjee ve diğerleri (2012), yumuşak çeliğin korozyonunu önlemede hem korozyon biliminin hem de malzeme teknolojisinin öncelikli olduğunu belirtmişlerdir. Yumuşak çelik, teknolojik uygulamalar arasında geniş yer bulunmasına rağmen, asidik koşullardaki onun kötü ve zayıf korozyon direnci kullanımını sınırlamaktadır. Asit çözeltileri çoğunlukla asit temizleme işleminde kullanılmaktadır. Korozyon proseslerini kontrol etmek için birçok yöntemler kullanılmaktadır. Bunlardan en pratik ve etkili yöntem inhibitörle koruma uygulamasıdır. Çoğunlukla azot, kükürt, azoller, amin, tiyoüre, aminoasitler ve bunların türevleri gibi bileşikler literatürde korozyonda inhibitör olarak rapor edilmiştir. Bu bileşiklerin inhibisyon etkinlikleri ortaklanmamış elektron çiftleri ile bir veya birden fazla atom içermesinden kaynaklanmaktadır. Araştırmacılar makalelerinde, oksijen, Azot ve kükürt gibi heteroatom içeren bileşiklerin, aromatik halkalar ve uzun alkil zincir varlığı genellikle bu bileşiklerin inhibisyon etkinliğini arttırdığını belirtmişlerdir. Heteroatomların sayısı yanında, öngörülen yüzey alanı ve bu organik moleküllerin molekül ağırlığı, bunların inhibisyon etkinliğinin belirlenmesinde önemli rol üstlenmektedir. Araştırmacılar, yeni nesil çevrecilerin toksik inhibitörlerin toksik olmayan inhibitörlerle yer değiştirmesi gerektiğini vurgulanmaktadır. Bu görüş, birçok alternatif çevre dostu korozyon inhibitörlerinin gelişmesine yol açmıştır.

Banerjee ve diğerleri, farklı metal-çevre sistemleri için çevre dostu inhibitörün en yaygın sınıfının doğal ürünler olduğunu belirtmektedirler. Tütün, karabiber, hint yağı tohumu, akasya zamkı ve lignin'in asidik ortamda yumuşak çelik için iyi birer inhibitör olduklarını vurgulanmıştır. Böylece, araştırmacılar bamyaya müsülajının (O-G-PAM) yeşil bir inhibitör olarak kullanabileceğini düşünmüşlerdir. Makalede,

kişniş, ebegümeci, anis, çörek otu ve bahçe teresi gibi bazı bitkilerin ekstraktlarının çeliğin asidik ortamda korozyonu için yeşil inhibitör olarak davranış gösterdiğinin kanıtlandığı belirtilmiştir. Son yıllarda, mango ve portakal kabukları, tutku (çarkı felek) meyvesi ve kaju kabuğunun sudaki ekstrelerinin, Aloe vera ve ginkgo yaprak ve justicia gendarussa bitkilerinin yumuşak çelik için etkin korozyon inhibitörler olduğu araştırmada rapor edilmiştir. Gossipium hirsutum L. Özü, kafeik asit ve 12-aminododekanoik asit farklı sistemler için rapor edilen yeşil inhibitörlerinin bazıları arasında yer almaktadır. İlaçların etken maddelerinin, asidik ortamda korozyonu önlemek için toksik olmayan inhibitörler çeşitlerinin başka bir sınıfını oluşturduğu da belirtilmiştir. Antibakteriyel ilaçlardan, ampisilin, doxacilin, flucloxacilin ve amoksisilin gibi moleküllerin inhibisyon etkisinin de rapor edildiği makalede anlatılmıştır. Alüminyumun korozyona, sulpha grubu ilaçların, sulphaguanidine, sulphamethazine, sulphamethaxazole ve sülfadiazindi gibi moleküllerin etkilikleri belirlenmiştir. Polimerik uzun zincirli moleküllere sahip olan moleküllerin birçok agresif ortamda, inhibisyon etkinliğini gösterdiği de bilinmektedir. Ancak bunların çoğu pahalı ya da biyolojik olarak parçalanamayanlardır. Hem doğal ve hem de sentetik polimerlerdeki gelişmeler aşı kopolimerizasyonu sentezinde gerçekleştirilebilir. Aşı kopolimerizasyon, doğal polisakkaritler kimyasal olarak omurga molekül üzerine sentetik monomerlerin izole edilmesi ile kimyasal olarak modifiye edilir, ana polimer aşılama için kullanılan konuk monomerlerin istenilen bazı özelliklerini kazanır ve bu nedenle yeni bir polimer elde edilir.

Araştırmacılar, boy otu tohumlarından elde edilen zamk üzerine poliakrilamid-kopolimerin, yumuşak çeliğin korozyonuna karşı engelleyici bir etkiye sahip olduğunu daha önce belirlemişlerdir. Sunulan çalışmalarında, bamya müsilaj (O-G-PAM) poliakrilamid aşı kopolimerin inhibisyon etkinliğini, 0,5 M H₂SO₄ içeren ortamda çalışmışlardır. O-G-PAM, çekirdeği çıkarıldıktan sonra iyice parçanmış ve gece boyunca damıtık suda bekletilmiştir. Zamk, tülbent yardımıyla süzülükten sonra nitrik asit yardımıyla radikal polimerizasyon yöntemi ile aşılansak akrilamid sentezlenmiştir. Bir gram bir erlene konulmuş ve damıtılmış su ile çözülmüştür. Şişe daha sonra septum tıpa ile kapatılmış ve 20 dakika boyunca azot gazı geçirilmiştir. Daha sonra, 100 ml damıtılmış su içinde hazırlanmış akrilamid çözeltisi gerekli

miktarda sabit karıştırma ile çözelti içine ilave edilmiştir. Azot gazı ile 30 dakika süre ile karıştırılmıştır. Çözeltinin gerekli miktarı şırınga ile enjekte edilmiştir. Azot yıkama işlemi ile 20 dakika daha muamele edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı sabit tutularak balon muhafaza edilmiştir. Reaksiyon ürünü izopropanol fazlasını çöktürüldükten sonra sinterli cam filtre içinden süzmüştür. N,N-dimetil formamid ve asetik asidin (v/v:1/1) bir karışımı ile homopolimer ayrılması için kullanılmıştır. Homopolimer ayrıldıktan sonra, aşırı kopolimeri çöktürmesi tekrardan asetonla bulamaç haline getirerek yeniden filtre edilmiş ve son olarak da tekrar çöktürülmüş ve 40 °C'de vakum içinde kurutulmuştur. Sentezlenen O-G-PAM Fourier infrared spektroskopisi, taramalı elektron mikroskobu ve X-ışını kırınımı yöntemleri kullanarak karakterize edilmiştir. Analitik saflıkta H₂SO₄ çözeltisinden, 0,5 M H₂SO₄ çözeltileri hazırlanarak elektrolit hazırlanmıştır. Çalışılan inhibitör konsantrasyon aralığı 1 ppm ile 100 ppm arasında değişmiştir. Kullanılan elektrolit hacmi 150 mL'dir.

Kütle kaybı testleri, asidik çözeltide ve farklı derişimlerde O-G-PAM içeren 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. 4x3x2 cm boyutlarındaki yumuşak çelik levhalara, sabit sıcaklık banyosunda 25-65 °C'nin sıcaklık aralığında 10 ila 100 ppm inhibitör derişimlerinde 3 saat ila 72 saat bekleme süresinde, kütle kaybı testleri yapılmıştır. Farklı derişimlerde O-G-PAM içeren ve içermeyen 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde akım-potansiyel eğrilerinden Tafel ekstrapolasyonu yöntemi ile korozyon akım yoğunluğu değerleri hesaplanarak bulunmuştur. Ayrıca, akım potansiyel eğrileri yardımıyla lineer polarizasyon (RP) değerleri de belirlenmiştir. 5 mV genlikte 100 kHz ila 0,01 Hz frekans aralığında alternatif akım empedans yöntemi kullanılarak yük transfer değerleri bulunmuştur. 100 ppm O-G-PAM içeren ve içermeyen 0,5 M H₂SO₄ çözeltisindeki yumuşak çelik örneklerin yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu kullanılarak incelenmiştir .

Kütle kaybı yönteminden hesaplanan inhibisyon etkinliği değerleri % 65,7'den % 91,8'e artmıştır. Sülfirik asit çözeltisinde yumuşak çeliğin korozyon hızı 2,920 mg/cm².saat iken, konsantrasyon arttıkça korozyon hızı azalmış 100 ppm O-G-PAM varlığında korozyon hızı 0,239 mg/cm².saat olmuştur. Benzer şekilde, Tafel ekstrapolasyonu yöntemi ile elde edilen akım yoğunluğu değerleri, inhibitörsüz ortamda 4027 µA/cm² iken 226 µA/cm²'e azalmıştır. İnhibisyon etkinliğinin en

yüksek değeri 100 ppm inhibitör ortamında % 94,4 büyüklüğündedir. Sırasıyla LPR ve EIS tekniklerinden hesaplanan inhibisyon etkinliği değerleri % 92,0 ve % 92,6'dır. Direnç değerlerin artması, kapasite değerlerin azalmasının, inhibitörün metal yüzeyine absorplanarak, yük transferini azalttığı şeklinde yorumlanmıştır.

Sıcaklığın etkisi sadece kütle kaybı testi yapılarak incelenmiş olup 10 ppm ile 100 ppm inhibitör konsantrasyonlarında, sıcaklıkla inhibisyon etkinliği değişimi araştırılmıştır. Sıcaklığı 25 °C'den 65 °C artmasıyla inhibisyon etkinliği lineer olarak azalmıştır. Farklı sıcaklıklarda elde edilen sonuçlarda inhibitörlü-inhibitörsüz ortamlarda termodinamik parametreler (ΔH° , ΔS° , E_A) hesaplanmıştır. Asidik ortamda inhibitörsüz çözeltiden hesaplanan aktivasyon enerjisi değeri (E_A) 34,12 J/mol iken 10 ppm O-G-PAM varlığında 45,93 J/mol, 100 ppm'de ise 53,14 J/mol olarak hesaplanmıştır. Aktivasyon entalpisi değerleri asidik ortamda 31,54 j/mol iken 10 ppm O-G-PAM içeren ortamda 43,31 J/mol, 100 ppm de ise 50,36 j/mol olarak hesaplanmıştır. Aktivasyon entalpisinin pozitif olması yumuşak çeliğin çözünme işlemi endotermik olduğu şeklinde yorumlanmıştır. Aktivasyon entropi değeri 134,65 j/K iken inhibitör içeren ortamda daha küçük değer aldığı rapor edilmiştir. Yumuşak çelik örneklerin morfolojik yüzeyleri 100 ppm asidik ortamda O-G-PAM varlığında 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde inhibitör içeren çözeltiye göre çok daha kötü olduğu, inhibitörün yüzeyde koruyucu bir film oluşturduğu görülmüştür [37].

El-Haddad 2013 yılında yapmış olduğu çalışmada, bakırın mükemmel elektrik ve termal iletkenliği, mekanik işlenebilirliği ve soy özellikleri nedeniyle endüstride kullanılan metallere biri olduğu belirtilmektedir. Bakır, asit ve güçlü alkali çözeltileriyle kolayca korozyona uğrarken kuru atmosferde genellikle soy bir metal olarak davranmaktadır. Hidroklorik asit kullanılarak yapılan temizleme işlemleri, özellikle ısıtma ve soğutma sistemlerindeki malzemelerin temizliğini kısıtlamaktadır. Bu nedenle bakırın korozyona karşı korunması her zaman bilim camiasının odağı olmuştur. Yaygın asit inhibitörleri oksijen, azot ve kükürt içeren organik bileşiklerdir. Bu bileşikler aktif aşınma bölgelerini kapatarak metal yüzey üzerinde adsorplanırlar. En etkili inhibitörler yapısında π elektronları bulunduran bileşiklerdir. İnhibitör olarak kullanılan organik fosfatlar ve onların türevleri biyolojik toksisiteye sahip ve çevreye zararlı özellikleri olmasına rağmen

kullanılmaktadır. Toksik olmayan ve etkin inhibitörlerin geliştirilmesi güvenlik açısından da önemlidir. Sitin, mantarların hücre duvarı ve böceklerin tırnak etlerinde, karides ve yengeç gibi türlerin özellikle kabuklarında bulunan doğal bir polisakkarittir. Sitosan immünolojik etkinliği, yara iyileşmesi, biyolojik uyumluluk, düşük toksisite ve biyolojik olarak bozunabilmeleri gibi özellikleri nedeniyle sitinin ürünü N-deasetilattır. Bu organik bileşiklerin kozmetik, tıp, tekstil, kağıt, gıda ve diğer birçok sanayi dallarında geniş bir uygulama alanı vardır. Sitosan hidroksil ve amino grupları açısından zengindir, bu nedenle potansiyel inhibitördürler. Ancak, literatürde korozyon inhibitörü olarak kullanımına çok az rastlandığı çalışmada belirtilmiştir.

Araştırmacılar çalışmalarında, sitosan'ın farklı konsantrasyonlarını içeren 0,5 M HCl çözeltisinde bakırın korozyon davranışı kütle kaybı, potansiyodinamik polarizasyon, elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve elektrokimyasal frekans modülasyonu (EFM) ölçümleri ile incelenmiştir. İnhibitörsüz çözeltide korozyon akım yoğunluğu ve buna bağlı korozyon hızının arttığı görülmüştür. Asidik çözeltiye sitosan eklenmesi ile korozyon akım yoğunluğu değerlerinin azaldığı EFM ölçümlerinde de görülmüştür. Korozyon akım yoğunluğu değerlerindeki azalmanın, bakır yüzeyine sitosan moleküllerinin adsorplandığının açık bir kanıtı olduğu şeklinde yorumlanmıştır. Potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri, sitosan molekülünün karma tip inhibitör olduğunu göstermiştir. Araştırmacılar, EFM tekniği kullanılarak tafel sabitlerini hesaplamının oldukça kolay olduğu ve EIS ölçümlerindeki gibi yüzey yapısının değişmediğini rapor etmişlerdir. EIS sonucuna göre, CPE değerlerinin azaldığını, yük transfer direnci ve inhibisyon etkinliği değerlerinin, inhibitör konsantrasyonunun artmasıyla arttığını belirtmişlerdir. İncelenen inhibitörün, 0,5 M HCl'de inhibisyon etkinliği göstermiş olduğunu çalışmalarında rapor etmişlerdir. Bakır yüzeyinde inhibitörün adsorpsiyonu langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğunu bulmuşlardır.

Çalışılan metalin yüzey karakterizasyonu, fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR) ve taramalı elektron mikroskobu kullanılarak aydınlatılmıştır. SEM'in, metal yüzeyinin morfolojik özelliklerini incelemeye yaygın olarak kullanıldığı belirtilmiştir. Sitosan'ın 8×10^{-6} M varlığında ve asidik çözeltide 12 saat boyunca

daldırılmış bakır numunenin yüzey morfolojisi SEM tekniği ile incelenmiştir. Bakır numune yüzeyi asidik çözeltiliye daldırmadan önce pürüzsüz görünürken, korozif çözeltide bakır numune yüzeyinde, sert, gözenekli ve kristalimsi agregalar gösteren yapının oluştuğu görülmüştür. Araştırmacılar, inhibitör varlığında, bakır yüzey yapısının çok az bozulduğunu rapor etmişlerdir. Bu nedenle, sitosanın bakır korozyonu için inhibisyon yeteneğine sahip olduğu sonucuna varmışlardır.

Saf sitosan için alınan spektrumda NH_2 gerilme titreşimi 3240 cm^{-1} 'e karşılık gelirken, yüzeyden kazınarak alınan sitosan molekülünün FT-IR spektrumunda NH_2 gerilme bandı 3289 cm^{-1} kaymış, bu sonucun araştırmacılar tarafından sitosan halkasındaki serbest NH_2 -Cu arasında adsorpsiyonun gerçekleştiğinin kanıtı olarak yorumlanmıştır. Aynı zamanda deneysel inhibisyon etkinliği ve kuantum kimyasal hesaplamalar arasındaki ilişki de makalede tartışılmıştır [38].

Bammou ve diğerleri (2013), sülfürik asit çözeltisi içinde karbon çelik korozyon inhibisyonu üzerinde Kazayağı otunun (CAE) doğal olarak oluşan ekstraktı, kütle kaybı, potansiyodinamik polarizasyon ve empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri ile incelemişlerdir. Araştırmacılar, inhibitörlerin kullanımının, özellikle asidik çözeltilerde korozyona karşı koruma için en pratik yöntemlerden biri olduğunu ve endüstriyel olarak kullanılan inhibitörlerin toksik olmayan, düşük maliyetli ve çevre dostu olması gerektiğini savunmuşlardır. Bu amaçla araştırmacılar, kazayağı otu ekstraktının 0,5 M sülfürik asit çözeltisi içerisinde karbon çeliğin korozyona karşı davranışını incelemişlerdir. Kazayağı otu bitkisinin ekstraktı 0,5 M % 98lik H_2SO_4 çözeltisinde 24saat bekletilerek elde edilmiştir. Stok çözelti her deneyden önce taze olarak hazırlanıp kullanılmıştır. Deneyler, farklı konsantrasyonda (0,1; 0,5; 1,0; 2,0 ve 4,0 g/L) kazayağı otu özütü varlığında ve yokluğunda 0,5 M H_2SO_4 çözeltisi içinde gerçekleştirilmiştir.

Deneysel sonuçların, kazayağı otu ekstraktının carbon çeliğini iyi bir şekilde koruduğunu ortaya koyduğunu göstermiştir. Artan inhibitör konsantrasyonu ile koruma etkinliğinin 4 g/L'de % 94'e ulaştığı rapor edilmiştir. Potansiyodinamik polarizasyon sonuçları, inhibitörün katodik inhibitör olarak davrandığını göstermiştir. Empedans spektroskopisi (EIS) sonuçları ise Kazayağı Otu ekstraktı

konsantrasyonun artmasına bağlı direnç değerlerinin arttığı çift tabaka kapasitans değerlerinin azaldığını göstermiştir. Araştırmacılar sonuçların, karbon çelik yüzeyinde koruyucu bir tabakanın oluşumunun gerçekteleğini çalışmalarında belirtmişlerdir. Asidik ortamda, sıcaklığın artmasına bağlı olarak elde edilen sonuçlardan inhibisyon etkinliğinin azaldığı görülmüştür [39].

Rahim, vd (2008) yılında, çeliğin korozyon davranışına % 3,5'lik NaCl içeren çözeltilde mangrove kabuklarından ekstrakte edilen mangrove tannin'inin inhibitör etkisini incelemişler ve mimosa tanin'in inhibitör etkinliği değerleri ile karşılaştırmışlardır. Mangrove tannin'i Malezya'daki Matang ormanlarındaki 15 yıllık ağaçların kabuklarından elde etmişlerdir. Kabukları önce kurutmuş ve daha sonra 250 mesh boyutlarına kadar öğütmişlerdir. Daha sonra da sabit tartıma getirmişler ve % 70 aseton kullanarak mangrove tannin'leri ekstrakte etmişlerdir. Ticari mimosa tannin tozunu da silvachimica firmasından hazır olarak temin etmişlerdir. Sonuç olarak, araştırmacılar pH'ı 5,5 olan fosforik asit çözeltilsinin, pH 0,5 ve pH 2,0 olan mangrove ve mimosa tanin'in de tek başına bulunduğu ortamlarda inhibisyon etkinliği değerlerinin en yüksek olduğunu rapor etmişlerdir [40].

Sürme ve Gürten (2009) yılında yapmış oldukları çalışmada, polietilenglikol tersiyer oktilfenil eter'in (Triton X-114) 1 M HCl çözeltilisi içerisinde demirin korozyonu üzerindeki inhibisyon etkisi araştırılmışlardır. Elektrokimyasal çalışmalar, lineer polarizasyon direnci, potansiyodinamik polarizasyon, elektrokimyasal impedans spektroskopisi teknikleri ile gerçekteleğirilmiştir. Triton X-114'ün katodik hidrojen eldesi reaksiyonuna etkisi de araştırılmış ayrıca adsorpsiyon standart serbest enerjisi (ΔG°_{ads}) hesaplanmıştır. İnhibisyon etkinliğinin konsantrasyonla doğru orantılı olarak arttığını rapor etmişlerdir. Triton X-114, demir yüzeyine Langmuir adsorpsiyon izotermine uygun olarak adsorplanmıştır. Polietilenglikol t-oktilfenileter, demirin pasivasyon karakterini arttırmış ve kısa süreli testlerde etkin bir inhibisyon sağlamıştır. İnhibisyon etkinliği demir yüzeylerinin mikrografları çekerek desteklemişlerdir [25].

Olusegun ve James (2010), *Aleo vera* özütünün 2 M HCl çözeltilisi içerisindeki çinko metalinin korozyon davranışına etkisini kütle kaybı tekniği kullanarak çalışmışlardır.

Aloe vera özütü, 2 M HCl çözeltisi içerisindeki çinko korozyonunu inhibe ettiğini ve *Aloe vera* özütünün derişiminin artmasıyla inhibitör etkisinin arttığını ancak sıcaklığın artmasıyla azaldığını belirtmişlerdir. Çinko yüzeyi üzerindeki inhibitör moleküllerinin adsorpsiyonun Langmuir adsorpsiyon izotermine uygun ve birinci dereceden kinetik modeline uyduğunu rapor etmişlerdir. *Aloe vera* özütünün bulunduğu ve bulunmadığı ortamlarda çinko korozyonuna hacimce % 10'luk özütün bulunduğu ortamda inhibisyon etkinliğinin maksimum % 67 ve sıcaklığın 300ppm'den 400ppm'e çıkarılmasıyla etkinliğin azaldığını rapor etmişlerdir [41].

Suedile ve diğerleri (2014) çalışmalarında, *Mansoa Alliacea* etanol ekstraktının % 3 NaCl çözeltisinde çinkonun korozyonuna inhibitör etkisini incelemişlerdir. Araştırmacılar, asit çözeltilerde inhibitörlerin kullanımının metalin çözülmesini önlemek için uygulanan en pratik yöntemlerden biri olduğunu belirtmektedirler. Metallerin korunmasında inhibitör olarak çeşitli organik ve organik olmayan bileşikler kullanıldığını rapor etmişlerdir. Son yıllarda, yeşil bir çevre için doğal bileşiklerin inhibitör olarak kullanımının yaygınlaştığı belirtilmektedir. *Mansoa alliacea*'nın Kuzey ve Güney Amerika'da yetişen yaygın bir bitki türü olduğu belirtilmektedir. Çalışmada, *Mansoa Alliacea* yapısında alkaloidler, kumarinler, kinonlar, steroidler, triterpenler, alifatik bileşikler, amino asitler, esansiyel yağlar, flavonoidler ve sülfür bileşikleri içerdiğinden sarımsak kokusunasahip olduğu rapor edilmiştir. Çalışmada, *Mansoa Alliacea* bitkisinin yapraklarının ılıman koşullarda üç hafta boyunca kurutulduğu belirtilmektedir. Daha sonra toz haline getirilerek etanol (% 70) çözeltisinde ekstre edilmiştir. Elde edilen çözelti süzöldükten sonra çözücü buharlaştırılmış ve *Mansoa Alliacea* ekstraktı stok çözeltisinden farklı konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanmıştır.

Sonuç olarak, *Mansoa Alliaceae* sodyum klorür çözeltisinde çinko korozyona karşı oldukça iyi bir inhibitör özelliği olduğunu göstermiştir. Polarizasyon deneylerinden *Mansoa Alliaceae* ekstraktının karma tip inhibitör olarak davranış gösterdiği gözlenmiştir. Empedans diyagramlarından elde edilen sonuçlara göre inhibitör derişimi arttıkça yük transferi değerleri artmış, çift tabaka kapasitansı değerleri ise azalmıştır. *Mansoa Alliaceae* ekstraktının çinko metali üzerindeki adsorpsiyon

davranışı Langmuir adsorpsiyon izotermine uymuş olduğu araştırmacılar tarafından rapor edilmiştir [42].

Chauhan ve Gunasekaran 2006 yılında yaptıkları çalışmada % 5-15 sulu HCl özeltisinin içinde yumuşak çeliğin korozyonu üzerine Zenthoxylum Alatum (ZA) bitki ekstraktının inhibisyon etkisini kütle kaybı ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi yardımı ile incelemişlerdir.

Bitki ekstraktı ilavesi ile %5-15 HCl ortamında yumuşak çeliğin korozyonu üzerine sıcaklığın etkisi de 50 °C-80 °C aralığında araştırmışlardır. Ekstraktın korozyon inhibisyon özelliklerini saptamak için yüzey morfolojik özelliklerini SEM, XPS ve FT-IR ile aydınlatmışlardır. Bitki ekstraktı % 5 HCl içeren özeltide, % 15 HCl içeren çözeltiye göre daha etkin olduğu ve çeliğin korozyonunu azalttığı araştırmacılar tarafından rapor edilmiştir. Yumuşak elik yüzeyindeki Zenthoxylum Alatum'un adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu görülmüştür [43].

El-Etre 2007 yılında yaptığı çalışmada, sulu *Ferula Harmonis* (FH) kökü ekstraktının HCl özeltisi içindeki karbon çeliğinin korozyonu üzerine inhibitör etkisini araştırmıştır. İnhibitörün korozyon davranışı potansiyostatik polarizasyon tekniği, dönüşümlü voltametri kütle kaybı yöntemleri kullanılarak ölçülmüştür. Çeşitli derişimlerdeki FH ilavesinin çelikteki korozyon hızını azalttığı bulunmuştur. FH ekstraktının derişiminin artmasına bağlı olarak ve FH içerisindeki moleküllerin adsorpsiyonu sonucu inhibisyon etkinliğinin de arttığı rapor edilmiştir. Karbon eliğinin yüzeyindeki ekstrakt türlerinin adsorpsiyonu Langmuir Adsorpsiyon izotermine uyduğunu belirlemişlerdir. Araştırmacılar, inhibisyon etkisinin, sıcaklık arttığı azaldığını tespit etmişlerdir. Asidik özeltide FH'de bulunan türlerin varlığı karbon çeliği korozyon prosesindeki aktivasyon enerjisini arttırdığını da rapor etmişlerdir. Dönüşümlü voltametri tekniğinden elde edilen voltomogramlardan FH içerisinde bulunan absorbe olmuş moleküllerin, elik yüzeyindeki yük yoğunluğunu azalttığını belirlemişlerdir [44].

Khaldi ve Al-Qahtani yaptıkları çalışmada, 0,5 M HCl içeren özeltide Kırmızı Biber, karanfil, tarçın, karabiber, nar kabuğu ve kişniş gibi bazı doğal bitki

ekstraktları kullanarak çeliğin korozyonu üzerine inhibisyon etkinliklerini elektrokimyasal yöntemlerle incelemiştir. Sonuçlar, kişniş ekstraktının konsantrasyonunun artmasıyla inhibisyon etkinliği değerlerinin arttığını belirlemiştir. Kişniş ekstraktı konsantrasyonu 900 ppm değerini aştığı derişimlerde inhibitör özelliğinin azaldığını tespit etmiştir. Araştırmacılar, 300 ppm kişniş ekstraktı ve 0,5 M HCl içeren çözeltiliye aşağıdaki bitki ekstraktlarının herbirinden ayrı ayrı 87,5 ppm ilave edildiğinde, inhibisyon özelliğinin artışı ve sıralamanın Kırmızı Biber > Karanfil > Tarçın > Kara Biber > Nar Kabuğu, şeklinde olduğu rapor edilmiştir. Ayrıca, çeliğin korozyon davranışı üzerine sıcaklığın etkisi de incelenmiş kişniş ekstraktının inhibisyon etkisinin sıcaklık artışı ile azaldığı görülmüştür [45].

Karahan ve diğerleri (2010), inorganik ve bitki esaslı doğal koruyucular arasındaki sinerjik etkiyi, EN 10204 imalat çeliğinin 1,0 N H₂SO₄ içerisindeki korozyon davranışları nitrit bazlı inorganik koruyucular ve doğal bitki özütü (*Hypericum sp*-sarı kantaron) eşliğinde çalışmışlardır. Tafel ekstrapolasyon yönteminin kullanıldığı elektrokimyasal deneyler 200-1000 ppm arasında değişen inhibitör (nitrit) katkıları ile 30 °C ile 80 °C arasındaki sıcaklıklarda gerçekleştirmişlerdir. İnhibitörün koruyucu etkinliğinin sıcaklık artışına paralel olarak az da olsa düştüğünü gözlemişlerdir. Sabit sıcaklıkta farklı nitrit derişimlerinde yapılan çalışmada araştırmacılar koruyucu etkinliğin tüm sıcaklıklarda 200 ppm'in üzerinde arttığını, 800 ppm üzerindeki derişimlerde ise 30 °C, 40 °C ve 50 °C'lerde düştüğü 60 °C, 70 °C ve 80 °C'lerde arttığını göstermişlerdir. Araştırmacılar, 400-800 ppm arasında düşük sıcaklıklarda inhibitörün koruyucu etkinliğinin % 90 dolaylarında sabit kaldığını, yüksek sıcaklıklarda koruyucu etkinliğinin düşüş gösterdiğini rapor etmişlerdir. Ayrıca çalışmada, doğal bitki özütü *Hypericum sp*-sarı kantaron'un nitrit inhibitörü ile belli oranlarda karıştırılarak karışımların inhibitör etkinlikleri 80°C'de ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre inhibitör karışımları sinerjik etki oluşturmuş ve inhibitör etkinlikleri artışı tespit edilmiştir. Çalışılan bitki ekstraktı ve nitrit iyonu karışımının, doğal kaynaklı, çevreye daha az zararlı yeşil inhibitör olabileceği önerilmiştir. Araştırmacılar, en yüksek sinerjik koruyucu etkinliğin 1000 ppm

Hypericum sp-sarı kantaron'a nitrit ilave edildiği zaman elde edildiğini, tüm nitrit ilavelerinde etkinliğin yaklaşık % 90 mertebelerine çıktığını belirlemişlerdir [46].

3. MALZEME VE YÖNTEMLER

3.1. Malzemeler

- **Melia azedarach:** (Tespah ağacı, Zamzalak, *Meliaceae*) bitkisinin yapraklarından elde edilen özüt, inhibitör olarak kullanılmıştır.
- **Ocium Basilicum:** (Fesleğen) bitkisinin yapraklarından elde edilen ekstrakt inhibitör olarak kullanılmıştır.
- **HCl:** Elektrokimyasal ölçümlerde elektrolit olarak kullanılmıştır.

Elektrotlar:

- **Çalışma Elektrodu:** Bileşimi XRF ile kütlece yüzde bileşimi belirlenen yumuşak çelik elektrot çalışma elektrotu olarak kullanılmıştır.

Çizelge 3.1 Yumuşak çeliğin kütlece yüzde bileşimi

| Yumuşak çeliğin yüzde bileşimleri (%) | | | | | | | |
|---------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| Mn | Cu | C | Ni | Cr | Si | Co | Nb |
| 0,690 | 0,072 | 0,695 | 0,020 | 0,010 | 0,208 | 0,010 | 0,031 |
| P | V | Mo | S | Al | Ti | Sn | Fe |
| 0,024 | 0,030 | 0,002 | 0,020 | 0,008 | 0,010 | 0,004 | 98,166 |

- **Karşı Elektrot:** Platin (% 99,999 saflıkta) elektrot karşı elektrot olarak kullanılmıştır.
- **Referans Elektrot:** Ag/AgCl (3,0 M KCl) referans elektrot olarak kullanılmıştır.

3.1.5. Distile su cihazı: Sentezlerde ve elektrokimyasal çalışmalarda GFL Marka 2004 model 4 L/saat kapasiteli distile su cihazı kullanılmıştır.

3.1.6. Isıtıcıli manyetik karıştırıcı (VELP): Bitki özütlemeye amacıyla Velp Scientifica ESP Stirrer marka ısıtıcıli manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

3.1.7. Elektrokimyasal Analizör (CHI): Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü araştırma laboratuvarında bulunan bilgisayar entegreli CHI 608D model analizör kullanılmıştır.

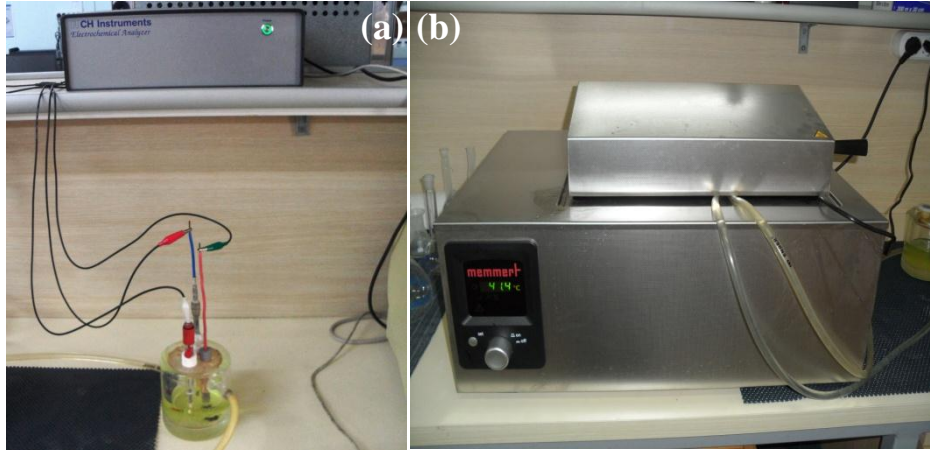
3.1.8. Numune parlatma cihazı: Ontaş Marka 250 mm disk çapı ve maksimum dönme hızı 300 devirli numune taşlama-parlatma makinesi ile 150, 600, 1200 ve 2500 gridlik zımpara kâğıtları ile elektrotların yüzeyleri temizlenmiştir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Zımparalama ve parlatma cihazı genel görünümü

3.1.9. Analitik terazi: Kimyasal maddelerin tartılması için Denven marka 0,1 mg'a duyarlı analitik terazi kullanılmıştır.

3.1.10. Su ceketli: Çözelti sıcaklığını sabit tutmak için özel olarak imal ettirdiğimiz bir cam hücre kullanılmıştır (Şekil 3.2.a).



Şekil 3.2. (a) Ceketli deney hücresi (b) Su banyosunun genel görünümü

3.1.11. Termostatlı su banyosu: Sabit sıcaklıklarda ve sıcaklığın korozyona etkisini belirlemek amacıyla yapılan deneylerde, çözeltilerin sıcaklıklarını sabit tutmak amacıyla Memmert marka WNB 14 model su banyosu kullanılmıştır (Şekil 3.2 b).

3.1.12. Dijital termometre (Hanna): Çözeltilerin sıcaklıklarını ölçmek amacıyla Hanna marka Checktemp 1 model termometre kullanılmıştır.

3.1.13. Bilgisayar: Elektrokimyasal analizörden okunan verilerin değerlendirilmesi ve verilerin saklanması için kullanılmıştır.

3.1.14. Taramalı elektron mikroskobu (SEM: LEO): Elektrotların, yüzey fotoğraflarının elde edilmesinde, Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde bulunan Leo 440 model taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır.

3.1.15. X ışını floresans cihazı (XRF): Çalışmada kullanılan yumuşak çelik elektrotların kimyasal bileşimi analizinde, Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde bulunan PAN Analytical marka AXIOS Advanced model XRF cihazı kullanılmıştır.

3.1.16. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM: VEECO): Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde bulunan Veeco Multimode 8 Nanoscope 3D model AFM cihazı ile elektrotların ayrıntılı yüzey fotoğrafları çekilmiştir.

3.1.17. Matkap: Çalışma elektrodu hazırlamak için 5 cm boyunda ve 1 cm çapındaki yumuşak çelikleri üst kısmından merkezden delmek amacıyla Jet marka matkap kullanılmıştır.

3.2. Yöntemler

3.2.1. İnhibitör olarak kullanılan *Melia azedarach* ve *Ocimum Basilicum* ekstrakt çözeltilerinin hazırlanması

Kurutulmuş tesbih ağacı tohumu (*Melia azedarach*) çekiçle iyice ezilerek küçük parçalar haline getirildi. 12,495 g tartılan tesbih ağacı tohumu 500 mL balona konulup üzerine 250 mL distile su ilave edildi. Geri soğutucu altında 3 saat ekstrakte edildikten sonra soğumaya bırakıldı. Daha sonra süzülde, süzüntü 250 mL balon jøjeye konulup üzerine 20,75 mL derişik HCl çözeltisi ilave edildikten sonra, çözelti saf su ile 250 mL'ye tamamlandı. Hazırlanan stok çözeltiden hacimce; % 0,5; % 1,0; % 2,0; % 3,0; % 4,0 ve % 5,0 ekstrakt çözeltileri hazırlandı. Çözeltiler buzdolabında saklandı.

Kurutulmuş fesleğen (*Ocimum Basilicum*) yaprakları iyice ezilip toz haline getirildikten sonra 12,500 g tartıldı. Tartım 500 mL'lik balon içine eklendi ve üzerine 250 mL distile su ekledi. Geri soğutucu altında 2 saat kaynatıldıktan sonra soğutuldu. Süzüntü 250 mL'lik balon jøjeye konulup üzerine 20,75 mL derişik HCl çözeltisi

ilave edildi ve saf su ile 250 mL'ye tamamlandı. Hazırlanan stok çözeltilerden hacimce % 1,0; % 2,5; % 5,0; % 7,5 ve % 10,0 ekstrakt çözeltileri hazırlandı. Çözeltiler buzdolabında saklandı.

3.2.2. Elektrokimyasal Ölçümler

Kimyasal bileşimi bilinen elektrotlar çalışma elektrotu olarak kullanıldı ve elektrolit etkisine bırakılan alan dışındaki yüzeyler ince epoksi reçinesiyle kapatıldıktan sonra polyester reçinesi içine gömülerek sadece bir yüzü çözeltili ile temasta olması için açık bırakıldı. Açık bırakılan yüzey elektrolit çözelti içine daldırılmadan önce sırasıyla 150, 600, 1200'lük zımpara kâğıdı ile temizlendi. İncelenen elektrot yüzeylerinin çalışılan farklı ortamlardaki korozyon davranışları; üç elektrot tekniği ile (çalışma elektrotu, yumuşak çelik, referans elektrot, Ag/AgCl, karşı elektrot, platin), elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), lineer polarizasyon direnci (LPR) ve yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri gibi elektrokimyasal yöntemlerle çalışılmıştır.

3.2.2.1. Alternatif Akım İmpedans Yöntemiyle Polarizasyon Direncinin Belirlenmesi

Yumuşak çeliğin elektrokimyasal davranışı, üç elektrot tekniği ile 298 K'de 1,0 M HCl çözeltisine inhibitör katılmadan, 1,0 M HCl içerisine inhibitör olarak *Melia azedarach*'ın; % 0,5; % 1,0; % 2,0; % 3,0; % 4,0; % 5,0 çözeltileri ve *Ocimum Basilicum*'un % 1,0; % 2,5; % 5,0; % 7,5; % 10,0 çözeltileri katılarak AC impedans yöntemiyle belirlendi. Çözeltiye; çalışma elektrotu olarak yumuşak çelik, karşı elektrot olarak platin (Pt) ve referans elektrot olarak da Ag/AgCl daldırılıp iki saat bekleme süresi sonunda yumuşak çeliğin referans elektroda karşı açık devre potansiyeli belirlenmiştir. 5 mV genlikte ve 10^5 Hz ile 3×10^{-3} Hz frekans aralığında tarama yapılarak impedans diyagramları (Nyquist eğrileri) elde edilmiştir. Cihazdan elde edilen direnç değerleri elektrotun yüzey alanı ($0,785 \text{ cm}^2$) ile çarpılarak grafiklerde düzenlemeler yapılmıştır. EIS sonuçlarına göre inhibitörsüz ve inhibitörlü ortamlardaki sonuçlara göre iki çeşit eşdeğer devre modeli Bölüm 4'de önerilmiştir.

3.2.2.2. Lineer Polarizasyon Direnci Yöntemiyle Polarizasyon Direncinin Belirlenmesi

Yumuşak çeliğin elektrokimyasal davranışı, üç elektrot tekniği ile 298 K'de 1,0 M HCl ortamında, bu ortama inhibitör olarak farklı derişimlerde *Melia azedarach* ve *Ocium Basilicum* çözeltileri katılarak, bir başka teknik olan, polarizasyon direnci yöntemiyle (LPR) belirlenmiştir. Yumuşak çeliğin referans elektroda karşı açık devre potansiyeli belirlendikten sonra 0,1 mV/s tarama hızıyla, ± 10 mV'luk potansiyel değişimi sağlanarak, akım-potansiyel (I-E) grafikleri oluşturulmuştur. Cihazdan elde edilen direnç değerleri elektrotun yüzey alanı ile çarpılmıştır.

3.2.2.3. Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrilerinin Belirlenmesi

Hidroklorik asit ve bu ortamlara farklı derişimlerde *Melia azedarach* ve *Ocium Basilicum* ekstrakt çözeltileri katılarak ilave edilmiş çözeltilerde yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri çizilerek yumuşak çeliğin elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. Yumuşak çelik elektrotun referans elektrota karşı açık devre potansiyeli ölçüldükten sonra, 1,0 mV/s tarama hızıyla önce katodik yöne doğru (-300 mV), daha sonra anodik yöne doğru (+300 mV) tarama yapıldı. Cihazdan elde edilen log i değerleri elektrotun yüzey alanına bölünerek akım yoğunluğu değerleri belirlenmiştir. Korozyon potansiyelleri (E_{kor}) doğrudan cihazdan okunarak bu eğrilerden, korozyon potansiyelleri (E_{kor}), Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile akım yoğunluğu (i_{kor}), katodik Tafel sabiti ($-\beta_c$) değerleri belirlenip akım yoğunluğu değerlerinden inhibisyon etkinliği (% İE) değerleri hesaplanmış ve Bölüm 4'de tartışılmıştır.

3.2.2.4. Yumuşak Çelik Elektrotların Yüzey Morfolojilerinin Belirlenmesi

Melia azedarach (% 5,0) ve *Ocium Basilicum* (% 10,0) ekstrakt çözeltilerini içeren ve içermeyen 1,0 M HCl'de 298 K'de 120 saat süreyle bekletilen yumuşak çelik elektrotlar, testere yardımıyla yüzeyden yaklaşık 0,5 cm uzaklıktaki mesafeden kesilerek yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile belirlenmiştir. SEM tekniği ile yumuşak çelik yüzeyine bitki ekstraktlarının etkisinin incelendiği çalışmada elde edilen yüzey mikrografları Bölüm 4'de verilmiştir. Ayrıca, inhibitör içermeyen ve içeren 1,0 M HCl çözeltilerinde 298 K'de 120 saat süreyle bekletilen

yumuşak çelik elektrotların yüzey morfolojileri AFM ile de incelenmiş ve elde edilen üç boyutlu yüzey mikrografları Bölüm 4’te verilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Tesbih Ağacı Tohumu Özütünün Yumuşak Çeliğin Korozyonu Üzerine İnhibitör Etkisi

4.1.1. Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrilerinin Değerlendirilmesi

Yumuşak çeliğin elektrokimyasal davranışı; 298 K'de, inhibitörsüz 1,0 M HCl içinde ve bu ortamda hacimce % 0,5 ile % 5,0 aralığında tesbih ağacı tohumu ekstraktı (TAE) içeren çözeltilerde, yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri oluşturularak incelenmiştir. Yumuşak çeliğin 298 K'de inhibitörsüz ortamdaki E_{kor} değeri -0,505 V'dur. TAE içeren ortamlarda E_{kor} değerlerinin dağılımı -0,541 V ile -0,548 V arasında olmuştur (Çizelge 4.1, Şekil 4.1.a ve Şekil 4.1.b).

Çizelge 4.1 Farklı derişimlerde TAE ekstraktı içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 298 K'de yumuşak çeliğin potansiyodinamik polarizasyon parametreleri

| Tesbih Ağacı Ekstrakt (%) | $-E_{kor}$ (V / Ag/AgCl) | $-\beta_c$ (mV/dec) | i_{kor} ($\mu A.cm^{-2}$) | $\dot{I}E$ (%) |
|---------------------------|--------------------------|---------------------|-------------------------------|----------------|
| 0 | 0,505 | 118 | 741 | - |
| 0,5 | 0,541 | 109 | 192 | 74,1 |
| 1,0 | 0,545 | 109 | 127 | 82,8 |
| 2,0 | 0,544 | 110 | 89,0 | 88,0 |
| 3,0 | 0,548 | 104 | 61,0 | 91,8 |
| 4,0 | 0,547 | 109 | 59,3 | 92,0 |
| 5,0 | 0,547 | 110 | 56,8 | 92,3 |

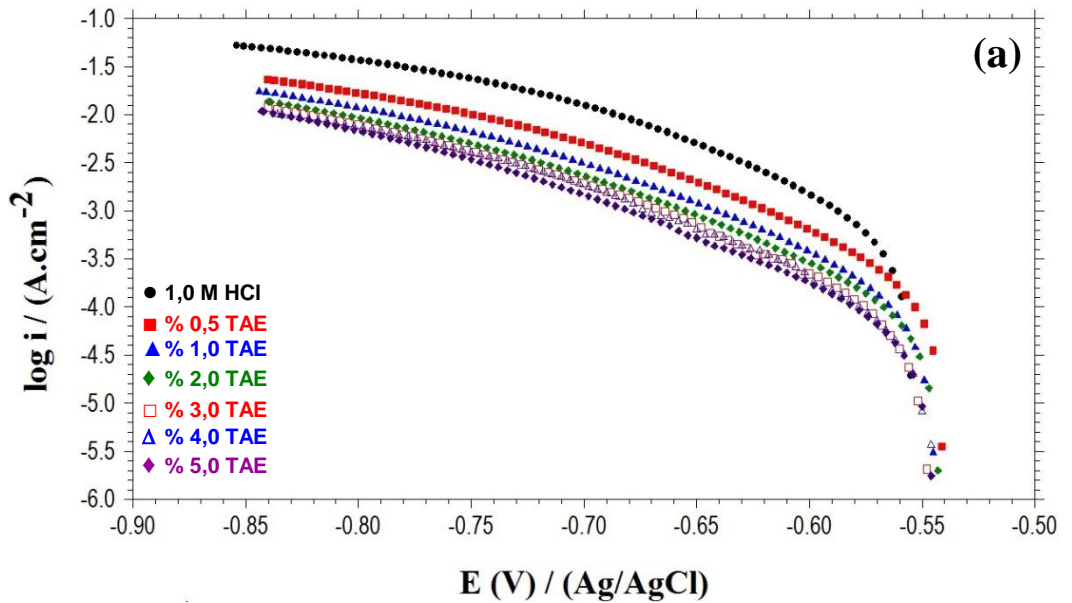
İnhibitörsüz ortamda korozyon akım yoğunluğu (i_{kor}) değeri $741 \mu A/cm^2$ iken, inhibitör derişimi arttıkça akım yoğunluğu değerleri azalmıştır. TAE derişimi % 0,5; % 1,0; % 2,0; % 3,0; % 4,0 ve % 5,0 olan çözeltilerde i_{kor} büyüklükleri sırasıyla 192; 127; 89,0; 61,0; 59,3 ve $56,8 \mu A/cm^2$ olmuştur. Hem katodik hem de anodik eğrilerde, çalışılan tüm derişimlerde TAE'nin varlığı 1,0 M HCl'li ortamdan daha düşük akım yoğunlukları göstermiş, korozyon potansiyeli değerlerini de daha negatif değerlere kaydırmıştır (Şekil 4.1.a ve Şekil 4.1.b). Bu nedenlerle TAE'nin HCl'li ortamda katodik eğilimli karma inhibitör olarak davrandığı düşünülmektedir [47,48]. Ayrıca, inhibitör içermeyen çözeltideki korozyon potansiyeli büyüklüğü ile inhibitör içeren çözeltideki korozyon potansiyeli değeri arasındaki fark 85 mV'dan daha

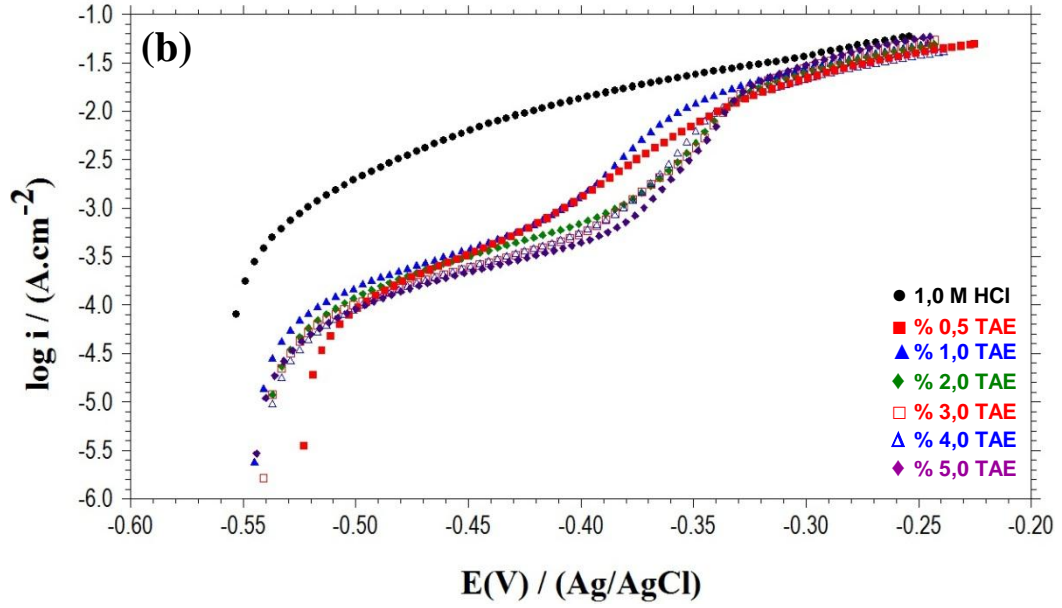
düşükse, inhibitörün karma tip inhibitör olduğu literatürde belirtilmektedir [49,50,51].

Yüzde inhibisyon etkinliği değerleri polarizasyon eğrilerinden belirlenen akım yoğunluğu değerleri kullanılarak aşağıda verilen bağıntıya göre belirlenmiştir:

$$\dot{I}E(\%) = \left(\frac{i_{kor} - i_{kor(inh)}}{i_{kor}} \right) \times 100 \quad (4.1)$$

TAE içeren tüm çözeltilerde, TAE derişimi arttıkça inhibisyon etkinliği değerleri de artmıştır. İnhibisyon etkinliği değerlerinin dağılım aralığı % 74,1–92,3 olmuştur. Katodik Tafel sabiti ($-\beta_c$) inhibitörsüz ortamda 118 mV/dec iken inhibitörlü ortamlarda 104 mV/dec–110 mV/dec aralığında değişmiştir. Hesaplanan katodik Tafel sabitlerinin, birkaç değer dışında çok fazla değişmemesi hidrojen oluşum mekanizmasının inhibitörden etkilenmediğinin kanıtıdır. Literatürde, katodik Tafel eğrilerinin çok fazla değişmemesi ve katodik Tafel sabitlerinin yaklaşık aynı değerlerde kalması, hidrojen çıkışının aktivasyon kontrollü olduğunu ve indirgenme mekanizmasının inhibitör varlığıyla etkilenmediğinin göstergesi olarak rapor edilmiştir [51,52].





Şekil 4.1. TAE içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 298 K’de elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri (a) Katodik (b) Anodik

TAE derişiminin artmasına bağlı olarak katodik akım yoğunluğu değerlerinin azalması, metal yüzeyindeki uygun katodik bölgelerin, basit bir blokaj ile kapatılarak inhibisyon etki gösterdiği, hidrojen çıkışı için gerekli alanın azaldığı ve buna bağlı olarak metalin çözünme hızının yavaşladığı literatürde de tartışılmıştır [53,54].

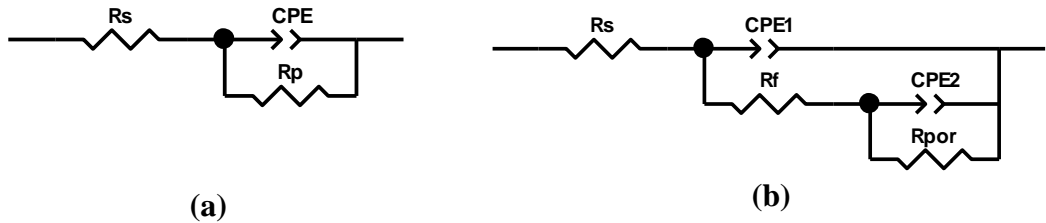
Asidik çözeltiye TAE eklenmesinin katodik bölgede akım değerlerini azalttığı gibi, anodik bölgede de $-0,330$ V’a kadar akım yoğunluğu değerlerini azaltmaktadır. Bu potansiyelden sonra TAE’nın tüm derişimlerinde potansiyel ne kadar arttırılırsa arttırılsın elde edilen eğrilerin akım değerlerinin değişmediği ve inhibitörsüz çözeltide elde edilen eğrinin akım değerine yaklaştığı görülmektedir. Bu durum, elektrot yüzeyine tutunmuş moleküllerin elektrot yüzeyinden ayrılmasından (desorpsiyon) kaynaklanmaktadır. Bu potansiyel desorpsiyon potansiyeli olarak adlandırılmaktadır [51,55,56].

4.1.2. Alternatif Akım İmpedans ve Lineer Polarizasyon Direnci Bulgularının Değerlendirilmesi

Yumuşak çeliğin elektrokimyasal davranışını belirlemek için; inhibitörsüz 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl + % X TAE çözeltilerde elektrotların iki saat bekletilmesi sonunda 5 mV genlikte ve 10^5 Hz ile 3×10^{-3} Hz frekans aralığında tarama yapılarak

impedans diyagramları (Nyquist eğrileri) elde edilmiştir. CHI 608D model elektrokimyasal analizör cihazından elde edilen deneysel veriler “txt uzantılı” dosyalar halinde kaydedilerek bu verilerden ZView yazılımı yardımıyla sistemin eşdeğer devresi oluşturulmuş ve Şekil 4.2’de verilmiştir. Şekil 4.2’de inhibitörlü ortamlarda önerilen eşdeğer devre modelinin inhibitörsüz ortamda önerilen eşdeğer devre modelinden farklı olduğu görülmektedir. İnhibitörsüz ortamdaki eşdeğer devre modelinde; çözelti direnci (R_s), polarizasyon direnci (R_p) ve sabit faz elementi (CPE) bulunmaktadır. Polarizasyon direnci iki kısımdan oluşmaktadır. Birincisi yük transfer direnci (R_{ct}), polarizasyon direncinin bir bölümü olarak tanımlanmıştır. İkinci direnç elemanı ise difüz tabaka direncidir (R_d). Difüzyon direnci, yüzeye ya da yüzeyden dışarı iyon taşınmasına karşı gösterilen dirençtir. Eşdeğer devrelerde kapasitör yerine geçecek ama koşullara göre direnç etkisi de gösterebilecek bir kavram olarak yüzeyin sabit faz elementi (CPE) tanımlanmıştır (Şekil 4.2a).

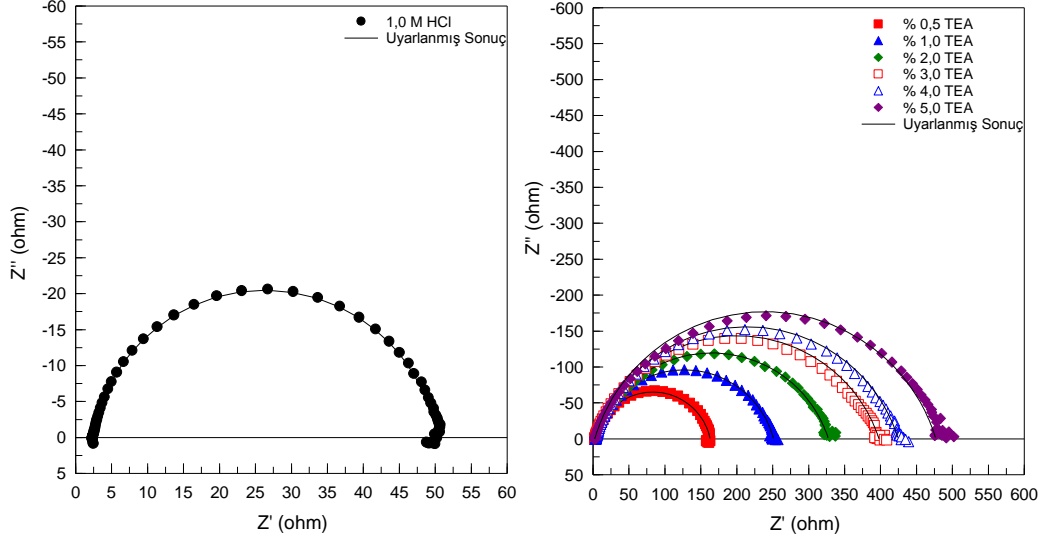
İnhibitörlü ortamlarda; Şekil 4.2b’de verilen eşdeğer devrede, inhibitörsüz ortamda önerilen devre elemanlarından farklı olarak film direnci (R_f) ve filmin olası yük biriktirme kapasitesi (CPE_1) görülmektedir. Bu elemanların değerleri yüzey filminin özelliklerine bağlı olarak değişir. Diğer taraftan, Şekil 4.2b’de görülen direnç, por direncine (R_{por}) ait bölgedir $\{R_p = R_f + R_{por}, (R_{por} = R_{ct} + R_d + R_a)\}$ CPE_2 ise çift tabaka kapasitansına karşılık gelmektedir [1]. İnhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlarda iki saat bekleme süresi sonunda elde edilen impedans diyagramları ideal yarım daire şeklinde değil yarım elips şeklinde olmuştur (Şekil 4.3).



Şekil 4.2. Eşdeğer Devre (a) inhibitörsüz ortam, (b) inhibitörlü ortam

Şekil 4.3’den net bir şekilde görüldüğü gibi, tüm inhibitörlü ortamlarda yüksek frekans bölgesinde oluşan yarım dairelerin yarıçapları, inhibitörsüz ortamlardakinden daha büyük olmuş ve inhibitör derişimi arttıkça yarıçaplar da artmıştır. Literatürde benzer bulgular birçok araştırmada rapor edilmiştir [57-60]. Nyquist eğrilerinden

elde edilen impedans parametreleri; çözelti direnci (R_s), polarizasyon direnci (R_p), sabit faz elementi (CPE: Constant phase element), yüzey pürüzlülük katsayısı ve inhibisyon etkinliği değerleri (% İE) Çizelge 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.3. Farklı derişimlerde TAE içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 2 saat bekleme süresi sonunda elde edilen Nyquist eğrileri

İnhibitörsüz 1,0 M HCl çözeltilisinde ZView yazılımından uyarlanan Nyquist eğrisinden doğrudan okunan değerler; çözelti direnci (R_s) 2,4 Ω , sabit faz elementi (CPE) $416 \times 10^6 s^n \cdot \Omega^{-1}$ ve sabit faz elementi katsayısı (inhomogeneity factor = n) 0,902 olarak belirlenmiştir.

Aynı işlemler farklı derişimlerde TAE içeren tüm çözeltiler için de tekrarlanmıştır. Belirlenen impedans parametreleri ve hesaplanan % İE değerleri Çizelge 4.2’de verilmiştir. Şekil 4.3’den net bir şekilde görüldüğü gibi tüm inhibitörlü ortamlarda elde edilen Nyquist eğrilerinin yarıçapları, inhibitörsüz ortamlardakinden daha büyük olmuş ve inhibitör derişimi arttıkça direnç değerleri de artmıştır.

Yüzde inhibisyon etkinliği değerleri Nyquist diyagramlarından belirlenen polarizasyon direnci değerleri kullanılarak aşağıda verilen bağıntıya göre belirlenmiştir:

$$\dot{I}E(\%) = \left(\frac{R_{p(inh)} - R_p}{R_{p(inh)}} \right) \times 100 \quad (4.2)$$

İnhibitör içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde R_p değeri 47,8 Ω olmuştur. Bu ortama TAE eklendiğinde, R_p değerleri artmıştır. Yüzde 5 TAE içeren çözeltinin R_p değeri en yüksek değerini almış 475 Ω olmuş, en yüksek inhibisyon etkinliği değeri de bu derişimde saptanmıştır (% 89,9). İnhibitörsüz ortamda sabit faz elementi (CPE) değeri $416 \times 10^6 \text{s}^n \cdot \Omega^{-1}$ iken, ortama TAE ilave edildiğinde azalmış, en yüksek derişimde $102 \times 10^6 \text{s}^n \cdot \Omega^{-1}$ olmuştur (Çizelge 4.2). Polarizasyon direncindeki artış, çift tabaka kapasitansındaki azalma, dolayısıyla inhibisyon etkinliğindeki artış, inhibitör derişimi arttıkça yumuşak çelik yüzeyine tutunan molekül sayısının arttığına bir kanıttır. İnhibitörsüz çözeltide R_s değeri 2,4 Ω iken inhibitörlü ortamlarda önemli bir değişiklik göstermemiştir. Sabit faz elementi katsayısı (n), inhibitörsüz ortamda 0,902 iken inhibitörlü ortamlarda daha küçük değerler almıştır (0,809–0,873). Bu düşme organik moleküllerin çift tabakaya yerleşmesi sonucu ideal kapasitörden sapmasını göstermektedir.

Çizelge 4.2. TAE içeren ve içermeyen asidik ortamlarda EIS ve LPR ölçümlerinden belirlenen korozyon parametreleri

| Tesbih Ağcı Ekstrakt (%) | $-E_{kor}$ (V) | CPE $Y_0(\times 10^6 \text{s}^n \cdot \Omega^{-1})$ | n | R_s (Ω) | R_p (Ω) | $\dot{I}E$ (%) | R_{lpr} (Ω) | *IE (%) |
|--------------------------|----------------|---|-------|--------------------|--------------------|----------------|------------------------|------------|
| 0 | 0,505 | 416 | 0,902 | 2,4 | 47,8 | - | 49,4 | - |
| 0,5 | 0,541 | 230 | 0,873 | 3,7 | 159 | 70,0 | 165 | 70,1 |
| 1,0 | 0,545 | 172 | 0,840 | 3,0 | 248 | 80,7 | 257 | 80,8 |
| 2,0 | 0,544 | 164 | 0,809 | 3,1 | 324 | 85,2 | 336 | 85,3 |
| 3,0 | 0,548 | 125 | 0,822 | 2,6 | 386 | 87,6 | 413 | 88,0 |
| 4,0 | 0,547 | 106 | 0,813 | 4,0 | 421 | 88,6 | 444 | 88,9 |
| 5,0 | 0,547 | 102 | 0,816 | 2,4 | 475 | 89,9 | 486 | 89,8 |

*Lineer polarizasyon direncinden hesaplanan yüzde inhibisyon etkinliği

TAE çözeltisinin hacimce derişiminin artmasıyla; polarizasyon direnci ve inhibisyon etkinliği değerlerindeki artış ve CPE değerlerindeki azalış, bazı araştırmacıların da belirttikleri gibi yumuşak çelik yüzeyine tutunan organik moleküllerin sayısının artışından, yerel dielektrik sabitindeki azalmadan ve/veya çift tabakanın kalınlığındaki artmadan kaynaklanmaktadır [61-64]. Bu olayların sebebi; metal yüzeyine inhibitör moleküllerin adsorpsiyonu sonucunda, metal yüzeyinde önceden adsorplanan diğer iyonların ve su moleküllerinin aşamalı olarak yer değiştirmesidir. Metal/çözelti ara yüzeyinde moleküllerin adsorpsiyonu, R_p değerlerini arttırmaktadır. R_p 'nin artması, yumuşak çeliğin korozyon hızını azaltmaktadır. Literatürde, sulu fazdaki organik moleküllerin metal yüzeyine adsorpsiyonunun, sulu fazdaki organik

moleküller ve metal yüzeyindeki su molekülleri arasında, yerdeğiştirme şeklinde olduğu öne sürülmüştür. Yumuşak çelik yüzeyine inhibitör moleküllerinin adsorpsiyonu, metal yüzeyinden su moleküllerinin desorpsiyonu ile dengede olmak zorunda olduğu da belirtilmektedir [53,65].

Yumuşak çeliğin elektrokimyasal davranışı, inhibitörsüz 1,0 M HCl ve farklı derişimlerde TAE içeren çözeltilerde iki saatlik bekleme süresi sonunda bir başka teknik olan, polarizasyon direnci yöntemiyle de belirlenmiştir. Akım-potansiyel eğrilerinin eğiminden hesaplanan lineer polarizasyon direnci (R_{pr}) değerleri ve % İE değerleri Çizelge 4.2’de verilmiştir.

İnhibitörsüz ortamda yumuşak çelik elektrodun polarizasyon direnci değeri (R_{pr}) 49,4 Ω iken ortama % 0,5; % 1,0; % 2,0; % 3,0; % 4,0 ve % 5,0 TAE ilave edildikçe direnç değerleri artmış ve sırasıyla 165 Ω , 257 Ω , 336 Ω , 413 Ω , 444 Ω ve 486 Ω olmuştur. R_{pr} değerlerinden hesaplanan inhibisyon etkinliği değerlerinin dağılım aralığı % 70,1–89,8 olarak hesaplanmıştır. Lineer polarizasyon direnci yöntemiyle belirlenen polarizasyon dirençleri (R_{pr}) ve % *İE değerleri, impedans yöntemiyle belirlenen direnç ve inhibisyon etkinliği değerleri ile uyumlu olmuştur (Çizelge 4.2).

4.2. Fesleğen Yaprağı Ekstraktının Yumuşak Çeliğin Korozyonu Üzerine İnhibitör Etkisi

4.2.1. Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrilerinin Değerlendirilmesi

Potansiyodinamik polarizasyon yöntemiyle, yumuşak çeliğin elektrokimyasal davranışı; 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl + % X fesleğen ekstraktı (FES) içeren ortamlarda 298 K’de yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri çizilerek incelenmiştir. Elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 4.4.a ve Şekil 4.4.b’de, bu eğrilerden elde edilen potansiyodinamik polarizasyon parametreleri Çizelge 4.3’de verilmiş ve değerlendirilmiştir.

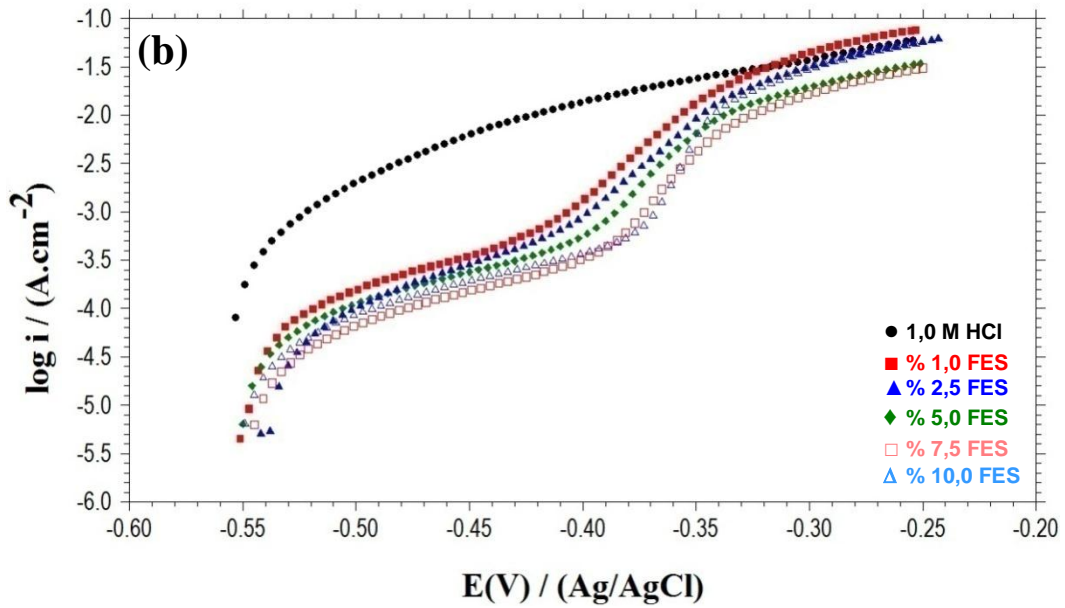
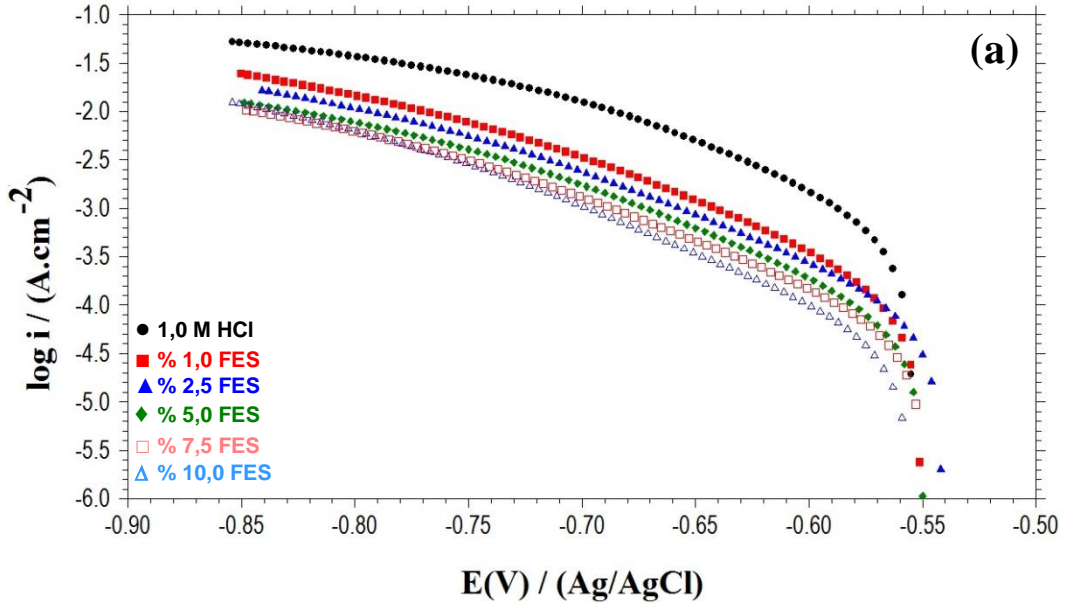
Şekil 4.4.a ve Şekil 4.4.b’de verilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrilerinden yumuşak çeliğin doğrudan okunan E_{kor} değerleri FES içermeyen ortamda 298 K’de -0,505 V olmuştur (Çizelge 4.3). Ortama inhibitör olarak FES eklendiğinde E_{kor}

değerleri daha negatif potansiyellere kaymıştır. FES derişimi % 1,0; % 2,5; % 5,0; % 7,5; % 10,0 olan çözeltilerde 298 K'de sırasıyla -0,551 V, -0,542 V, -0,550 V, -0,549 V ve -0,555 V olmuştur. FES içermeyen ve en yüksek derişimde ekstrakt içeren çözeltideki maksimum potansiyel değişimi 50 mV'tur.

Çizelge 4.3. Farklı derişimlerde fesleğen yaprağı ekstraktı içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 298 K'de yumuşak çeliğin potansiyodinamik polarizasyon parametreleri

| Fesleğen yaprağı Ekstrakt (%) | $-E_{kor}$ (V / Ag/AgCl) | $-\beta_c$ (mV/dec) | i_{kor} ($\mu A.cm^{-2}$) | $\dot{I}E$ (%) |
|----------------------------------|-----------------------------|------------------------|----------------------------------|-------------------|
| 0 | 0,505 | 118 | 741 | - |
| 1,0 | 0,551 | 104 | 132 | 82,2 |
| 2,5 | 0,542 | 105 | 78,0 | 89,5 |
| 5,0 | 0,550 | 105 | 68,2 | 90,8 |
| 7,5 | 0,549 | 107 | 51,4 | 93,1 |
| 10,0 | 0,555 | 98 | 35,9 | 95,1 |

İnhibitörsüz ortamda i_{kor} değeri $741 \mu A/cm^2$ iken, FES derişimi arttıkça akım yoğunluğu değerleri azalmış sırasıyla $132 \mu A/cm^2$, $78,0 \mu A/cm^2$, $68,2 \mu A/cm^2$, $51,4 \mu A/cm^2$ ve $35,9 \mu A/cm^2$ olmuştur. Tüm çözeltilerde, inhibitör derişimi arttıkça korozyon akım yoğunluğu değerleri düşmüş inhibisyon etkinliği değerleri artmıştır. İnhibisyon etkinliği değerlerinin dağılım aralığı % 82,2–95,1 olmuştur. Katodik Tafel sabiti ($-\beta_c$) inhibitörsüz ortamda 118 mV/dec iken FES içeren ortamlarda 98 mV/dec–107 mV/dec aralığında değişmektedir. FES içeren ve içermeyen ortamlarda hesaplanan katodik Tafel sabitlerinin, birkaç değer dışında çok fazla değişmemesi hidrojen oluşum mekanizmasının inhibitörden etkilenmediğini göstermektedir. Asidik ortamda FES'in derişiminin artması hem anodik hem de katodik akım yoğunluğunu azaltmakta (Şekil 4.4) ve korozyon potansiyelini fazla değiştirmemektedir. Bu nedenlerle FES'in HCl'li ortamda karma tip inhibitör olarak davrandığı düşünölmektedir. Ortama FES eklenmesinin katodik bölgede akım değerlerini azalttığı, anodik bölgede ise $-0,330 V$ 'a kadar azalttığı ve bu potansiyelden sonra FES'in tüm derişimlerinde potansiyel ne kadar arttırılırsa arttırılsın elde edilen eğrilerin akım değerlerinin değişmediği ve inhibitörsüz çözeltide elde edilen eğrinin akım değeri ile aynı olduğu görölmektedir. Bu durum, elektrot yüzeyine tutunmuş FES ekstraktı içeren çözeltideki moleküllerin elektrot yüzeyinden ayrılmasından kaynaklanmaktadır. Bu potansiyel desorpsiyon potansiyeli olarak adlandırılmaktadır [66,67].

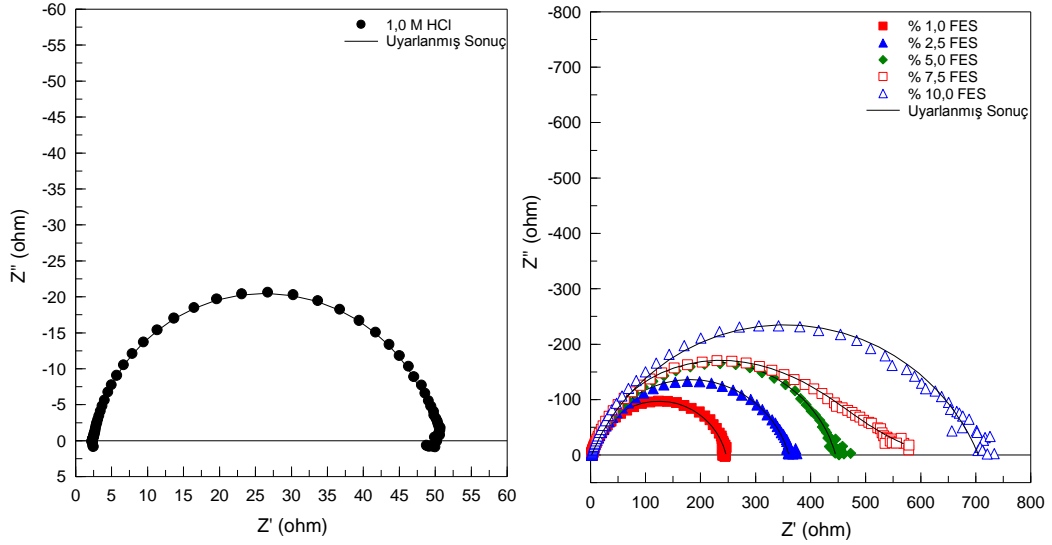


Şekil 4.4. FES içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 298 K’de elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri (a) Katodik (b) Anodik

Şekil 4.4.a’ dan görüldüğü gibi katodik Tafel eğrileri paraleldir. Bu durum, Herrag ve arkadaşlarının belirttiği gibi hidrojen çıkışının aktivasyon kontrollü olduğu ve indirgenme mekanizmasının inhibitör varlığından etkilenmediği şeklinde yorumlanabilir [53].

4.2.2. Alternatif Akım İmpedans ve Lineer Polarizasyon Direnci Bulgularının Değerlendirilmesi

Yumuşak çeliğin elektrokimyasal davranışını belirlemek için; 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl çözeltisine farklı derişimlerde FES eklendiğinde elektrotların iki saat bekletilmesi sonunda 5 mV genlikte ve 10^5 Hz ile 3×10^{-3} Hz frekans aralığında tarama yapılarak impedans ölçümleri yapılmış ve Nyquist diyagramları oluşturulmuştur. CHI 608D model elektrokimyasal analizör cihazından elde edilen deneysel veriler ZView yazılımı yardımıyla sistemin eşdeğer devresi oluşturulmuş ve Şekil 4.2'deki eşdeğer devre önerilmiştir.



Şekil 4.5. Farklı derişimlerde FES içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 2 saat bekleme süresi sonunda elde edilen Nyquist eğrileri

Şekil 4.5'den net bir şekilde görüldüğü gibi, tüm inhibitörlü ortamlarda yüksek frekans bölgesinde oluşan yarım dairelerin yarıçapları, inhibitörsüz ortamlardakinden daha büyük olmuş ve inhibitör derişimi arttıkça eğrilerin çapları artmıştır. Literatürde benzer bulgular birçok araştırmada rapor edilmiştir [57-60]. Nyquist eğrilerinden elde edilen impedans parametreleri; çözelti direnci (R_s), polarizasyon direnci (R_p), sabit faz elementi (CPE: Constant phase element), yüzey pürüzlülük katsayısı ve inhibisyon etkinliği değerleri (% İE) Çizelge 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.4. FES içeren ve içermeyen asidik ortamlarda EIS ve LPR ölçümlerinden belirlenen korozyon parametreleri

| Fesleğen Ekstraktı (%) | E_{kor} (V) | CPE $Y_0(x10^6s^n.\Omega^{-1})$ | n | R_s (Ω) | R_p (Ω) | İE (%) | R_{lpr} (Ω) | *İE (%) |
|------------------------|---------------|---------------------------------|-------|--------------------|--------------------|--------|------------------------|---------|
| 0 | 0,505 | 416 | 0,902 | 2,4 | 47,8 | - | 49,4 | - |
| 1,0 | 0,551 | 161 | 0,855 | 1,9 | 244 | 80,4 | 250 | 80,2 |
| 2,5 | 0,542 | 148 | 0,828 | 2,3 | 358 | 86,6 | 361 | 86,3 |
| 5,0 | 0,550 | 127 | 0,828 | 3,9 | 442 | 89,2 | 459 | 89,2 |
| 7,5 | 0,549 | 65,0 | 0,884 | 3,6 | 612 | 92,2 | 617 | 92,0 |
| 10,0 | 0,555 | 60,5 | 0,751 | 2,1 | 703 | 93,2 | 691 | 92,9 |

İnhibitörsüz 1,0 M HCl çözeltisinde Nyquist eğrisinden doğrudan okunan değerler; çözelti direnci (R_s) 2,4 Ω , sabit faz elementi (CPE) $416 \times 10^6 s^n \cdot \Omega^{-1}$ ve sabit faz elementi katsayısı (inhomogeneity factor = n) 0,902 olarak belirlenmiştir.

İnhibitör içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde R_p değeri 47,8 Ω olmuştur. Bu ortama FES ekstraktı eklendiğinde, R_p değerleri artmıştır. Çalışılan en yüksek derişimde FES içeren çözeltinin R_p değeri en yüksek değerini almış 703 Ω olmuş, en yüksek inhibisyon etkinliği değeri de bu derişimde saptanmıştır (% 93,2). İnhibitörsüz ortamda sabit faz elementi (CPE) değeri $416 \times 10^6 s^n \cdot \Omega^{-1}$ iken, ortama FES ilave edildiğinde azalmış, en yüksek derişimde $60,5 \times 10^6 s^n \cdot \Omega^{-1}$ olmuştur (Çizelge 4.4). Polarizasyon direncindeki artış, çift tabaka kapasitansındaki azalma, dolayısıyla inhibisyon etkinliğindeki artış, inhibitör derişimi arttıkça yumuşak çelik yüzeyine tutunan molekül sayısının arttığının bir kanıtıdır. İnhibitörsüz çözeltide R_s değeri 2,4 Ω iken inhibitörlü ortamlarda önemli bir değişiklik göstermemiştir. Yüzey pürüzlülük katsayısı (n), inhibitörsüz ortamda 0,902 iken inhibitörlü ortamlarda daha küçük değerler almıştır (0,751–0,884). Bu düşme organik moleküllerin çift tabakaya yerleşmesi sonucu ideal kapasitörden sapmasını göstermektedir.

FES derişiminin artmasıyla; polarizasyon direnci ve inhibisyon etkinliği değerlerindeki artış ve CPE değerlerindeki azalma Bölüm 4.1.2’de belirtildiği gibi yumuşak çelik yüzeyine tutunan organik moleküllerin sayısının artışından, yerel dielektrik sabitindeki azalmadan ve/veya çift tabakanın kalınlığındaki artmadan kaynaklanmaktadır.

Yumuşak çeliğin elektrokimyasal davranışı, inhibitörsüz 1,0 M HCl ve farklı derişimlerde FES içeren çözeltelerde iki saatlik bekleme süresi sonundaki polarizasyon direnci değerleri ve % İE değerleri Çizelge 4.4’de verilmiştir.

İnhibitörsüz ortamda yumuşak çelik elektrodun polarizasyon direnci değeri (R_{ipr}) 49,4 Ω iken ortama % 1,0; % 2,5; % 5,0; % 7,5 ve % 10,0 FES ilave edildikçe direnç değerleri artmış ve sırasıyla 250 Ω , 361 Ω , 459 Ω , 617 Ω ve 691 Ω olmuştur. R_{ipr} değerlerinden hesaplanan inhibisyon etkinliği değerlerinin dağılım aralığı % 80,2–92,9 olarak hesaplanmıştır. Linear polarizasyon direnci yöntemiyle belirlenen polarizasyon dirençleri (R_{ipr}) ve % *İE değerleri, impedans yöntemiyle belirlenen direnç ve inhibisyon etkinliği değerleri ile oldukça uyumlu olmuştur (Çizelge 4.4).

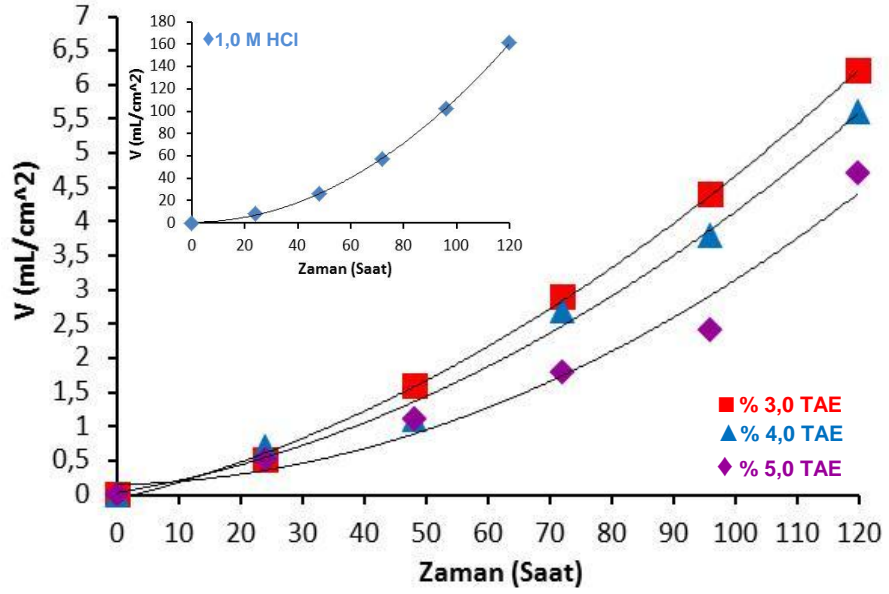
4.2.3. Farklı Bekleme Süreleri Sonundaki Hidrojen Gazı Ölçümlerinin Değerlendirilmesi

Asidik ortamda yumuşak çeliğin korozyonuna inhibitörün etkisini değerlendirmede, gazometri hızlı ve güvenilir bir tekniktir. Asidik ortamda ve asidik ortama farklı derişimlerde bitki (% 3 - % 5 TAE ve % 5 - % 10 FES) ekstraktları içeren ortamlarda yumuşak çelik elektrodun korozyon reaksiyonu sonucu zamanla oluşan H_2 gazının hacimleri Çizelge 4.5 ile Şekil 4.6 ve Şekil 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.5. TAE ve FES ekstraktları içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde zamana karşı hidrojen gazı hacimleri (mL/cm^2)

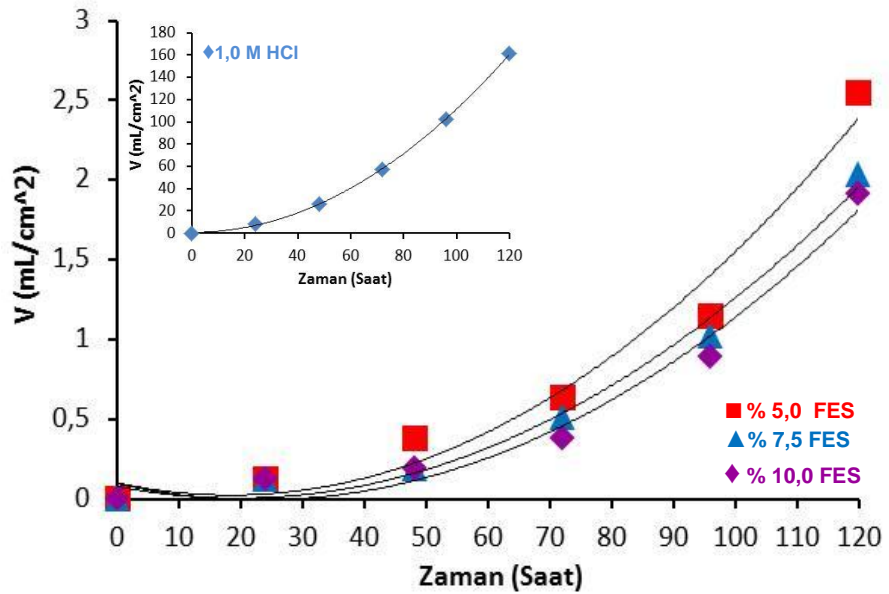
| % Özü/Süre (saat) | 24 | 48 | 72 | 96 | 120 |
|-------------------|-----|------|------|-----|-----|
| 1,0 M HCl | 8,2 | 26,2 | 57,5 | 102 | 161 |
| % 3,0 TAE | 0,5 | 1,6 | 2,9 | 4,4 | 6,2 |
| % 4,0 TAE | 0,7 | 1,1 | 2,7 | 3,8 | 5,6 |
| % 5,0 TAE | 0,5 | 1,1 | 1,8 | 2,4 | 4,7 |
| % 5,0 FES | 0,1 | 0,4 | 0,6 | 1,2 | 2,6 |
| % 7,5 FES | 0,1 | 0,2 | 0,5 | 1,0 | 2,0 |
| % 10,0 FES | 0,1 | 0,2 | 0,4 | 0,9 | 1,9 |

Asidik çözeltide, H_2 gazı oluşumu başlangıçta düşük hacimde iken 24. saatte 8,2 mL olarak ölçülmüştür. Bu değer TAE ve FES içeren ortamlarda 120 saatin sonundaki hacimden daha büyük olmuştur. İlk saatlerden itibaren yumuşak çeliğin çözünmesine bağlı olarak hacim büyüklükleri önemli derecede artmış ve 120 saatin sonunda 161 mL’ye ulaşmıştır.



Şekil 4.6. TAE içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde zamana karşı hidrojen gazı eldesi

Korozif ortama TAE ve FES ekstraktlarının ilavesi, H_2 gazının indirgenme hızını önemli ölçüde azaltmıştır. Bu sonuç, ekstraktlar içerisinde bulunan moleküllerinin metal yüzeyinde adsorplandığı ve etkin yüzey alanında elektrokimyasal reaksiyonun hızının azaldığını göstermektedir. Asidik çözeltide 120 saatlik bekleme süresi sonunda H_2 gazının hacmi 161 mL iken ortam % 5'lik TAE ve % 10,0'luk FES ilave edildiğinde gazın hacimleri sırasıyla 4,7 mL ve 1,9 mL, inhibisyon etkinlikleri ise % 97 ve % 99 olmuştur.



Şekil 4.7. FES içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde zamana karşı hidrojen gazı eldesi

4.3. Adsorpsiyon İzoterminin Belirlenmesi

İnhibitör ve metal yüzeyi arasındaki ilişkiyi saptamak için adsorpsiyon izotermi kullanılmaktadır. Metal-çözelti ara yüzeyindeki moleküler adsorpsiyonun, temel olarak korozyon inhibisyonu şeklindeki bir mekanizmaya dayandığı düşünülerek, metal yüzeyi ile inhibitörler arasındaki ilişkiyi tanımlamak, adsorpsiyonun hangi izoterme uyduğunu belirlemek için; Temkin, Freundlich, Frumkin ve Langmuir adsorpsiyon izotermi denenmiştir. Ortalama yüzey kaplama kesirlerinden çizilen grafikler için saptanan en yüksek R^2 değeri, Langmuir adsorpsiyon izotermi ile elde edildiği için inhibitörün, yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonunun, Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğuna karar verilmiştir [68,69].

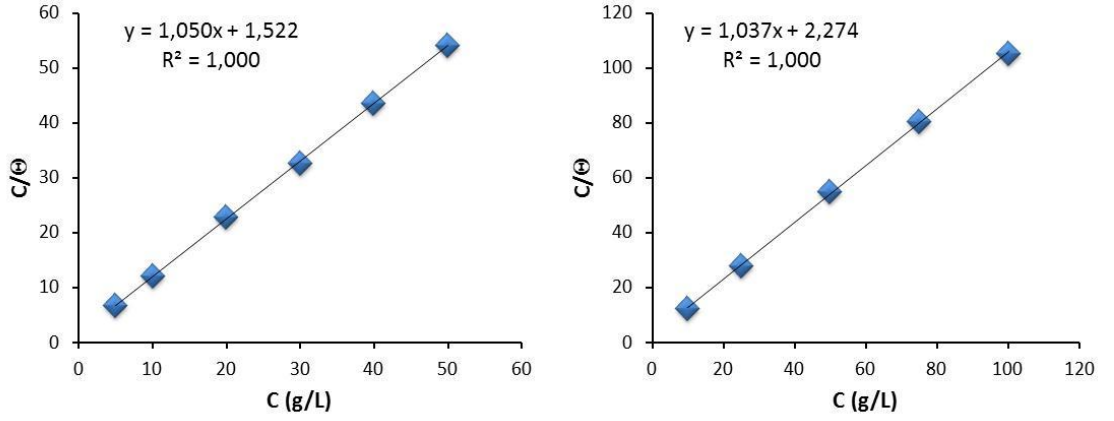
$$\frac{\theta}{1-\theta} = KC \quad (4.3)$$

Tekrar düzenlendiğinde;

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (4.4)$$

$$K_{ads} = \frac{1}{55,5} \exp\left(\frac{-\Delta G^o_{ads}}{RT}\right) \quad (4.5)$$

Langmuir izotermelerindeki doğruların C/θ eksenini (y eksenini) kestiği yerden $1/K_{ads}$ bulunmuş, adsorpsiyon denge sabiti (K_{ads}) değerleri hesaplanmıştır. TAE ve FES için hesaplanan adsorpsiyon denge sabitleri sırasıyla $0,657 \text{ L g}^{-1}$ ve $0,440 \text{ L g}^{-1}$ dir. K_{ads} değerleri, birden büyük ($K_{ads}>1$) olduğu için denge, inhibitör moleküllerinin elektrot yüzeyine adsorpsiyonu yönündedir. Bulunan K_{ads} değerlerinden eşitlik 4.5’de verilen formülden hesaplanan adsorpsiyon serbest enerjisi, ΔG^o_{ads} , değerleri de sırasıyla $-8,910 \text{ kJ g}^{-1}$ ve $-7,917 \text{ kJ g}^{-1}$ ($-8,910 \times M_A, \text{ kJ.mol}^{-1}$ ve $-7,917 \times M_A, \text{ kJ.mol}^{-1}$) olarak hesaplanmıştır. TAE ve FES ekstrakt çözeltilerinin içerisindeki bileşiklerin molekül kütleleri bilinmemesine rağmen ΔG^o_{ads} değerleri kJ g^{-1} olarak hesaplanmıştır. ΔG^o_{ads} değerleri, deneysel koşullar altında, adsorpsiyon sürecinin istemli olup olmadığını belirler [70].



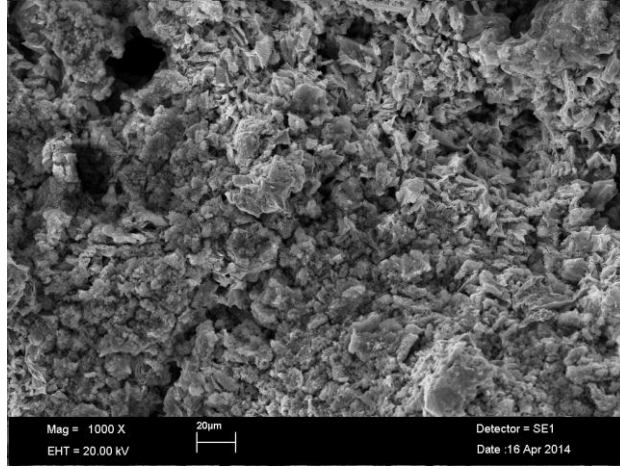
Şekil 4.8. (a) TAE ve (b) FES için elde edilen Langmiur adsorpsiyon izotermi

Bir tepkimenin kendiliğinden yürümesi tepkime serbest enerjisinin (ΔG) işaretine bağlıdır. Serbest enerjinin negatif işaretli olduğu koşullarda mutlak değerinin büyüklüğü oranında kendiliğinden yürüme yönünde isteklidir. Bu araştırmada çalışılan ortamlarda (TAE ve FES), ΔG°_{ads} değerleri negatiftir. Hesaplanan negatif değerlerden, çelik yüzeyinde inhibitör moleküllerinin tutunmalarının, kendiliğinden olduğunu kanıtlamaktadır [69].

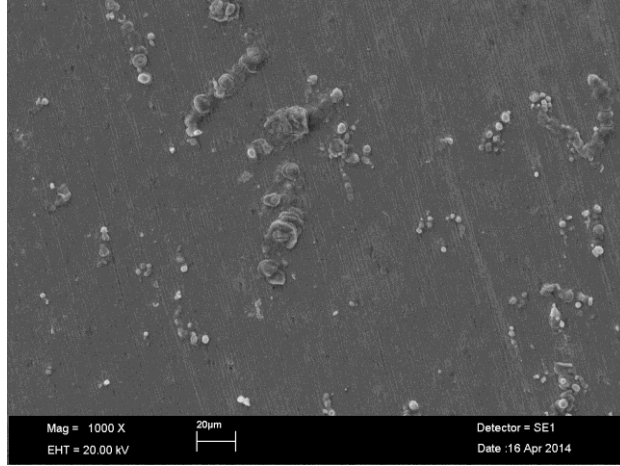
4.4. Yumuşak Çelik Elektrotların Yüzey Görüntülerinin Değerlendirilmesi

1,0 M HCl ve % 5,0 TAE ve % 10,0 FES içeren asidik ortamlarda 298 K'de 120 saat süreyle bekletilmiş olan yumuşak çelik elektrotların ayrıntılı yüzey analizleri SEM ve AFM teknikleri ile incelenmiştir. Bin kat büyütülmüş SEM görüntüleri (mikrograf) Şekil 4.9, Şekil 4.10 ve Şekil 4.11'de verilmiştir.

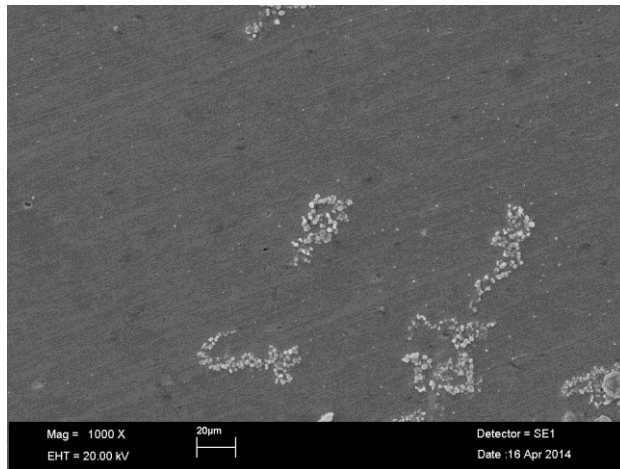
Şekil 4.9.'da verilen yüzeyin görüntüleri asidik ortamda bekletilmiş elektrot yüzeyinde girintili-çukurlu, çukurcuk görünümünde büyük kara lekeler ve derinlikler görülmektedir. Asidik ortamda metal yüzeyinin tümünde aşınma gözlenirken, ortama en yüksek derişimlerde TAE ve FES ekstraktları eklendiğinde daha düz bir görünüm aldığı görülmektedir. Her ne kadar korozyon ürünleri yüzeyde birikse de, aşınmanın belirgin ölçüde azaldığı ekstraktlar içerisinde bulunan moleküllerin metal yüzeyine adsorpsiyonu ile metal yüzeyinin korunduğu 1000 kat (Şekil 4.10 ve Şekil 4.11) büyütülmüş yüzey görüntülerinden anlaşılmaktadır.



Şekil 4.9. 1,0 M HCl içeren ortamda 120 saat süreyle bekletilmiş yumuşak çelik elektrotun 1000 kat büyütülmüş yüzey görüntüsü

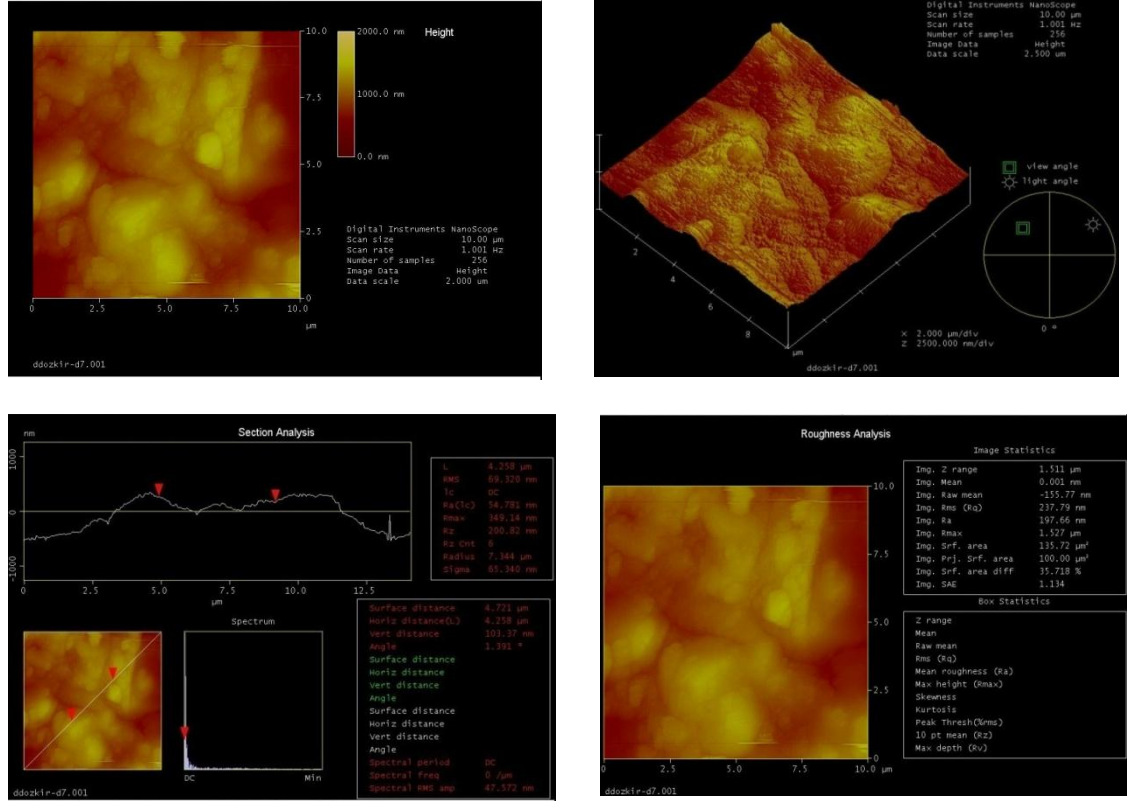


Şekil 4.10. TAE içeren asidik ortamda 120 saat süreyle bekletilmiş yumuşak çelik elektrotun 1000 kat büyütülmüş yüzey görüntüleri



Şekil 4.11. FES içeren asidik ortamda 120 saat süreyle bekletilmiş yumuşak çelik elektrotun 1000 kat büyütülmüş yüzey görüntüleri

Atomik kuvvet mikroskopisiyle atomik seviyeye yakın çözünürlüğe sahip üç boyutlu görüntüler elde edilebilmekte ve ayrıca yüzey özellikleri, yüzey morfolojisi, yüzey pürüzlülüğü (R_{max}) ve yüzey esnekliği hakkında önemli bilgiler vermektedir [71]. Korozyon inhibitörlerinin metal/çözelti ara yüzeyine etkilerini incelemek amacıyla da son zamanlarda yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır [72].

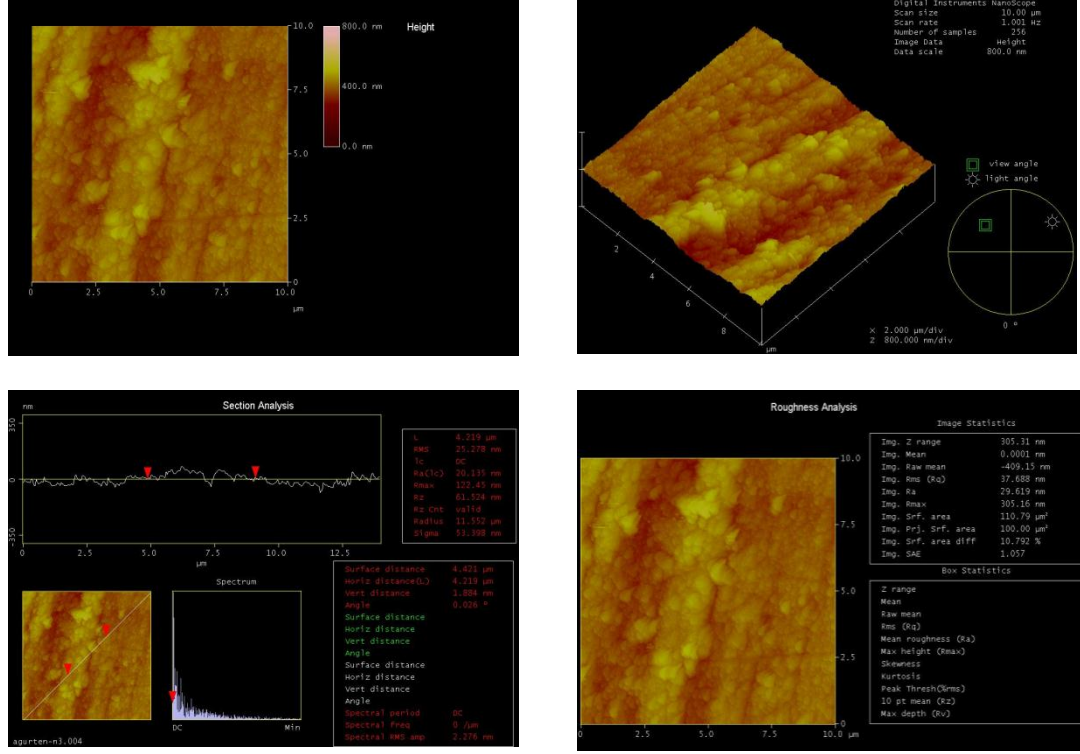


Şekil 4.12. 1,0 M HCl ortamında 120 saat süreyle bekletilmiş yumuşak çelik elektrodun iki ve üç boyutlu AFM görüntüleri

Yumuşak çelik yüzeyinin 1,0 M HCl çözeltisinde 120 saat bekletildikten sonra elde edilen iki boyutlu (2D) ve üç boyutlu (3D) AFM görüntüleri Şekil 4.12’de, % 5,0 TAE içeren 1,0 M HCl çözeltisinde ve % 10,0 FES içeren 1,0 M HCl çözeltisinde 120 saat bekledikten sonra elde edilen AFM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.13 ve Şekil 4.14’de verilmiştir.

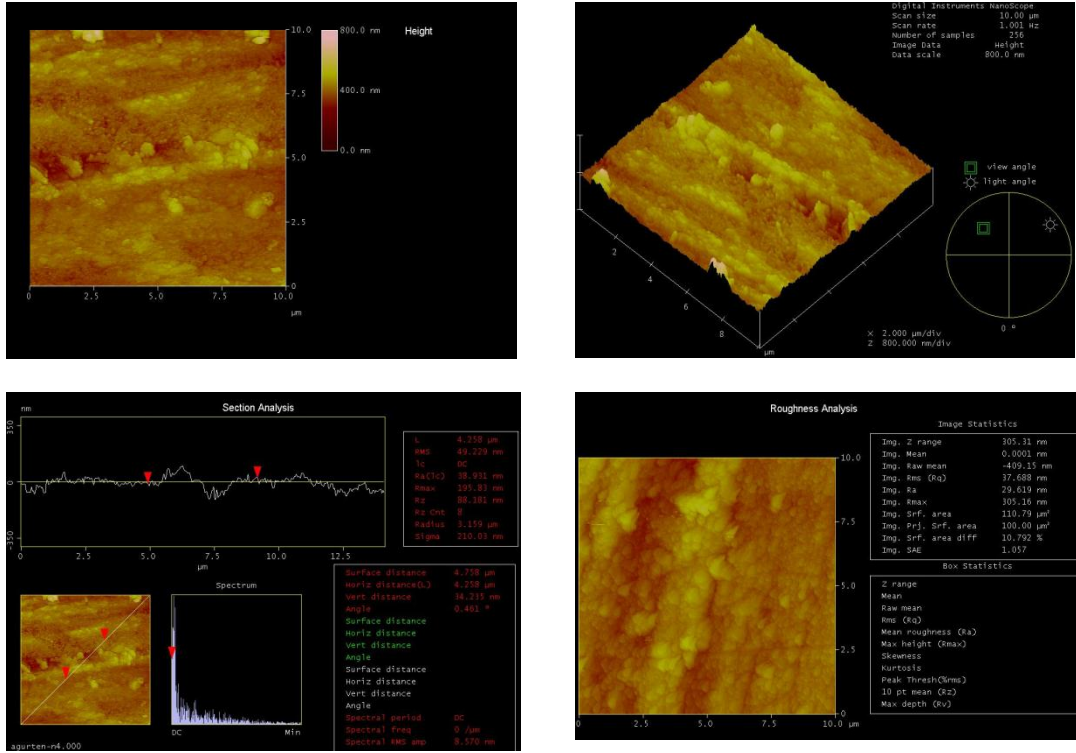
Şekil 4.12’den görüldüğü gibi yumuşak çelik elektrot yüzeyi asidik ortama doğrudan maruz kaldığından oldukça fazla etkilenecek büyük ve geniş boşluklara sahip pürüzlü bir yüzeye dönüşmüştür. Yüzeyin ortalama pürüzlülüğü 349,14 nm olmuştur. En

yüksek derişimde TAE ekstraktı içeren çözeltide bekletilen elektrot yüzeyinin daha düzgün bir yapıya sahip olduğu Şekil 4.13'ten görülmektedir.



Şekil 4.13. TAE içeren 1,0 M HCl ortamında 120 saat süreyle bekletilmiş yumuşak elektrodun iki ve üç boyutlu AFM görüntüleri

TAE içeren çözeltide elde edilen fotoğrafta da görüldüğü gibi ortalama yüzey pürüzlülüğü değeri 122,45 nm olduğu belirlenmiştir. FES içeren asidik çözeltide de benzer sonuçlar görülmekte ve yüzey pürüzlülük değeri 195,83 nm olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, hem TAE hem de FES içeren çözeltilerdeki yumuşak çelik yüzeylerinin korunduğunun bir kanıtıdır. Benzer kıyaslamalar literatürde verilmiştir [63,73,74]. Elde edilen AFM görüntüleri SEM görüntüleri ile uyum içerisindedir.



Şekil 4.14. FES içeren 1,0 M HCl ortamında 120 saat süreyle bekletilmiş yumuşak elektrodun iki ve üç boyutlu AFM görüntüleri

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tesbih ağacı tohumu ve Fesleğen ekstraktları içeren ve içermeyen 1,0 M HCl ortamında yumuşak çeliğin korozyon davranışına etkilerini belirlemek amacıyla yapılan bu çalışmada; 298 K'de elektrokimyasal ölçümler yapılmış, yüzey yapısı SEM ve AFM teknikleriyle incelenmiş ve aşağıdaki sonuçlar çıkarılmıştır:

- Bitki ekstraktlarının derişimlerinin artması ile korozyon potansiyeli değerleri kısmen negatif potansiyellere kaymıştır. Korozyon akım yoğunluğu değerleri hem anodik hem de katodik akımlarda azalmış ve inhibisyon etkinliği değerleri derişimin artmasıyla artmıştır. İnhibisyon etkinliği değerleri FES içeren çözeltilerde TAE içeren çözeltilere göre daha yüksek olmuştur. Akım yoğunluklarındaki azalma, elektrot yüzeyinde aktif bölgelerin bloke edildiğini göstermektedir.
- TAE ya da FES ekstraktlarını içeren tüm derişimlerde, Nyquist diyagramları yarım elips şeklinde olmuş, elipslerin yarıçapları ekstraktların derişimi arttıkça artmıştır. TAE ya da FES varlığında, polarizasyon direnci değerlerinin artması, kapasitans değerlerinin azalması ve yüzey pürüzlülük katsayısı (n) değerlerinin, inhibitörlü ortamlarda inhibitörsüz ortamdaki daha küçük değerler almış olması ekstraktlar içerisindeki organik moleküllerin çift tabakaya yerleştiğini kanıtlamaktadır.
- Lineer polarizasyon direnci (R_{lp}) değerleri, TAE ya da FES ekstraktlarını içeren tüm derişimlerde, 1,0 M HCl içeren ortama göre daha büyük değerler almıştır. Lineer polarizasyon dirençlerinden hesaplanan inhibisyon etkinliği değerleri, EIS ve akım-potansiyel eğrilerinden hesaplanan değerlerle uyumlu olmuştur.
- Yumuşak çelik yüzeyine inhibitör adsorpsiyonunun, Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu belirlenmiştir. TAE ve FES için hesaplanan K_{ads} değerleri sırasıyla 0,657 L g⁻¹ ve 0,440 L g⁻¹ bulunmuştur. TAE ve FES ekstrakt çözeltilerinin içerisindeki bileşiklerin molekül kütleleri bilinmemesine rağmen ΔG_{ads}° değerleri kJ g⁻¹ olarak hesaplanmış ve sırasıyla -8,910 kJ g⁻¹ ve -7,917 kJ g⁻¹ değerleri elde edilmiştir. Hesaplanan negatif değerler, çelik yüzeyinde inhibitör moleküllerinin tutunmalarının, kendiliğinden olduğunu kanıtlamaktadır.

- 1,0 M HCl ve % 5,0 TAE ve % 10,0 FES içeren asidik ortamlarda 298 K'de 120 saat süreyle bekletilmiş olan yumuşak çelik elektrotların ayrıntılı yüzey analizleri SEM ve AFM teknikleri ile incelenmiştir. Asidik ortamda en yüksek TAE ve FES derişimlerinde elektrot yüzeyinin daha düz bir görünüm aldığı, çukurcukların hem sayıca azaldığı hem de küçüldükleri görülmüştür. Asidik ve en yüksek derişimdeki TAE ve FES ekstraktları içeren 1,0 M HCl çözeltilerinde 120 saat bekletilen elektrotların AFM görüntüleri elde edilmiştir. Ekstrakt içermeyen ortamda yüzeyin ortalama pürüzlülüğü 349,14 nm iken TAE ve FES içeren ortamlarda sırasıyla 122,45 nm ve 195,83 nm büyüklüklerinde olmuştur.
- Elde edilen bu sonuçlara göre, 1,0 M HCl çözeltisine % 5,0 TAE ya da 1,0 M HCl çözeltisine % 10,0 FES içeren çözeltilerin korozyonu büyük oranda engellediği sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Erbil, M., Korozyon İlkeler Önlemler, Korozyon Derneği, Ankara, 2012.
- [2] Üneri, S., Korozyon İnhibitörlerinin Prensipleri ve Pratiği, Segem, Ankara, 1984.
- [3] Chauhan, L.R., Gunasekaran, G., Corrosion inhibition of mild steel by plant extract in dilute HCl medium, Corrosion Science, 49, 1143-1161, 2007.
- [4] Satapathy, A.K., Gunasekaran, G., Sahoo, S.C., Amit, K., Rodrigues, P.V., Corrosion inhibition by *Justicia gendarussa* plant extract in hydrochloric acid solution, Corrosion Science, 51, 2848-2856, 2009.
- [5] Raja, P.B., Sethuraman, M.G., Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media, Materials Letters, 62, 113-116, 2008.
- [6] Leelavathi, S., Rajalakshmi, R., *Dodonaea viscosa* (L.) leaves extract as acid Corrosion inhibitor for mild Steel-A Green approach, Journal of Materials and Environmental Science, 4, 625-638, 2013.
- [7] Kumar, H.S., Karthikeyan, S., Amoxicillin as an efficient green corrosion inhibitor for mild steel in 1M sulphuric acid, Journal of Materials and Environmental Science, 4, 675-984, 2013.
- [8] Moretti, G., Guidi, F., Grion, G., Tryptamine as a green iron corrosion inhibitor in 0.5 M deaerated sulphuric acid, Corrosion Science, 46, 387-403, 2004.
- [9] Ferreira, E.S., Giacomelli, C., Giacomelli, F.C., Spinelli, Evaluation of the inhibitor Effect of L-ascorbic acid on the corrosion of mild steel, Materials Chemistry and Physics, 83, 129-134, 2004.
- [10] Goncalves, R.S., Mello, L.D., Electrochemical investigation of ascorbic acid adsorption on low-carbon steel in 0.50 M Na₂SO₄ solutions, Corrosion Science, 43, 457-470, 2001.
- [11] Giacomelli, F.C., Giacomelli, C., Amadori, M.F., Schmidt, V., Spinelli, A., Inhibitor effect of succinic acid on the corrosion resistance of mild steel: electrochemical, gravimetric and optical microscopic studies, Materials Chemistry and Physics, 83, 124-128, 2004.
- [12] Amin, M.A., El-Rehim, S.S.A., El-Sherbini, E.E.F., Bayoumy, R.S., The inhibition of low carbon steel corrosion in hydrochloric acid solutions by succinic acid: Part I. Weight loss, polarization, EIS, PZC, EDX and SEM studies, Electrochimica Acta, 52, 3588-3600, 2007.
- [13] Fallavena, T., Antonow, M., Gonçalves, R.S., Caffeine as non-toxic corrosion inhibitor for copper in aqueous solutions of potassium nitrate, Applied Surface Science, 253, 566-571, 2006.
- [14] Bouyanzer, A., Hammouti, B., Majidi, L., Pennyroyal oil from *Mentha pulegium* as corrosion inhibitor for steel in 1 M HCl, Materials Letters, 60, 2840-2843, 2006.

- [15] Rahim, A.A., Rocca, E., Steinmetz, J., Kassim, M.J., Inhibitive action of mangrove tannins and phosphoric acid on pre-rusted steel via electrochemical methods, *Corrosion Science*, 50, 1546–1550, 2008.
- [16] Chauhan, L.R., Gunasekaran, G., Corrosion inhibition of mild steel by plant extract in dilute HCl medium, *Corrosion Science*, 49, 1143–1161, 2007.
- [17] El-Etre, A.Y., Inhibition of C-steel corrosion in acidic solution using the aqueous extract of zallouh root, *Materials Chemistry and Physics* 108, 278–282, 2008
- [18] Erbil, M., *Korozyon 1*, Segem, Ankara, 1985.
- [19] Üneri, S., *Korozyon ve Önlenmesi*, Korozyon Derneği, Ankara, 1998
- [20] Pourbaix, M., Thermodynamics and Corrosion, *Corrosion Science*, 30, 963-988, 1990.
- [21] Saklakoğlu, N., *Korozyon Ders Notu*, Celal Bayar Üniversitesi, Manisa, 2010.
- [22] Çalışkan, E., Karbonçeliğinin hidroklorik asit çözeltisindeki korozyonuna Allantoin molekülünden sentezlenen Schiff bazının inhibitör etkisi, *Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans, Osmaniye*, 105, 2012.
- [23] Toxicological Profile for Chromium Agency for Toxic Substances US Public Health Service Report No: ATSDR/TP-88/10, 1989
- [24] Bilgiç, S., “Corrosion Inhibition Effect of Ecofriendly Inhibitors in Acid Media” *Korozyon*, 13/1 3-11, 2005.
- [25] Sürme, Y., Gürten, A.A., Role of polyethylene glycol tert-octylphenyl ether on corrosion behaviour of mild steel in acidic solution, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 44, 304-311, 2009.
- [26] Sürme, Y., Gürten, A. A., Bayol, E., Ersoy, E., Systematic corrosion investigation of various Cu–Sn alloys electrodeposited on mild steel in acidic solution: Dependence of alloy composition, *Journal of Alloys and Compounds*, 485, 93-103, 2009.
- [27] Elewady, G.Y., “Pyrimidine Derivatives as Corrosion Inhibitors for Carbon-Steel in 2M Hydrochloric Acid Solution”, *International Journal of Electrochemical Science*, 3, 1149-1161, 2008.
- [28] Sanad S.H., Ismail A.A., El-Meligi A.A., “Indole and its derivatives as corrosion inhibitors for C-steel during pickling”, *Journal of Materials Science and Technology*, 16, 291-296, 2000.
- [29] Yurt, A., Balaban A., Üstün Kandemir, S., Bereket, G., Erk, B., “Investigation on some Schiff bases as HCl corrosion inhibitors for carbon steel”, *Materials Chemistry and Physics*, 85, 420-426, 2004.

- [30] Ajmal, M., Mideen, A. S., Quraishi, M.A., "2-hydrazino-6-methyl-benzothiazole as an effective inhibitor for the corrosion of mild steel in acidic solutions", *Corrosion Science*, 36, 79-84, 1994.
- [31] Kızıldağ, N., Aka Sağlık, H., Darıcı, C., Doğu Akdeniz Bölgesinde Yetişen *Quercus coccifera* Topraklarında Tanen ve Azadirachtinin Karbon Mineralizasyonuna Etkilerinin Karşılaştırılması, *Ekoloji* 21, 84, 47-53, 2012.
- [32] Seçmen, Ö., Gemici, Y., Görk, G., Bekat, L., Leblebici, E., Tohumlu bitkiler sistematiği, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kitaplar Serisi 116, 4. Baskı, İzmir 1995
- [33] Raja, P.B, Qureshi, A.K, Rahim, A.A, Osman, H., Awang, K. Neolamarckia cadamba alkaloids as eco-friendly corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl media, *Corrosion Science* 69, 292-301, 2013.
- [34] Adewuyi, A., Göpfert, A., Wolff, T., Succinyl amide gemini surfactant from *Adenopus breviflorus* seed oil : A potential corrosion inhibitor of mild steel in acidic medium, *Industrial Crops and Products* 52, 439-449, 2014
- [35] Kamal, C., Sethuraman, M.G., *Spirulina platensis*-A novel green inhibitor for acid corrosion of mild steel, *Arabian Journal of Chemistry* 5, 155-161, 2012.
- [36] Trindade, L.G., Gonçalves, R.S., Evidence of caffeine adsorption on a low-carbon steel surface in ethanol, *Corrosion Science*, 51, 1578-1583, 2009.
- [37] Banerjee S., Srivastava, V., Singh, M.M., Chemically modified natural polysaccharide as green corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium, *Corrosion Science* 59, 35-41, 2012.
- [38] El-Haddad, M.N., Chitosan as a green inhibitor for copper corrosion in acidic medium, *International Journal of Biological Macromolecules* 55, 142-149, 2013.
- [39] Bammou, L., Belkhaouda, M., Salghi, R., Benali, O., Zarrouk, A., Zarrok, H., Hammouti, B., Corrosion inhibition of steel in sulfuric acidic solution by the *Chenopodium Ambrosioides* Extracts, *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 16, 83-90, 2014.
- [40] Rahim, A.A., Rocca, E., Steinmetz, J., Kassim, M.J., Inhibitive action of mangrove tannins and phosphoric acid on pre-rusted steel via electrochemical methods, *Corrosion Science*, 50, 1546-1550, 2008.
- [41] Olusegun, K. A., James, A.O., The effects of Aloe vera extract on corrosion and kinetics of corrosion process of zinc in HCl solution, *Corrosion Science*, 52, 661-664, 2010.
- [42] Suedile, F., Robert, F., Roos, C., Lebrini, M., Corrosion inhibition of zinc by *Mansoa alliacea* plant extract in sodium chloride media: Extraction, Characterization and Electrochemical Studies, *Electrochimica Acta*, 133, 631-638, 2014.

- [43] Chauhan, L.R., Gunasekaran, G., Corrosion inhibition of mild steel by plant extract in dilute HCl medium, *Corrosion Science*, 49, 1143-1161, 2007.
- [44] El-Etre, A.Y., Inhibition of C-steel corrosion in acidic solution using the aqueous extract of zallouh root, *Materials Chemistry and Physics*, 108, 278-282, 2008.
- [45] Al-Khaldi, M. A., Al-qahtani, K. Y., Corrosion inhibition of steel by Coriander extracts in hydrochloric acid solution, *Journal of Material and Environmental Science*, 4, 593-600, 2013.
- [46] Karahan, B., Turhan, A., İnce, İ., Çakır, A., inorganik ve bitki esaslı doğal koruyucular arasındaki sinerjik etki, XII. International Corrosion Symposium, Eskişehir, 219-227, 2010.
- [47] Bentiss, F., Traisnel, M., Vezin, H., Hildebrand, H.F. Lagrenée, M., 2,5-Bis(4-dimethylaminophenyl)-1,3,4-oxadiazole and 2,5-bis(4-dimethylaminophenyl)-1,3,4-thiadiazole as corrosion inhibitors for mild steel in acidic media, *Corrosion Science*, 46, 2781-2792, 2004.
- [48] Yurt, A., Duran, B., Dal, H., An experimental and theoretical investigation on adsorption properties of some diphenolic Schiff bases as corrosion inhibitors at acidic solution/ mild steel interface, *Arabian Journal of Chemistry* 7, 732-740 2014.
- [49] Quartarone, G., Bonaldo, L., Tortato, C., Inhibitive action of indole-5-carboxylic acid towards corrosion of mild steel in deaerated 0.5 M sulfuric acid solutions, *Applied Surface Science*, 252, 825-8257, 2006.
- [50] Chauhan, L.R., Gunasekaran, G., Corrosion inhibition of mild steel by plant extract in dilute HCl medium, *Corrosion Science*, 49, 1143–1161, 2007.
- [51] Hamani, H., Douadi, T., Al-Noaimi, M., Issaadi, S., Daoud, D., Chafaa, S., Electrochemical and quantum chemical studies of some azomethine compounds as corrosion inhibitors for mild steel in 1 M hydrochloric acid, *Corrosion Science* 88, 234–245, 2014.
- [52] Issaadi, S., Douadi, T., Zouaoui, A., Chafaa, S., Khan, M.A., Bouet, G., Novel thiophene symmetrical Schiff base compounds as corrosion inhibitor for mild steel in acidic media, *Corrosion Science*, 53, 1484–1488, 2011.
- [53] Herrag, L., Hammouti, B., Elkadiri, S., Aouniti, A., Jama, C., Vezin, H., Bentiss, F., 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, 2010.
- [54] Solmaz, R., Altunbas, E., Kardas, G., 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, 2011.

- [55] Doner, A., Solmaz, R., Ozcan, M., Kardas, G., Experimental and theoretical studies of thiazoles as corrosion inhibitors for mild steel in sulphuric acid solution, *Corrosion Science*, 53, 2902–2913, 2011.
- [56] El Bribri, A., Tabyaoui, M., Tabyaoui, B., El Attari, H., Bentiss, F., The use of *Euphorbia falcate* extract as eco-friendly corrosion inhibitor of carbon steel in hydrochloric acid solution, *Materials Chemistry and Physics*, 141, 240–247, 2013.
- [57] Mahdavian, M., Ashhari, S., Corrosion inhibition performance of 2-mercaptobenzimidazole and 2-mercaptobenzoxazole compounds for protection of mild steel in hydrochloric acid solution, *Electrochimica Acta* 55, 1720–1724, 2010.
- [58] Behpour, M., Ghoreishi, S.M., Mohammadi, N., Soltani, N., Salavati-Niasari, M., Investigation of some Schiff base compounds containing disulfide bond as HCl corrosion inhibitors for mild steel, *Corrosion Science* 52, 4046–4057, 2010.
- [59] Behpour, M., Ghoreishi, S.M., Soltani, N., Salavati-Niasari, M., Hamadani, M., Gandomi, A., Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion inhibition of mild steel by thiosalicylaldehyde derivatives in hydrochloric acid solution, *Corrosion Science* 50, 2172–2181, 2008.
- [60] Yan, Y., Li, W., Cai, L., Hou, B., Electrochemical and quantum chemical study of purines as corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl solution, *Electrochimica Acta* 53, 5953–5960, 2008.
- [61] Yuce, A.O., Kardas, G., Adsorption and inhibition effect of 2-thiohydantoin on mild steel corrosion in 0.1 M HCl, *Corrosion Science*, 58, 86–94, 2012.
- [62] Tan, Y.J., Bailey, S., Kinsellal, B., An investigation of the formation and destruction of corrosion inhibitor films using electrochemical impedance spectroscopy (EIS), *Corrosion Science*, 38, 1545–1561, 1996.
- [63] Manivel, A., Ramkumar, S., Wua, J.J., Asiri, A.M., Anandan, S., Exploration of (S)-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[d]thiazole-2,6-diamine as feasible corrosion inhibitor for mild steel in acidic media, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2, 463–470, 2014.
- [64] Behpour, M., Ghoreishi, S.M., Soltani, N., Salavati-Niasari, M., The inhibitive effect of some bis-N,S-bidentate Schiff bases on corrosion behaviour of 304 stainless steel in hydrochloric acid solution, *Corrosion Science*, 51, 1073–1082, 2009.
- [65] Kumar, Y.D., Maiti, B., Quraishi, M.A., Electrochemical and quantum chemical studies of 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution, *Corrosion Science*, 52, 3586–3598, 2010.

- [66] Fuchs-Godec, R., Inhibitory effect of non-ionic surfactants of the triton-x series on the corrosion of carbon steel in sulphuric acid, *Electrochimica Acta*, 52, 4974–4981, 2007.
- [67] Elayyachy, M., Elkodadi, M., Aouniti, A., Ramdani, A., Hammouti, B., Malek, F., Elidrissi, A., New bipyrazole derivatives as corrosion inhibitors for steel in hydrochloric acid solutions, *Materials Chemistry and Physics* 93, 281–285, 2005.
- [68] Branzoi, A., Branzoi, F., Baibarac, M., The Inhibition of the Corrosion of Armco Iron in HCl Solutions in the Presence of Surfactants of the Type of N-Alkyl Quaternary Ammonium Salts, *Materials Chemistry and Physics*, 65, 288–97, 2000.
- [69] Avcı, G., Keleş Y., Aqueous extract of *Acacia cyanophylla* leaves as environmentally friendly inhibitor for mild steel corrosion in 1M H₂SO₄ solution, *Surface and Interface Analysis*, 43, 1311–1317, 2011
- [70] Chang, R., *Chemistry*, Fifth Edition, McGraw-Hill, USA, 1994.
- [71] Hilal, N., Bowen, W.R., Alkhatib, L. and Ogunbiyi, O., A Review of atomic force microscopy applied to cell interactions with membranes, *Chemical Engineering Research and Design*, 84, 282–292, 2006.
- [72] Döner, A., Solmaz, R., Kardaş, G., Experimental and theoretical studies of thiazoles as corrosion inhibitors for mild steel in sulphuric acid solution, *Corrosion Science* 53, 2902–2913, 2011.
- [73] Mu, G., Li, X., Inhibition of cold rolled steel corrosion by Tween-20 in sulfuric acid: Weight loss, electrochemical and AFM approaches, *Journal of Colloid and Interface Science* 289, 184–192, 2005.
- [74] Shukla, S.K., Quraishi, M.A., Cefalexin drug: A new and efficient corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution, *Materials Chemistry and Physics* 120, 142–147, 2010

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ayşen ŞEKER

Doğum Tarihi : 26/02/1981

E-Posta : aysenseker81@gmail.com

Öğrenim Durumu

| Derece | Bölüm/Program | Okul | Bitirme Yılı |
|---------------|-----------------------|---------------------------|--------------|
| Lise | Sayısal Bölüm | Bigadiç Cumhuriyet Lisesi | 1998 |
| Lisans | Kimya Öğretmenliği | Marmara Üniversitesi | 2004 |
| Yüksek Lisans | Kimya | Korkut Ata Üniversitesi | |

İş Tecrübesi

| Görev Unvanı | Görev Yeri | Yılı |
|------------------|------------------|-----------|
| Öğretmen | Şanlıurfa/Suruç | 2005-2008 |
| Öğretmen | Osmaniye/Sumbas | 2008-2011 |
| Öğretmen | Osmaniye/Kadirli | 2011-2013 |
| Müdür Yardımcısı | Osmaniye/Kadirli | 2013 |