



T.C.
OSMANIYE KORKUT ATA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KARBON ÇELİĞİNİN HİDROKLORİK ASİT
ÇÖZELTİSİNDEKİ KOROZYONUNA ALLANTOİN
MOLEKÜLÜNDEN SENTEZLENEN SCHIFF BAZININ
İNİHİTÖR ETKİSİ**

Elif ÇALIŞKAN

KİMYA ANABİLİM DALI

**OSMANIYE
MAYIS-2012**

Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı KMYL2010003 no’lu öğrencisi “Elif ÇALIŞKAN” tarafından “Doç. Dr. A. Ali GÜRTEN” danışmanlığında hazırlanan “Karbon Çeliğinin Hidroklorik Asit Çözeltisindeki Korozyonuna Allantoin Molekülünden Sentezlenen Schiff Bazının İnhibitör Etkisi” başlıklı bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği/çokluğu ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

İmza

Doç. Dr. Abdullah Ali GÜRTEN (Danışman)

Yrd. Doç. Dr. Emel BAYOL (Niğde Üniversitesi)

Yrd. Doç. Dr. Hülya KELEŞ

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

Prof. Dr. Mustafa ÜBEYLİ

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.

Elif ÇALIŞKAN

Üniversitesi : **Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi**
Enstitüsü : **Fen Bilimleri Enstitüsü**
Anabilim Dalı : **Kimya Anabilim Dalı**
Tez Danışmanı : **Doç. Dr. A.Ali GÜRTEN**
Tez Türü : **Yüksek Lisans**
Tarihi : **Mayıs-2012**

Elif ÇALIŞKAN

**KARBON ÇELİĞİNİN HİDROKLORİK ASİT ÇÖZELTİSİNDEKİ
KOROZYONUNA ALLANTOİN MOLEKÜLÜNDEN SENTEZLENEN
SCHIFF BAZININ İNHİBİTÖR ETKİSİ**

ÖZET

1,0 M HCl çözeltisi içerisinde yumuşak çeliğin korozyon davranışı üzerine (E)-1-(2-hidroksi-5-metoksibenziliden)-3-(2,5-diokzoimidazolin-4-il) üre (ALMS) molekülünün inhibitör etkisi derişime ve sıcaklığa bağılı olarak incelenmiştir. ALMS molekülünün korozyon inhibisyon etkinliği lineer polarizasyon direnci, potansiyodinamik polarizasyon eğrileri ve AC-impedans yöntemleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Elde edilen bulgulara göre, derişimin artmasıyla korozyon hızı azalmış, yüzde inhibisyon etkinliği ve yüzey kaplanma kesri değerleri artmıştır. İnhibitörlü ortamda korozyon direncinin derişimle artmasının ALMS molekülünün yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonundan kaynaklandığı saptanmıştır. 1,0 M HCl ve tüm inhibitör konsantrasyonlarındaki korozyon aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Schiff bazının yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu görülmüştür. Adsorpsiyon izoterminden yararlanarak termodinamik adsorpsiyon parametreleri hesaplanmıştır. SEM ve AFM sonuçları Schiff bazının metal yüzeyine adsorplandığını ve metalin korozyona karşı korunduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Yumuşak Çelik, Schiff Bazı, Korozyon İnhibitörü, SEM, AFM.

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 : **May-2012**

Elif ÇALIŞKAN

**THE INHIBITION EFFECT OF SCHIFF BASE SYNTHESIZED FROM
ALLANTOIN MOLECULE ON CARBON STEEL CORROSION
IN HYDROCHLORIC ACID SOLUTION**

ABSTRACT

The effect of (E)-1-(2-hydroxy-5-methoxybenzylidene)-3-(2,5-dioxoimidazolidin-4-yl) urea (ALMS) on corrosion behaviour of mild steel in 1.0 M HCl has been investigated as depending on concentration and temperature. The corrosion inhibition efficiency of ALMS has been evaluated by using potentiodynamic polarization curves, linear polarization resistance and electrochemical impedance spectroscopy techniques. According to findings corrosion rates decrease and percentage inhibition efficiencies and surface coverage degrees increase with increasing additive concentration. Corrosion resistances of inhibited solutions were mainly resulted from adsorption of ALMS molecule on mild steel surface. Activation energies of corrosion reaction in 1.0 M HCl and all concentrations of inhibitor have been calculated. ALMS molecule appears to function through the Langmuir adsorption isotherm. Thermodynamic adsorption parameters of studied molecule were calculated using adsorption isotherm. The results of SEM and AFM measurements indicate that Schiff base is adsorbed on metal surface and metal is protected against corrosion.

Key Words: Mild Steel, Schiff Base, Corrosion Inhibitor, SEM, AFM

Canım kızım Peren'e...

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tez konumun belirlenerek tez çalışmamın yürütülmesini üstlenen, çalışmalarım süresince değerli bilgi ve tecrübeleriyle katkılarını esirgemeyen danışman hocam Sayın Doç. Dr. A. Ali GÜRTEN'e teşekkürlerimi sunarım. Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim elemanlarına ayrıca çalışmalarımda ilgi ve yardımı ile bana destek olan OKÜ Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Ercan ÇİFÇİ'ye teşekkür ederim.

Bu çalışmanın yapılması için gerekli ortamı sağlayan ve CHI 608D Elektrokimyasal analizör cihazını alan OKÜ Rektörlüğüne, TBAG 11T607 no'lu projeyi destekleyerek çalışmalarımın yürütülmesi için gerekli maddi desteği sağlayan TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

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.....	3
1.2. Korozyonun Meydana Gelişi.....	3
1.3. Demirin Korozyon Süreci.....	4
1.4. Korozyon Türleri.....	6
1.4.1 Fiziksel Korozyon.....	6
1.4.2 Kimyasal Korozyon.....	6
1.4.3 Elektrokimyasal Korozyon.....	7
1.4.4 Korozyona Uğrayan Yüzeyin Görünümüne Göre Korozyon Türleri.....	7
1.4.5 Mekanik Zorlamalı Korozyon Türleri.....	9
1.5. Korozyonun Mekanizması.....	10
1.6. Korozyonun Termodinamiği.....	11
1.6.1. Katodik Tepkimenin Termodinamiği.....	11
1.6.2. Anodik Tepkimenin Termodinamiği.....	13
1.7. Potansiyel-pH Diyagramları.....	14
1.8. Korozyon Hızı Ölçme Yöntemleri.....	16
1.8.1. Elektrokimyasal Yöntemler.....	16
1.9. Korozyonu Önleme Yöntemleri.....	23
1.9.1. Aktif Koruma.....	23
1.9.2. Pasif Koruma.....	24
1.9.3. İnhibitörlerle Koruma.....	26
1.10. Adsorpsiyon.....	31
1.10.1. Adsorpsiyon İzotermi.....	32

1.10.2.	İnhibitör Etkinlikleri ve Uygulamaları.....	35
1.11.	Schiff Bazları.....	37
2.	ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	41
3.	MALZEME VE YÖNTEMLER.....	49
3.1.	Malzemeler.....	49
3.2.	Yöntemler.....	53
3.2.1.	İnhibitör Olarak Kullanılan Schiff Bazının Sentezi ve Yapısının Aydınlatılması....	53
3.2.2.	Elektrokimyasal Ölçümler.....	55
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA.....	58
4.1.	Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrilerinin Değerlendirilmesi.....	58
4.2.	Alternatif Akım (A.C.) İmpedans ve Lineer Polarizasyon Direnci Bulgularının Değerlendirilmesi.....	60
4.3.	Farklı Sıcaklıklarda ALMS İçeren Çözeltilerin Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrilerinin Değerlendirilmesi.....	65
4.4.	Farklı Sıcaklıklarda ALMS İçeren Çözeltilerin Alternatif Akım (A.C.) İmpedans ve Lineer Polarizasyon Direnci Bulgularının Değerlendirilmesi.....	68
4.5.	Aktivasyon Enerjisi Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	72
4.6.	Adsorpsiyon İzotermine Belirlenmesi.....	73
4.7.	Entalpi (ΔH^*) ve Entropi (ΔS^*) Değerlerinin Belirlenmesi.....	75
4.8.	Yumuşak Çelik Elektrotların Yüzey Görüntülerinin Değerlendirilmesi.....	78
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	82
	KAYNAKLAR.....	85
	ÖZGEÇMİŞ.....	92

CİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1.	Yumuşak çeliğin kütlece yüzde bileşimi.....	50
Çizelge 4.1.	Farklı derişimlerde ALMS içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 293 K'de yumuşak çeliğin potansiyodinamik polarizasyon parametreleri.....	58
Çizelge 4.2.	ALMS içeren ve içermeyen asidik ortamlarda EIS ve LPR ölçümlerinden belirlenen korozyon parametreleri.....	62
Çizelge 4.3.	Farklı sıcaklıklarda ALMS içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde yumuşak çeliğin potansiyodinamik polarizasyon parametreleri.....	65
Çizelge 4.4.	Farklı sıcaklıklarda ALMS içeren ve içermeyen asidik ortamlarda EIS ve LPR ölçümlerinden belirlenen korozyon parametreleri.....	69
Çizelge 4.5.	ALMS içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde hesaplanan E_a^* değerleri.....	73
Çizelge 4.6.	Farklı sıcaklıklarda ALMS molekülü için hesaplanan termodinamik parametreler.....	77

SEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Demirin korozyonundaki elektrokimyasal tepkimeler.....	4
Şekil 1.2.	Demir için potansiyel-pH grafiği.....	14
Şekil 1.3.	Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu.....	17
Şekil 1.4.	Polarizasyon direncini belirlemek için çizilen bir akım-potansiyel eğrisi.....	18
Şekil 1.5.	(a) Metal/Lugin kapiler arasındaki dirençler, (b) metal/çözelti ara yüzeyi için eşdeğer devre, (c) R_p ve R_t 'nin karşılaştırılması($R_p = R_t (R_f) + R_d + R_a + R_s$) (R_s : çözelti direnci).....	19
Şekil 1.6.	Sinüzoidal dalga (sinüs dalgası).....	21
Şekil 1.7.	Eşdeğer devre modeli.....	21
Şekil 1.8.	Şekil 1.7'de verilen elektrik devresinin impedansının Nyquist diyagramı.....	22
Şekil 1.9.	Korozyon sistemini gösteren Evans diyagram.....	23
Şekil 1.10.	Evans diyagramlarında korozyon inhibitörlerinin etkilerinin gösterimi.....	26
Şekil 1.11.	(a) Freundlich Adsorpsiyon izotermi ve (b) Van't Hoff grafiği.....	33
Şekil 1.12.	Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	33
Şekil 2.1.	Çalışılan Schiff bazlarının kimyasal yapıları.....	46
Şekil 2.2.	Sentezlenen asimetric Schiff bazının kimyasal yapısı.....	47
Şekil 2.3.	Hazırlanan katyonik yüzey aktif maddelerin kimyasal yapısı.....	47
Şekil 2.4.	Ksantonun (XAN) yapısal formülü.....	48
Şekil 3.1.	Allantoin'in kimyasal yapısı.....	49
Şekil 3.2.	5-metoksi salisilaldehit'in kimyasal yapısı.....	49
Şekil 3.3.	Zımparalama ve parlatma cihazı genel görünümü.....	51
Şekil 3.4.	(a) Ceketli deney hücresi (b) Su banyosunun genel görünümü.....	52
Şekil 3.5.	Schiff bazının sentez tepkimesi.....	54
Şekil 3.6.	ALMS SchiffBazı'nın FTIR spektrumu.....	54
Şekil 3.7.	ALMS SchiffBazı'nın UV-Vis spektrumu.....	55
Şekil 4.1.	ALMS içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 293 K'de elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri.....	59
Şekil 4.2.	Farklı derişimlerde ALMS içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 2 saat bekleme süresi sonunda elde edilen Nyquist eğrileri.....	61
Şekil 4.3.	Eşdeğer Devre.....	61

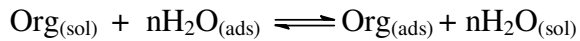
Şekil 4.4.	1,0 M HCl çözeltisindeki yumuşak çelik yüzeyinde DHPM'lerin adsorpsiyon davranışlarının şematik gösterilişi.....	63
Şekil 4.5.	ALMS içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 303 K'de elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri.....	66
Şekil 4.6.	ALMS içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 313 K'de elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri.....	66
Şekil 4.7.	ALMS içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 323 K'de elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri.....	67
Şekil 4.8.	Farklı derişimlerde ALMS içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 303 K'de 2 saat bekleme süresi sonunda elde edilen Nyquist eğrileri.....	70
Şekil 4.9.	Farklı derişimlerde ALMS içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 313 K'de 2 saat bekleme süresi sonunda elde edilen Nyquist eğrileri.....	70
Şekil 4.10.	Farklı derişimlerde ALMS içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 323 K'de 2 saat bekleme süresi sonunda elde edilen Nyquist eğrileri.....	71
Şekil 4.11.	1,0 M HCl ve farklı derişimlerde ALMS içeren ortamlarda elde edilen Arrhenius doğruları.....	72
Şekil 4.12.	Farklı sıcaklıklarda ALMS için elde edilen Langmiur adsorpsiyon izotermi.....	74
Şekil 4.13.	ALMS molekülü için hesaplanan adsorpsiyon serbest enerjisi değerlerinin sıcaklıkla değişimi.....	75
Şekil 4.14.	a. 1,0 M HCl içeren asidik ortamda 120 saat süreyle bekletilmiş yumuşak çelik elektrotların 500 kat ve 2000 kat büyütülmüş yüzey görüntüleri.....	78
Şekil 4.15.	ALMS içeren asidik ortamda 120 saat süreyle bekletilmiş yumuşak çelik elektrotların 500 kat ve 2000 kat büyütülmüş yüzey görüntüleri.....	79
Şekil 4.16.	1,0 M HCl ortamında 120 saat süreyle bekletilmiş yumuşak çelik elektrodun AFM görüntüleri.....	79
Şekil 4.17.	$1,0 \times 10^{-3}$ M ALMS + 1,0 M HCl ortamında 120 saat süreyle bekletilmiş yumuşak çelik elektrodun AFM görüntüleri.....	80

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Z	: İmpedans
Z'	: Gerçek İmpedans
Z''	: Sanal İmpedans
θ	: Faz Açısı
C_{dl}	: Çift Tabaka Kapasitansı
CPE	: Sabit Faz Elementi
n	: Sabit Faz Elementi Katsayısı
R_p	: Polarizasyon Direnci
$R_{p(inh)}$: İnhibitörlü Koşullarda Polarizasyon Direnci
R_{lpr}	: Lineer Polarizasyon Direnci
R_{ct}	: Yük Transfer Direnci
R_d	: Difüz Tabaka Direnci
R_s	: Çözelti Direnci
R_{por}	: Por Direnci
R_f	: Film Direnci
R_a	: Birikinti Direnci
K	: Adsorpsiyon Denge Sabiti
C_{inh}	: İnhibitör Derişimi
i_{kor}	: Korozyon Akım Yoğunluğu ($A.cm^{-2}$)
IE	: % İnhibisyon Etkinliği
β_c	: Katodik Tafel Sabiti
E_{kor}	: Korozyon Potansiyeli
EIS	: Elektrokimyasal İmpedans Spektrometresi
LPR	: Lineer Polarizasyon Direnci
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
ALMS	: Allantoin metoksi salisaldehit Schiff Bazı
DMSO	: Dimetil Sülfoksit
HCl	: Hidroklorik Asit
FTIR	: Fourier Transform İnfrared Spectroscopy
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
THF	: Tetrahidrofur
DMF	: Dimetil Formamid
E_a^*	: Aktivasyon Korozyon Enerjisi
K_{ads}	: Adsorpsiyon Denge Sabiti
ΔG_{ads}	: Adsorpsiyon Serbest Enerjisi
ΔS_{ads}	: Adsorpsiyon Entropisi
ΔH_{ads}	: Adsorpsiyon Isısı

1. GİRİŞ

Korozyon, metallerin çevreleri ile etkileşerek kimyasal ya da elektrokimyasal tepkimelerle tahrip olmasıdır. Fiziksel etkilerle aşınmalar, korozyon kavramı dışında tutulur. Ancak bazı hallerde elektrokimyasal tepkimeler fiziksel etkilerle birlikte yürür. Bu durumlar, erozyon korozyonu, sürtünme korozyonu gibi kavramlarla ifade edilir. Metalik olmayan malzemelerin tahribi de korozyon kavramı dışındadır. Günümüzde korozyon kavramı, sadece metallerin kimyasal ya da elektrokimyasal yollarla aşınmaları için kullanılmaktadır. Teknikte ekonomik bakımdan önemli olan demir, alüminyum gibi metaller aktiflik sırasına göre oksijen, su ve kükürtlü bileşikler gibi birçok maddelere ilgi gösterirler. Paslanma, demir ve demir esaslı malzemelerin korozyonunu ifade eden bir terimdir. Demir esaslı alaşımların korozyon ürünü, hidratize demir oksitler olmaları nedeniyle renkleri, bilinen pas renginde olduğundan halk arasında pas olarak bilinir. Demir ve alaşımları sanayi ve mühendislik uygulamalarında çok geniş kullanım alanına sahiptir. Bu tür endüstriyel malzemeler, agresif ortamlara maruz kaldığında kaygı verici sonuçlar ortaya çıkabilmektedir. Bu tür metalleri korumak için en etkin metotlardan biri de korozyon tepkimelerini engellemek amacıyla korozyon hızını azaltan inhibitör kullanımıdır. Korozyon oluşum tepkimelerini önleme çalışmalarında inhibitör uygulamalarının önemi çok büyüktür. İnhibitör, koroziv bir ortama az miktarda eklendiğinde korozyonu yavaşlatan veya durduran maddelere denir. Bazı inhibitörler, sadece metal yüzeyini örter, bazıları kapatıcı bir etkinin oluşmasına yardımcı olur, bazıları da koroziv bileşenlerin yüzeydeki etkinliğini azaltır. Bu etkinin biçimi, yüzey ve ortam koşullarına bağlıdır. Söz konusu koşullar çok değişken olduğundan, her koşulda kullanılacak inhibitörün türü de farklı olmaktadır. Organik inhibitörlerin, metalin korozyonunu, adsorpsiyon yoluyla engellediğine inanılmaktadır. Bir organik bileşimin inhibitör olarak etkinliği, temel olarak aşağıdaki denklemde görüldüğü gibi koroziv ara yüzeyde su molekülünün yerine geçerek metal yüzeyinde tutulma eğilimine bağlıdır.



Adsorplanma özelliği; organik bileşimin fonksiyonel yapısı, adsorplanabilme potansiyeli ve adsorpsiyonun gerçekleştiği gruplar üzerindeki elektron yoğunluğuna bağlıdır. Bunun yanında, bazı korozyon inhibitörleri de oldukça toksik özelliklere sahiptir. Bu tür değerlendirmeler yapıldığında inhibitör; ucuz olmalı, toksisitesi üzerindeki etkileri insan ve diğer canlı türleri için tehlikeye neden olmamalı, çevre dostu olmalı ve kolay temin edilebilmelidir.

Bu bileşiklerin adsorpsiyonu, inhibitör moleküllerinin elektronik yapısı, sterik etkiler, aromatiklik, donör atomlarının elektron yoğunluğu ve =NH, -N=N-, -CHO, R-OH, C=C, v.b işlevsel grupların varlığından etkilenmektedir. Organik moleküller, işlevsel grupları aracılığıyla metal yüzeyine adsorplanarak korozyon inhibitörü olarak davranırlar. İnhibitör etkinliğinde organik molekülün, molekül kütlesi ve molekül alanı, önemli rol oynamaktadır. Pek çok etkin inhibitörler, yapılarında π bağları olan organik bileşiklerdir. Aldehit ve ketonların karbonil grubu ile primer aminlerin iminleşme reaksiyonu Schiff Bazı sentezinde kullanılmaktadır. Schiff bazları türedikleri aminlerden daha güçlü inhibitör etkinliği gösterirler.

Araştırmanın Amacı

Son yıllarda, yeşil korozyon inhibitörleri (çevreyle dost korozyon inhibitörleri) olarak bilinen çevreye en az ya da çevreye zararlı olmayan maddeler ile çalışmalar arttırılmıştır. Bunlar, bazı aminoasitler [1], askorbikasit [2,3], süksinikasit [4,5], tryptamin [1], kafein[6] ve doğal maddelerin özütleridir [7,8]. 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 [9].

Bu çalışmada, Boraginaceae familyasından olan *Symphytum Officinale* (Karakafes otu) bitkisinden elde edilen ve çevre ile dost bir madde olan 1-(2,5-diokzoimidazolidin-4-il) üre (allantoin) grubu içeren Schiff bazı molekülünün asidik ortamda çeliğin korozyonu üzerine inhibitör etkisini incelemek amaçlanmıştır. Ayrıca, sıcaklığa ve derişime bağlı deneylerden kinetik ve termodinamik parametrelere geçilerek, söz konusu moleküllerin çelik yüzeyinde hangi adsorpsiyon

izotermine uyacak şekilde adsorplandıklarını belirlemek ve toksik özelliği olmayan pratiğe yönelik inhibitör madde bulmak amaçlanmıştır.

1.1 Korozyonun Tanımı

Korozyon, malzemelerin içinde buldukları ortamın etkisiyle, kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerinde değişimlerin meydana gelmesidir. Metallerin hemen hemen hepsi doğada bileşik halinde bulunurlar. Bu bileşiklerden; ilave malzeme, enerji, emek ve bilgi kullanmak suretiyle metal veya alaşım üretilir. Üretilen metal ve alaşımların ise tekrar kararlı durumları olan bileşik haline dönme eğilimleri yüksektir. Bu nedenle, metaller içinde buldukları ortamın elemanları ile reaksiyona girerek önce iyonik duruma, sonra da ortamdaki başka elementlerle birleşerek bileşik haline dönmeye çalışırlar. Böylece, kimyasal değişime veya bozunuma uğrarlar. Sonuçta, metallerin fiziksel, kimyasal, mekanik ve elektriksel özelliklerinde istenmeyen bazı değişiklikler meydana gelir ve bu değişiklikler bazı zararlara yol açar. Hem metal malzemelerin bozunma reaksiyonuna hem de bu reaksiyonun neden olduğu zarara korozyon adı verilir. Genel anlamda ise; ortamın kimyasal ve elektrokimyasal etkilerinden dolayı metalik malzemelerde meydana gelen hasara korozyon denir. Korozyon, esasında metalik malzemelerin içinde buldukları ortamla reaksiyona girmeleri sonucunda, dışarıdan enerji vermeye gerek olmadan, doğal olarak meydana gelir [10].

1.2 Korozyonun Meydana Gelişi

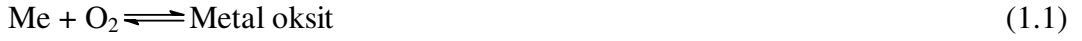
Korozyon birbiri ile elektriksel ve elektrolitik teması olan ve aralarında potansiyel farkı oluşan iki metalik bölge veya nokta arasında meydana gelir. Bu bölge veya noktalardan potansiyel bakımından daha asil olanın yüzeyinde katodik reaksiyon meydana gelir, daha aktif olan diğer bölge veya nokta ise çözünür. Potansiyel farkının oluşum nedenleri aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

- a) Metal veya alaşımın yapısal, kimyasal, mekanik veya ısıl farklılıklar gösteren bölgeleri arasında potansiyel farkı oluşabilir.
- b) Farklı iki metal veya alaşımın birbirine temas etmesi nedeniyle potansiyel farkı oluşabilir.

- c) Ortamın katodik olarak indirgenebilen bileşenlerinin, metalin değişik bölgelerinde farklı oranlarda bulunması potansiyel farkı oluşturabilir.

1.3 Demirin Korozyon Süreci

Metallerin oksijenle tepkime vermeleri sulu ortamlarda (sulu korozyon) ya da susuz ortamlarda (kuru korozyon ya da yüksek sıcaklık korozyonu) yürüyebilir. Kuru korozyon yüksek sıcaklıklarda metalin oksijenle birleşerek doğrudan oksit oluşturmasıdır. Bir metalin oksijenle verdiği tepkime basit olarak şöyledir:

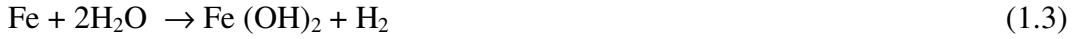


Bu tepkimenin sağa doğru ilerlemesi korozyon olayını, sola doğru ilerlemesi ise metallerin doğadan metalürjik olarak elde edilmelerini gösterir.

Ortamda su bulunduğu koşullardaki korozyonda tepkimeye su da katıldığı için korozyon ürünleri ilk aşamada hidroksitlerdir. Koşullara bağlı olarak zamanla oksitlere dönüşebilir.



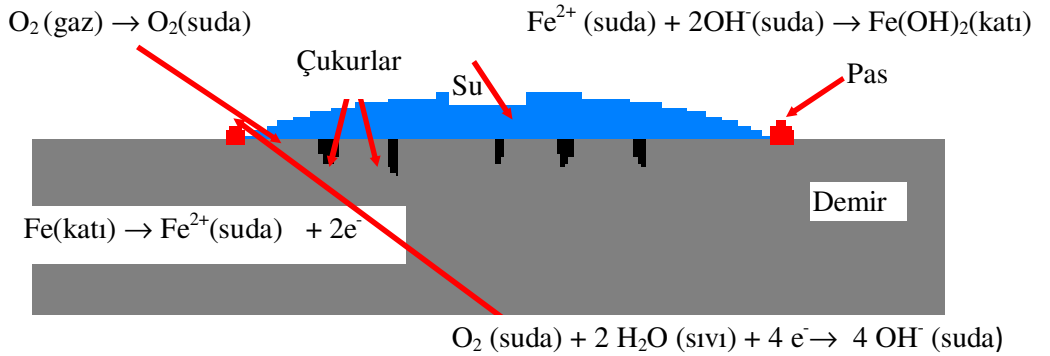
Aynı ortamda, sıcaklığın değişmesine bağlı olarak sulu ve kuru korozyonu birlikte görmek mümkündür. Örneğin demirin düşük sıcaklıklarda su buharı atmosferindeki korozyonu sulu korozyon iken;



Aynı metalin yüksek sıcaklıkta su buharındaki (kızgın buhar) korozyonu kuru korozyondur.



Demirin korozyonunda aşağıdaki elektrokimyasal tepkimeler meydana gelir;



Şekil 1.1 Demirin korozyonundaki elektrokimyasal tepkimeler

Metalin ve ortamın doğasına, sıcaklığına, zamana, oluşan ürünlerin kararlılıklarına vb. bağlı olarak, metallerin metalik karakterlerini yitirip doğal kararlı bileşiklerine dönüşmeleri yani korozyonları oldukça karmaşık bir olaydır [10].

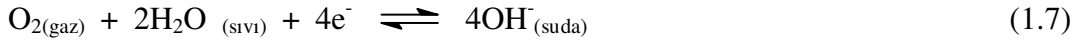
Anodik tepkime:



Oksijensiz ortamlarda katodik tepkime:



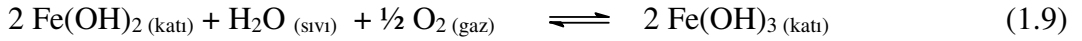
Oksijen içeren nötr veya hafif bazik ortamlarda katodik tepkime:



Tepkime sonucunda oluşan OH^{-} iyonları, Fe^{2+} iyonları ile demir(II) hidroksite dönüşür.



Demir(II) hidroksit,



tepkimesiyle demir(III) hidroksite (hidratlaşmış demir(III) oksit $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ pas olarak bilinir) dönüşür. Ancak uygulamada demirin korozyonu, bu şekilde basit değildir. Sulu çözeltilerde demirin, korozyonu sonucunda Fe^{2+} , HFeO_2^{-} , Fe^{3+} , FeOH^{+} , FeO_4^{-} çözünen iyonlarını ve FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ katı bileşiklerini verdiği bilinmektedir [11]. Hücre reaksiyonunun sol tarafında yer alan bileşenlerin enerjisi veya serbest enerjileri toplamı (ΔG_{sol}), sağ tarafındakilerin enerjisinden ($\Delta G_{sağ}$) fazla ise reaksiyon soldan sağa kendiliğinden gelişir ve sonuçta demir çözünerek, oksijen indirgenir. Bu olay, suyun yüksekte alçağa veya ısının sıcaktan soğuğa doğru doğal akışına benzer biçimde meydana gelir. Hücre reaksiyonunun iki tarafı arasındaki enerji farkı korozyon hücresinin enerjisini verir ve bu enerjinin değeri negatiftir. Bu durum, aşağıdaki formül yardımıyla gösterilebilir,

$$\Delta G_{kor} = \Delta G_{sağ} - \Delta G_{sol} (\Delta G_{sol} > \Delta G_{sağ})$$

$$\Delta G_{kor} = -n.F.E_{kor} \quad (1.10)$$

Bu bağıntıdaki (n) korozyon hücresinde alınıp verilen elektron sayısını gösterir. (F) ise Faraday sabitidir. Korozyon hücresine ait enerjinin veya hücre potansiyelinin bir kısmı anodik reaksiyonun, bir kısmı katodik reaksiyonun belirli bir hızla gelişmesi için, bir bölümü de sistemin direncini yenmek için harcanır. Sistemin direnci ne kadar yüksek ise harcanacak enerji de o kadar fazla olur ve toplam enerjiden anodik ve katodik reaksiyonlara harcanan pay da azalır, yani korozyon yavaşlar. Korozyon hızının bu şekilde azaltılması, uygulamada yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir [12].

1.4 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.

1.4.1 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.

1.4.2 Kimyasal Korozyon

Metal malzemelerin direkt olarak ortamla reaksiyona girmesi sonucu oluşur. Atmosferik koşullarda en önemli korozif maddeler O_2 , H_2S 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.

1.4.3 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.

1.4.4 Korozyona Uğrayan Yüzeyin Görünümüne Göre Korozyon Türleri

1.4.4.1 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 [13].

1.4.4.2 Çukurcuk Korozyonu

Çukurcuk korozyonu daha çok pasifleşebilen metallerde 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, kondenser borularında 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 [10].

1.4.4.3 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 alaşımında 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 (dezifikasyon) sonucunda, boşluklu korozyon ürünü ile çevrili bakır kalır ve pirince özgü sarı renk yerini kızıla bırakır [14].

1.4.4.4 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 [10,14].

1.4.4.5 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 dolayısıyla 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.

1.4.4.6 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, haddeleme yönünde uzamış tane sınırlarında meydana gelmektedir.

1.4.4.7 Galvanik Korozyon

Galvanik korozyon, elektrot potansiyelleri farklı iki metal veya alaşımın aynı elektrolitik ortamda bulunması sebebiyle ortaya çıkmaktadır. Ortamdaki malzemeden 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.

1.4.4.8 Kazımalı Korozyon

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

1.4.5 Mekanik Zorlamalı Korozyon Türleri

1.4.5.1 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.

1.4.5.2 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.

1.4.5.3 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 [10,11,13,14].

1.5 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 yürümesi 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 bağırsıklık koşullarında olduğu saptanırsa, korozyon tepkimesi termodinamik olarak olanaklı

değildir. Örneğin altın su içine daldırıldığında korozyona karşı bağıştır 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 [10].

1.6 Korozyonun Termodinamiği

Korozyon olayları, kimyasal olaylar olarak cereyan ettiğinden korozyonun olup olmayacağı termodinamik yoldan 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 [10].

1.6.1 Katodik Tepkimenin Termodinamiği

1.6.1.1 Hidrojen İyonlarının İndirgenmesiyle Hidrojen Gazı Çıkışı



bu elektrot yarı tepkimesini karşılayan potansiyel;

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} - \frac{RT}{2F} \ln P_{\text{H}_2} \quad (1.14)$$

Genel olarak H^+ iyonunun aktifliği pH terimi cinsinden verilebilir. Hidrojen elektrot için $E^0=0$ kabul edildiğinden yukarıdaki bağıntıyı,

$$E = -0,059pH - \frac{RT}{2F} \ln P_{H_2} \quad (1.15)$$

Şeklinde vermek olanaklıdır. 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.

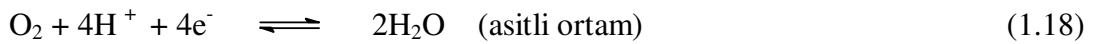
1.6.1.2 Hidrojen Peroksit Oluşturmak Üzere Oksijen İndirgenmesi



Bu tepkimeyi karşılayan elektrot potansiyeli;

$$E = 0,680 - 0,059pH - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H_2O_2}}{P_{O_2}} \quad (1.17)$$

1.6.1.3 Su Oluşturmak Üzere Oksijen İndirgenmesi



Bu tepkime sonucu elektrot yüzeyindeki potansiyel;

$$E = 1,23 - 0,059pH - \frac{RT}{4F} \ln P_{O_2} \quad (1.19)$$

Oksijen basıncının atmosfer basıncına eşit olduğu koşullarda potansiyelin pH ile değişimi 0.059 eğimli bir doğrudur. Oksijen indirgenmesi tepkimesine etkiyen değişik koşullar göz önüne alınarak hesaplanan potansiyel-pH ilişkileri M. Pourbaix tarafından diyagramlar halinde verilmiştir.

1.6.1.4 Nötral ve Alkali Çözeltilerde Oksijen İndirgenmesi



Bu tepkimeyi karşılayan elektrot potansiyeli ise;

$$E = E^0 - \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_{OH^-}}{P_{O_2}} \quad (1.21)$$

1.6.1.5 Ortamda Bulunan Daha Soy Bir Metal İyonunun İndirgenmesi de Mümkündür

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,



$$E = 0,79 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Hg^{2+}} \quad (1.23)$$

Potansiyel pH'a bağımlı değildir, Hg^{2+} iyonlarının aktifliğine bağımlı olarak değişmektedir. Benzer depolarizatör etkileri Mn, Pb gibi metallerin oksitleri de gösterebilir.

1.6.1.6 Çözelti İçinde Bulunan Yüksek Değerlikli Bir İyon Daha Düşük Değerliğe İndirgenebilir



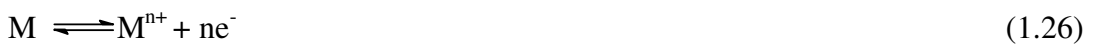
Bu tepkimenin yürüdüğü potansiyel aşağıdaki gibidir;

$$E = 0,77 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} \quad (1.25)$$

Bu koşullarda pH'a bağımlılık yoktur [10].

1.6.2 Anodik Tepkimenin Termodinamiği

Anodik tepkime metalin yükseltgenmesidir,



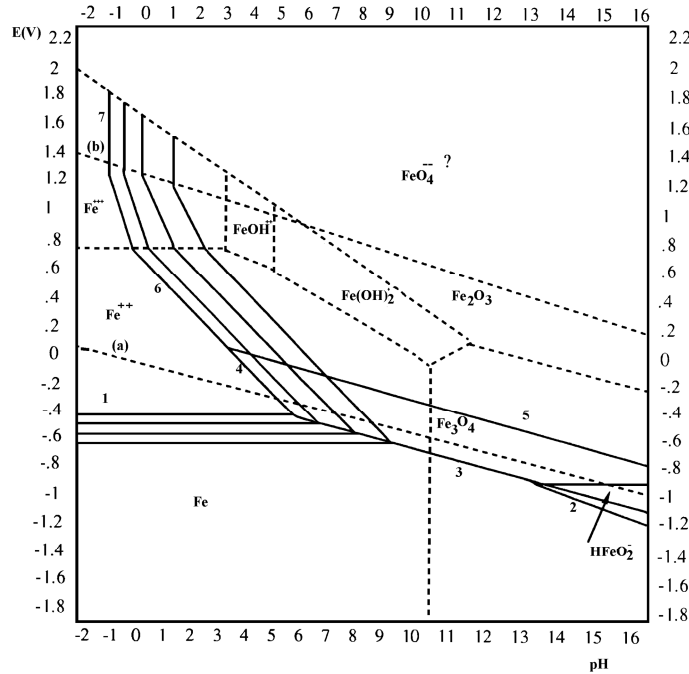
Bu çözünme denklemine göre;

$$E_{ter} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} \quad (1.27)$$

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.

1.7 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 M. 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 [15]. Şekil 1.2’de demir-su sisteminin denge diyagramı verilmiştir. Daha önce belirtildiği gibi demirin sulu ortamdaki korozyonu sonucunda oluşabilecek katı (anhidrit) bileşikler 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,

$$\sum \gamma_i \mu_i = 0 \quad (1.28)$$

bağıntısı yardımıyla, denge potansiyelinin pH ve çözünen bileşiğin konsantrasyonuna bağlılığını veren bağıntılar elde edilir. Bu bağıntılardan faydalanarak Pourbaix diyagramları hazırlanır [10].

Demirin potansiyel-pH diyagramı Şekil 1.2’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 [13]. 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.

1.8 Korozyon Hızı Ölçme Yöntemleri

1.8.1 Elektrokimyasal Yöntemler

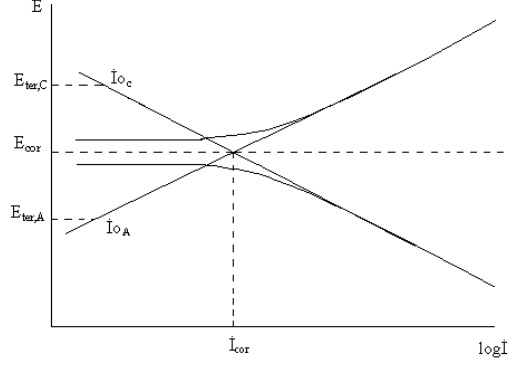
Elektrokimyasal yoldan korozyon hızının belirlenmesi, korozyona uğrayan metal üzerindeki anot ve katot yüzeyleri arasındaki akımın ölçülmesidir. Dolaylı yoldan korozyon hızı ölçülmesinin özü akım-potansiyel ölçmesidir. Akım ya da potansiyelden biri denetimli olarak uygulanarak diğerinin değişimi kaydedilir. Akımın denetimli uygulanması halinde potansiyel değişimi ölçülür ve yöntem genel olarak "Kronopotansiyometrik yöntem" ya da "İntensiyostatik yöntem" olarak adlandırılır. Akımın değişik hızlarla sürekli değiştirilmesi ve buna karşılık değişen potansiyel değerlerinin sürekli kaydedilmesi de olanaklıdır. Bu durumda yöntemin adı "İntensiyodinamik yöntem"dir (Potansiyostatik yöntem; $E = K, i=f(t)$). Potansiyelin denetlenerek akım değişiminin ölçülmesi ise "Kronoamperometrik yöntem" dir. Bu yöntemin uygulanmasında da uygulanan sabit potansiyel değerlerine karşı kararlı akım değerleri ölçülür. Potansiyelin belirli hızlarda değiştirilerek bunu karşılayan akım şiddetinin ölçülmesinde "Potansiyodinamik yöntem"dir. ($E = K.t, i = f(t)$) Akım-potansiyel eğrisi elde edilirken çalışılacak potansiyel aralığı, korozyon hızının belirleneceği yönetime göre seçilir. Bu amaca yönelik başlıca iki elektrokimyasal yöntem bilinmektedir.

1.8.1.1 Tafel Eğrilerinin Korozyon Potansiyeline Ekstrapolasyonu Yöntemi

Korozyon potansiyelinden başlayarak anodik ve/veya da katodik yönde çizilen yarı-logaritmik akım-potansiyel eğrileri Tafel eğrileri olarak bilinir ve Tafel eğrilerinin çizgisel kısımları geriye doğru ekstrapole edildiğinde korozyon potansiyelinde kesişirler. Kuramsal olarak, korozyon potansiyelinde kesiştikleri noktanın belirlendiği akım korozyon akımıdır.

Tafel eğrilerinin ekstrapole edilecek doğrusal kısmı çok önemlidir ve bu bölgenin güvenli olması için, korozyon potansiyelinden en az 40- 50 mV sonra başlaması ve akımın en az 10 kat artmasına kadar sürmelidir (Şekil 1.3). Akımın 10 kat artmasını sağlayacak potansiyel aralığı eğrinin doğruluğu içindir. Korozyon potansiyeli

dolayındaki potansiyel aralığı ise; anodik eğrideki katodik akımın ya da katodik eğrideki anodik akımın katkısını en aza indirmek içindir.



Şekil 1.3 Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu

Tafel eğrilerinin ekstrapolasyonu yöntemi, aktivasyon denetimli tepkimeler için geçerlidir. Difüzyon denetimli tepkimelerde, korozyon akımı katodik sınır akımı büyüklüğündedir. Metalin pasif olduğu koşullarda ise korozyon akımı pasiflik akımına eşittir. Sözü edilen son iki durumda korozyon hızının ölçülmesi için, sırasıyla katodik sınır akımının ya da pasiflik akımının ölçülmesi yeterlidir

1.8.1.2 Polarizasyon Direnci Yöntemi

Elektrokimyasal yöntemlerle korozyon hızının belirlenmesi için Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemi, laboratuvar koşullarında kolayca uygulanabildiği halde uygulamada bazı zorlukları vardır. Akım-potansiyel eğrilerinin çizimi için gerekli düzen kurulsun bile, eğrilerin çizimi sırasında büyük akım geçeceğinden işletme koşullarında doğrudan uygulanması sakıncalıdır. Oysa Stern ve Geary'e göre akım-potansiyel eğrilerinin korozyon potansiyeli dolaylı çizgiseldir. Çizgisel olan $\pm 7\text{mV}$ 'luk aralığın eğimi ile korozyon akımı arasında aşağıdaki bağıntı vardır:

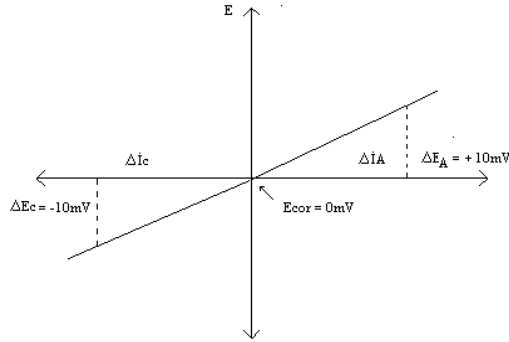
$$\frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{1}{i_{kor}} \left[\frac{(b_a \cdot b_c)}{2,303(b_a + b_c)} \right] \quad (1.29)$$

$$B = \left[\frac{(b_a \cdot b_c)}{2,303(b_a + b_c)} \right] \quad (1.30)$$

$$R_p = \frac{1}{i_{kor}} B \quad (1.31)$$

$$i_{kor} = B.R_p^{-1} \quad (1.32)$$

Bu bağıntıda, R_p , Polarizasyon direnci, B ise anodik (b_a) ve katodik (b_c) Tafel eğimlerine bağlı bir sabittir. $\Delta E/\Delta i$ = akım-potansiyel eğrisinin eğimidir ve "polarizasyon direnci: R_p olarak adlandırılır (x eksen = i , y eksen = E). Δi ya da ΔE farkı, sırasıyla korozyon potansiyelinden itibaren uygulanan akım ve potansiyeldir. Polarizasyon direncini belirlemek üzere çizilen bir eğri örnek olarak Şekil 1.4'de gösterilmiştir. Polarizasyon direnci yöntemiyle korozyon hızı belirlenmesi çok kolay ve hızlı bir yöntemdir. Deney elektrotu ile karşılaştırma elektrotu arasında ilk ölçülen potansiyel korozyon potansiyelidir.

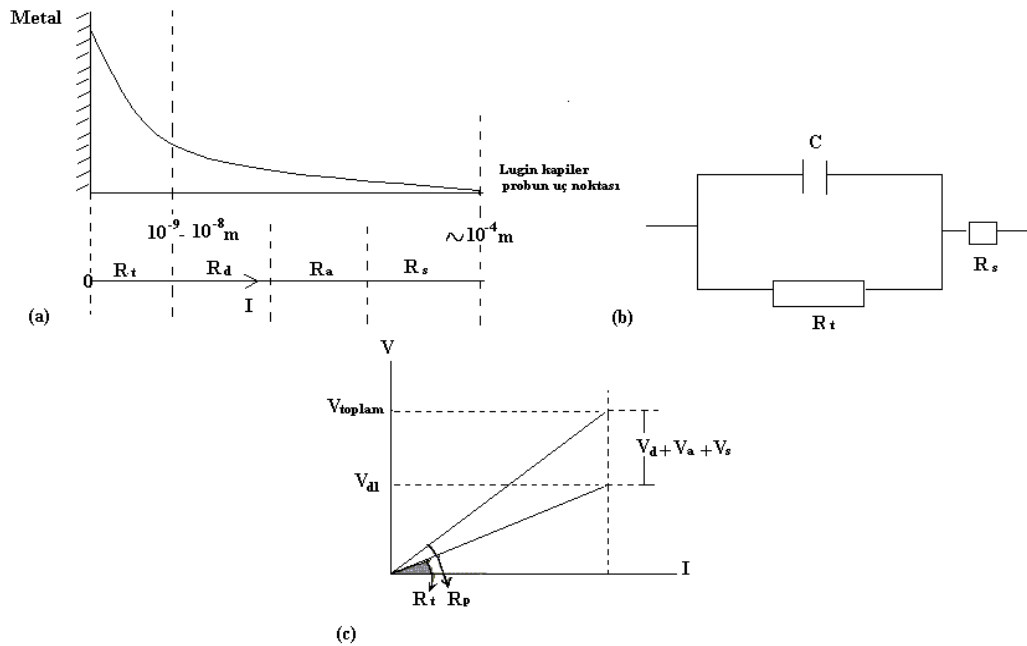


Şekil 1.4 Polarizasyon direncini belirlemek için çizilen bir akım-potansiyel eğrisi

Bir üreteçten değişken bir direnç yardımıyla, deney elektrotu ile karşı elektrot arasında belirli akımlar uygulanır ve her akım uygulamasından sonra potansiyelin korozyon potansiyelinden sapan miktarı kaydedilir. Korozyon potansiyeli, sıfır noktası kabul edilerek 2 ya da 3 nokta daha belirlenirse (yaklaşık 10 mV aralığında) hepsinden geçen ortalama bir doğru çizilerek eğimi hesaplanır. Aynı işlem hem anodik hem de katodik yönde uygulanır. Hesaplanan polarizasyon direnci, çizilen eğrinin eğimidir. Bu nedenle iki yönde de aynı potansiyel aralığında çalışma zorunluluğu yoktur [10].

1.8.1.3 Alternatif Akım (A.C.) İmpedansı Yöntemi

Korozyon hızı belirleme yöntemlerinden birisi de elektrotun yüzey yapısını bozmayan elektrokimyasal bir teknik olan alternatif akım (AC) impedans tekniğidir. Yüksek dirençli ortamlarda da ölçme yapılabilmesi, diğer yöntemlere göre bir üstünlük sağlamaktadır. Yöntemin özü, metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan çift tabakanın uygulanan alternatif akım impedansının ölçülmesine dayanmaktadır. Elektrot yüzeyine değişik frekans aralığında küçük genlikli, düşük frekanslı alternatif akım belli sürelerde uygulanmaktadır. AC impedans tekniği ile ölçülen polarizasyon direnci (R_p) toplam dirence eşittir. Polarizasyon direnci; yük transfer direncine ($R_t = R_f$ faradik direnç) ek olarak çift tabakanın kapasitif direnç (R_c), difüz tabaka boyunca oluşabilecek indüktif direnç (R_d) ve dışa doğru birikintilerin oluşturduğu direnç (R_a) v.b. dirençleri içermektedir [16,17].



Şekil 1.5 (a) Metal/Lugin kapiler arasındaki dirençler, (b) metal/çözelti ara yüzeyi için eşdeğer devre, (c) R_p ve R_t 'nin karşılaştırılması ($R_p = R_t (R_f + R_d + R_a + R_s)$) (R_s : çözelti direnci)

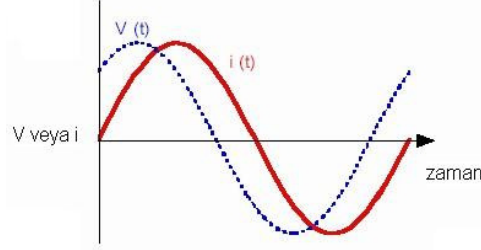
AC yöntemiyle değişik ortamlarda elde edilen kompleks diyagramlar incelendiğinde genel olarak yarım daireden sapan koniklerin elde edildiği görülür. Sapma daha çok düşey eksen boyunca gösterilen kompleks impedans üzerinde yoğunlaşmaktadır. Yapay elektronik bir eşdeğer devre yardımıyla elde edilen kompleks diyagramlar

teoriden beklenen yarım daire biçimine tam uymakta, alüminyum ile elde edilen diyagramlar ise yarım daireye çok yaklaşmaktadır. Yapay hücrelerde gerçek kondansatörler kullanılmakta, alüminyum yüzeyinde oluşan ince oksit filmi de gerçek bir kondansatöre yakın özellik göstermektedir. Alüminyum yüzeyindeki ince oksit filmi dışında kalan poröz oksit ve difüz tabakanın toplam kapasiteye katkısı önemsiz kalmaktadır. Oysa herhangi bir basit sistemde, örneğin Fe/çözelti sisteminde difüz tabakanın etkisi önemli olmakta ve metal/çözelti ara yüzeyinin temsil ettiği kondansatör gerçek bir kondansatörden farklı davranmaktadır.

Gerçek bir kondansatörün plakalarında yükler elektron hareketleri ile denetlenirken metal/çözelti ara yüzeyinde; metal tarafını elektronlar çözelti tarafını ise iyonlar denetlemektedir. Elektron ve iyonların büyüklük ve hareketlilik bakımından farklılıkları, teoriden beklenen değerlerin sapmasına neden olmaktadır. AC impedansı yönteminde küçük alternatif akım frekanslarında gözlenen indüktif lupların oluşması da aynı nedenlere dayanıyor olmalıdır [16].

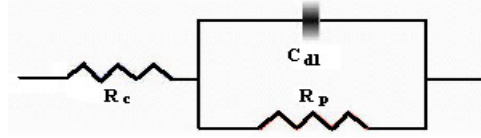
Nyquist diyagramlarında düşük ve yüksek frekanslardaki reel impedans farkı R_t , çift tabakanın yapısına göre; iyonik kısımda metal yüzeyine adsorbe olan iyonlar ile metal yüzeyinden çözeltiliye doğru en az $10^{-9} - 10^{-8}$ m uzakta bir OHP (dış Helmholtz tabakası) tasarlanabilir. Lugin kapilerinin metal yüzeyinden en fazla 10^{-4} m uzakta olduğu varsayıldığında, Lugin kapileri ve OHP arasında önemli bir mesafe vardır (OHP'nin kalınlığından $10^4 - 10^5$ kat daha fazla uzağında). Difüz tabakada adsorplanmış türler (herhangi bir molekül ya da iyon varlığı) ve çözelti bölgesine karşılık gelen her bir katkı, ölçülen dirençte hesaba katılmak zorundadır (Şekil 1.5.a). Bu görüşe göre, direnç, metal/OHP arasında R_t 'ye eşit olmak zorundadır. Diğer bütün dirençler akım üzerinde basit (küçük) dirençler olarak düşünülmelidir. Öyleyse ölçülen R_p - R_t ilişkisi Şekil 1.5.c'de verildiği gibidir, burada akıma karşılık gelen toplam potansiyel düşmesi, V_{toplam} ve difüz tabakadaki potansiyel düşmesi, V_{dl} 'dir. Nyquist diyagramlarında düşük ve yüksek frekanslardaki reel impedans farkı, R_p olarak değerlendirilmektedir ve R_p bütün dirençlerin toplamı olarak alınmaktadır [18].

Şekil 1.6’da, AC impedans spektroskopisi ölçümlerinde, alternatif akımın bir sinüzoidal dalgası görülmektedir.



Şekil 1.6 Sinüzoidal dalga (sinüs dalgası)

AC impedans yönteminin uygulanmasında, çift tabaka kapasitesi ve metal yüzeyi ile çözeltinin iç kısmı arasındaki dirençlerden oluşan bir “Elektronik eşdeğer devre” tasarlanarak polarizasyon direnci belirlenir (Şekil 1.7). Bu şekil, bir korozyon sisteminde metal/elektrolit ara yüzeyinde oluşan çift tabakayı temsil etmektedir. Çift tabaka kapasitesi C olan bir kondansatöre eşdeğer kabul edilmektedir. İmpedans spektroskopinin temelini oluşturmaktadır.



Şekil 1.7 Eşdeğer devre modeli

R_c : elektrolit direnci, R_p : polarizasyon direnci, C_{dl} : çift tabakanın kapasite eşdeğeri (kapasitans) dir.

Bu devrenin impedansı:

$$Z = Z_r + iZ_i = R_c + \frac{R_p}{1 + i\omega R_p C_{dl}} \quad (1.33)$$

Burada;

$$\omega = 2\pi f, \quad i = \sqrt{-1} \quad (1.34)$$

Yukarıdaki eşitliğin son teriminin pay ve paydası $1 - i\omega R_p C_{dl}$ ile çarpımı;

$$Z = R_c + \frac{R_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C_{dl}^2} - \frac{i\omega R_p^2 C_{dl}}{1 + \omega^2 R_p^2 C_{dl}^2} \quad (1.35)$$

Z_r ve Z_i 'nin aşağıdaki eşitliklere eşit olduğu kolayca görülür:

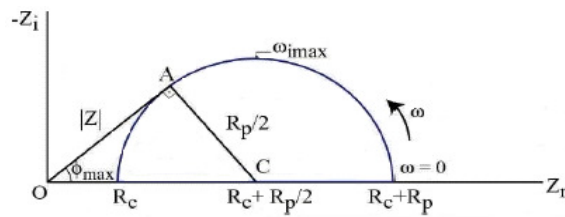
$$Z_r = R_c + \frac{R_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C_{dl}^2} \quad (1.36)$$

$$Z_i = -\frac{\omega^2 R_p^2 C_{dl}}{1 + \omega^2 R_p^2 C_{dl}^2} \quad (1.37)$$

$$\left[Z_r - \left[R_c + \frac{R_p}{2} \right] \right]^2 + Z_i^2 = \left(\frac{R_p}{2} \right)^2 \quad (1.38)$$

Son eşitlik merkezi $(R_c + R_p/2, 0)$ ve yarıçapı $R_p/2$ olan bir çember denklemdir. Bu eşitliğin grafiği Z_r yatay eksen ve Z_i dikey eksen üzerinde gösterilerek bir grafik çizilirse Şekil 1.7'de verilen Nyquist diyagramı elde edilir. Şekil 1.7'de görüldüğü gibi Nyquist diyagramları, iki bölümden oluşmaktadır. Yüksek frekans bölgesinde diyagram yarı daireseldir. $1/2R_p$, $Z_{i\max}$ 'a eşittir [16,19].

Frekans sıfıra yaklaştıkça Z_r 'nin $R_c + R_p$ 'ye eşit olduğu, frekans sonsuza yaklaştıkça Z_i 'nin R_c 'ye eşit olduğu kolayca görülür. Polarizasyon direnci belirlendikten sonra Stern ve Geary eşitliği yardımıyla korozyon hızı, i_{cor} belirlenir. Nyquist diyagramında büyük çaplı yarı daireler, polarizasyon direncinin sayısal olarak dairenin çapına eşit olduğunu gösterir. Bu durumda, korozyon hızı küçük olmaktadır. Korozyon arttıkça, yük transfer direnci değerleri azalır, dolayısıyla, Nyquist diyagramlarında yarı dairelerin çapı azalır.



Şekil 1.8 Şekil 1.7'de verilen elektrik devresinin impedansının Nyquist diyagramı

$$\omega_{imax} = \sqrt{\frac{1}{R_p C_{dl}}}, \quad \phi = \arctan\left(\frac{Z_i}{Z_r}\right), \quad \sin \phi_{max} = \frac{R_p/2}{R_c + R_p/2} \text{ dur.} \quad (1.39)$$

AC impedans tekniği uygulanması kolay olduğundan, kullanımı son yıllarda artmaktadır [16,20]. AC impedans spektroskopisi, laboratuvar koşullarında yaygın bir

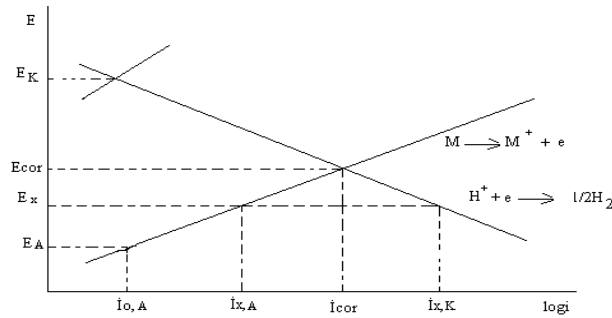
şekilde, korozyon hızının belirlenmesi yanında, kaplama ve korozyon inhibitörlerinin etkilerinin incelenmesinde [21,22] sıkça kullanılan bir tekniktir.

1.9 Korozyonu Önleme Yöntemleri

1.9.1 Aktif Koruma

1.9.1.1 Katodik Koruma

Katodik koruma, metalin potansiyelini katodik yönde değiştirerek çözünmesini önleyen bir uygulamadır. Durumu kısa olarak özetleyebilmek için Şekil 1.9'da verilen Evans diyagramını ele alalım. Şekilde gösterilen diyagrama göre korozyona uğrayan M metali $M \rightleftharpoons M^+ + e^-$ tepkimesine göre çözünürken, katotta H^+ iyonlarının indirgenmesi varsayılmıştır. E_K , katodik tepkimenin, E_A 'da anodik tepkimenin denge potansiyelidir. E_{kor} , korozyon potansiyeli olup, bu potansiyelde metalin korozyon hızı i_{kor} dur. Korozyon potansiyeli olarak tanımlanan ve sistemin karma potansiyelini temsil eden E_{kor} değeri bir dış etki ile aşağı doğru çekilirse, metalin çözünme hızı da küçülür. Örneğin E_{kor} değeri E_x 'e getirildiğinde, metalin çözünme hızı da $i_{x,A}$ olup, bu potansiyelde katodik tepkime hızı $i_{x,K}$ büyüklüğündedir. $i_{x,A}$ ve $i_{x,K}$ arasındaki fark bir dış kaynaktan sağlanır. Metallerin korozyona karşı katodik olarak korunmalarını sağlamak üzere uygulanan “katodik koruma potansiyeli” iki yoldan sağlanır.



Şekil 1.9 Korozyon sistemini gösteren Evans diyagramı

- Bir dış enerji kaynağından potansiyel uygulayarak katodik koruma: Bu amaçla bir elektroliz devresi kurulur. Devrede korunacak metal katot olacak şekilde bağlantı

yapılır. Anot olarak dayanıklı bir metal ya da alaşım seçilir. Değişken bir direnç aracılığı ile belirli bir miktar akım uygulayarak potansiyelin koruma potansiyeline gelmesi ve potansiyelin orada kalması sağlanır.

- Kurban anot ile katodik koruma: Korunacak metalden daha aktif olan bir başka metal ya da alaşım, korunacak metale bağlanır. Aktif metal, çiftin anodu olacağından korunacak metal katot olur ve korozyona karşı korunmuş olur.

1.9.1.2 Anodik Koruma

Anodik koruma, metalin potansiyelini korozyon potansiyeline göre daha anodik değerlerde tutarak korozyon hızının azaltılması yöntemidir. Bu yöntemin uygulanabilmesi metalin pasifleşmesi ile bağlantılıdır. Pasiflik bölgesinde uygulanan potansiyel, metalin daha fazla aşınmasını önler. Metal başlangıçta bir miktar çözünerek yüzeyini kapatır ve pasif bir tabaka oluşturur. Uygulanan anodik pasif potansiyelde, oluşan pasif tabakanın sürekliliği sağlanır. Bu yöntemle çalışılırken koşulların çok iyi araştırılması gerekmektedir. Yapılacak bir hata korozyonu daha da hızlandırabilir [10].

1.9.2 Pasif Koruma

Anodik yükseltgenme sonucu metal yüzeyine kazandırılan özellikten dolayı, pasiflik en önemli elektrokimyasal olaylardan biridir. İyon haline gelen metal yüzeyden uzaklaşıp çözelti içine karışmak yerine, daha yüzeyde iken oksijenle birleşerek yüzeyde çökerse, metal ile ortam arasındaki bağlantıyı keseceğinden korozyonun daha fazla sürmesini önler ve bu olaya "pasiflik" denir. Metal oksitler halinde, yüzeyde oluşan film tabakası çeşitli kalınlıklarda ve çeşitli porozitelerde olabilir. Poröz yapılı oksitlerin koruyuculuğu çok olmadığından, yüzeyinde poröz oksit oluşan metal pasifleşmiş sayılmaz. Porozitesi en az olan koruyucu ve oldukça kalın (görülebilir) oksit tabakaları ya da metal yüzeyinde oksijen adsorpsiyonundan ibaret olan çok ince oksit tabakaları metale büyük korozyon direnci kazandırır.

Pasifleşen her metal için, pasiflik her zaman kararlı olmaz. Bu nedenle pasifliği "kararlı" ya da "kararlı olmayan" pasiflik diye düşünmek gerekir. Örneğin

alüminyumun pasifliğini sağlayan $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ (hidrogillet) kimyasal maddelerde kolay çözülmez ve anodik ya da katodik akım uygulamasıyla indirgenemez. Bu nedenle kararlı bir oksittir. Yüzeyi son derece sıkı kapatılarak korozyonu önler ve alüminyumun pasifliği kararlı bir pasifliktir. Bunun yanında, kimyasal maddelerden ve uygulanan dış akımdan kolayca etkilenen oksitlerin oluşturduğu pasiflik hiçbir zaman kararlı olmaz. Demirin derişik HNO_3 'de pasifleşmesi ve seyreltik HNO_3 'de pasifliğin kolayca bozulması buna örnek olabilir.

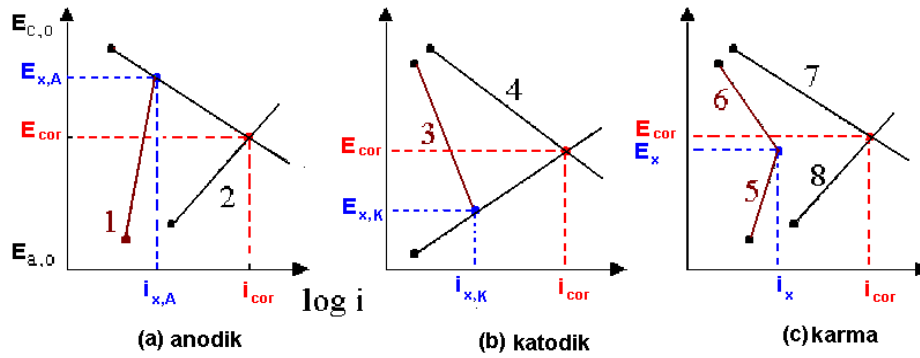
1.9.2.1 Organik ve İnorganik Kaplama

Metalin yüzeyini kaplayarak korozif ortamla bağlantısını kesmek, korozyondan koruma uygulamalarının en yaygın olanlarından biridir. Kaplamalar organik boyalarla veya metalik boyalarla yapılabilir. Kaplamanın iyi yapılabilmesi için kaplama yapılacak metalin yüzeyinin temiz ve kuru olması gerekmektedir. Kaplama iyi yapılmazsa, yani yüzeyde kaplanmamış metal kısımlar bulunursa kaplanmamış yüzeylerde korozyon daha hızlanır ve kaplanmamış halinden daha hızlı korozyon devam eder. Kaplama yapılacak metale uygun bir kaplama maddesi seçilmesi gerekir. Organik kaplamalar metal yüzeyinin kapatılmasında en çok uygulanan kaplamadır. Organik kaplamalar çeşitli boyalar, laklar, polimer maddeler kullanılarak yapılabilir. Organik boyalardan başka metalin yüzeyini kaplamada polivinilklorür (PVC), politetrafloretillen (teflon), epoksi reçineler, polistrenbutadien gibi termoplastik, termoset ve plastikler kullanılmaktadır.

Metalik kaplamalarda, kaplama metali, kaplanacak malzemeden daha soy ise bu tür kaplama katodik kaplamadır. Kaplamanın çok sıkı olması ve yüzeyinin iyi kapanması gerekir. Çelik üzerine elektrolitik Ni kaplama katodik kaplamalar için çok iyi bir örnektir. Kaplama metali kaplanacak malzemeden daha az soy ise kaplama anodik kaplamadır. Kaplama metali kurban anot gibi etkir. Bu tür kaplamalarda yüzeyin kapatıcı olması şart değildir. İnorganik metalik olmayan kaplamalarda yüzey camsı maddelerle kaplanabilir veya yüzey uygun bir oksitle kaplanarak korozyona karşı bir koruma sağlanabilir.

1.9.3 İnhibitörlerle Koruma

Korozif bir ortama az miktarda eklendiğinde korozyonu yavaşlatan veya durduran maddelere inhibitör denir. Etkileri anodik ve / veya katodik tepkimeleri yavaşlatarak korozyon hızını azaltma şeklindedir. İnhibitörler, etkiledikleri elektrokimyasal tepkime türüne göre Evans tarafından üç gruba ayrılmıştır.



Şekil 1.10 Evans diyagramlarında korozyon inhibitörlerinin etkilerinin gösterimi

Toplam korozyon tepkimesinin anodik dalını yavaşlatan inhibitörler “anodik inhibitörler”, katodik dalını yavaşlatanlar “katodik inhibitörler”, her iki dalı birlikte yavaşlatanlar ise “karma inhibitörler” olarak adlandırılmıştır. Bir inhibitör sadece anodik tepkimeyi önlüyorsa ya anot yüzeyine adsorplanan pozitif yüklü iyonlar nedeni ile metal iyonlarının çözeltiye geçişi zorlaşmakta ya da elektrotun pasifleşmesi sonucu korozyon tepkimesinin süreceği aktif alan azalmaktadır.

Anodik inhibitörlerin tersine katodik inhibitörler metal yüzeyini kısmen pasifleştirme gibi bir özelliğe sahip değildirler. Katodik inhibitörler, oksijen iyonlaşması, oksijenin katoda difüzyonu ve hidrojen iyonlarının indirgenmesi gibi katodik tepkimelerin basamaklarının ilerleme hızını yavaşlatarak korozyon hızını azaltırlar. Bu olaylar ise metal yüzeyinde bölgesel korozyon oluşturmazlar. Karma inhibitörlerin etkilerini, ölçülen potansiyele göre tahmin etmek zordur. İnhibitörün ortamda bulunmadığı (i_1) ve ortamda bulunduğu (i_2) koşullarda saptanan korozyon akımları arasındaki farktan etkinlikleri saptanır. Çoğu zaman korozyon potansiyelleri fazla değişmez. Sistemin özelliklerine göre, anodik ya da katodik inhibitörlerin de karma inhibitör gibi

davranması olanaklıdır. İnhibitörler ayrıca organik inhibitörler ve inorganik inhibitörler olarak da adlandırılabilir ama bu sınıflandırma keyfidir. İnorganik ve organik inhibitörlerin etki mekanizmaları birbirinden oldukça farklıdır. İnorganik inhibitörler çoğunlukla nötr elektrolitler içinde kullanılır ve anodik tepkime üzerine etki ederek metalin pasifleşmesini sağlarlar. Organik inhibitörler çoğunlukla asit elektrolitler içinde kullanılır. Metal yüzeyinde oluşturdukları adsorpsiyon tabakası fazla kararlı olmaz ve etki mekanizmaları moleküler yapıları nedeniyle çok farklıdır. Genel olarak anodik inhibitörler anyonlardır. Anyonlar, anot bölgelerine doğru göç ederler, çoğu kez oksijenin de etkisiyle metali pasifleştirirler. Anodik inhibitörler genelde; ortofosfat, silikat, nitrit ve kromat gibi birçok inorganik inhibitörlerdir ve organik benzoat türü maddelerdir. Yükseltgeyici olmayan inhibitörler ancak çözülmüş oksijenin katkısıyla etkin olurlar. Anodik inhibitörler çok etkin ve geniş çapta kullanılmakta iseler de, istenmeyen bazı özelliklere sahiptirler. İnhibitör miktarı yeterli olmadığı ya da giderek azaldığı zaman tüm anot yüzeyinin örtülemediği durumla karşılaşılır. Bunun sonucu olarak küçük anot ve büyük katot çifti durumu ortaya çıkar. Bu durum çok tehlikelidir ve çukurcuk korozyonu gözlenir. Bu nedenle anodik inhibitörlere çoğu kez “tehlikeli” inhibitörler denir. Benzoat bu tehlikenin dışındadır, çünkü miktarı yeterli olmadığı zaman genel korozyon olur.

Bir inhibitör sadece anodik tepkimeyi önlüyorsa ya anot yüzeyine adsorplanan pozitif yüklü iyonlar nedeniyle metal iyonlarının çözültüye geçiş hızı azalmakta ya da metalin pasifleşmesi sonucu korozyon hızı azalmaktadır. Nötr ortamlarda çoğunlukla karşılaşılan ve oldukça etkin olan pasifleşme halinde aktif yüzeyin azalması nedeniyle genel korozyon azalır. Anodik inhibitörler korozyon potansiyelini pozitif değerlere kaydırarak metal yüzeyini pasifleştirdikleri için bu inhibitörlere “pasifleştirici inhibitörler” denilebilir. Anodik inhibitörler katodik inhibitörlerden daha etkindir. Bununla birlikte anodik inhibitörler ortama az miktarda ilave edildiklerinde korozyon hızını artırarak tehlikeli olabilirler. Bu nedenle anodik inhibitörler yeterince güvenilir değildir.

Asitli ortamlarda hidrojen indirgenmesi, nötr ya da yaklaşık nötr ortamlarda oksijen indirgenmesi gibi katodik tepkime üzerine etkiyerek korozyon hızını yavaşlatan inhibitörlere katodik inhibitörler denir. Genel olarak bu inhibitörler katyonlardır. Katot bölgelerine göç ederler, kimyasal ya da elektrokimyasal olarak çökelirler ve yüzeyi yalıtırlar. Bir örnek olarak asitli çözeltide demirin çözünmesini engelleyen As^{3+} ve Sb^{3+} iyonları verilebilir.

Ortama eklendiğinde katodik reaksiyonun gidişini değiştiren inhibitörler etkilerini aşağıdaki yollarla gösterebilirler.

- Katodik reaksiyon ürünleri metal yüzeyini kapatarak korozyon hızını küçültebilir.
- Metal yüzeyine adsorplanan inhibitörün oluşturduğu ince film tabakası depolarizatörün metal yüzeyine girişini önleyebilir.
- Eklenen madde depolarizatör ile kimyasal bağ oluşturarak, depolarizatörü etkisiz hale getirebilir.

Çoğu ortamlarda başlıca depolarizatör olan oksijenin katodik reaksiyon ürünü OH^- iyonlarıdır:



Katodik reaksiyonla oluşan OH^- iyonları metal yüzeyinde metal hidroksitler olarak çöker. Kapatılan yüzeyde katodik reaksiyon daha büyük aşırı gerilim gerektirdiğinden geriler.

Katodik inhibitörler katodik tepkimelerin ilerleme hızlarını yavaşlatarak korozyon hızını azaltır ve korozyon potansiyelini negatif değerlere kaydırır. Katodik inhibitörlerin korozyon hızını yavaşlatması iki türlü olabilir:

- Metal yüzeyinde katot tepkimesinin sürdüğü alan küçüldüğü için hız azalır.
- Katodik tepkime basamaklarından biri yavaşlatılarak korozyon hızı azaltılır.

Katodik inhibitörler bölgesel korozyona neden olamadığı için güvenli inhibitörlerdir. Çözelti içinde yeter miktarda bulunmasalar bile bir tehlike söz konusu değildir. Etkinliği daha az olmakla birlikte pratikte çok kullanılmaktadır.

Karma inhibitörler hem anodik hem de katodik tepkimeler üzerine etkirler. Karma inhibitörler korozyon potansiyelini fazla değiştirmez. Korozyon akımını küçültürler. Çeşitli inhibitörlerin etkinliği oksijen ya da kalsiyum iyonları ile daha çok artmaktadır. Araştırmalar iki inhibitörün birlikte eklenmesinin inhibitör etkisini arttırdığını ve küçük inhibitör derişimlerinde çukurcuk korozyonu tehlikesini de giderdiğini göstermiştir. Değişik iyonların metal yüzeyinde adsorplanma dereceleri onların adsorpsiyon enerjileri ile ilişkilidir ve en çok adsorplanabilenin etkinliği gözlenir. Bu tip karma inhibitörler çoğu kez, kromat ya da nitrit gibi oksitleyici bir özdök ile ortofosfat ya da silikat gibi bir çöktürücüden oluşurlar. Örnek olarak otomobil radyatörlerinde en sık kullanılan nitrit + benzoat karışımı, tuzlu suda etkin olan kromat + ortofosfat karışımı verilebilir. Birçok durumlarda anodik ve katodik inhibitörler birlikte kullanılırlar, polifosfat + kromat gibi maddelerdir [10,13].

1.9.3.1 İnhibitör Seçimi

Metal korozyonuna etki eden birçok faktör mevcuttur. Bu yüzden inhibitör uygulamalarında başarılı olabilmek için bazı ilkelere dikkat edilmesi gerekmektedir. İnhibitör az miktarda kullanıldığından ekonomiktir ve bu nedenle yüksek bir verim elde edebilmek için en elverişli koşulların belirlenmesi gereklidir [10].

Ayrıca metallerin sahip oldukları kristal örgüleri ve elektronik yapıları kendilerine özgü olduğundan bir metal için belirli şartlar altında inhibitör etkisi gösteren bir molekülün benzer şartlar altında başka bir metal içinde aynı oranda inhibitör etkisi göstermesi ancak metallerin yapısal karakterlerinin birbirine çok yakın olmaları halinde mümkündür. Herhangi bir inhibitör bazı metaller için tamamen inhibitör etkisi gösterirken başka bir metal için aşındırıcı ve tehlikeli olabilir.

Yapılarında Azot, oksijen ya da kükürt gibi ve π bağı bulduran bazı heteroatom içeren organik bileşikler asitli ortamlarda etkili inhibitörlerdir [23]. İnhibitör olarak kullanılacak maddenin yapısında =NH, -N=N-, -CHO, R-OH, C=C gibi fonksiyonel grupların bulunması, sterik faktörler, aromatiklik ve elektron verici atomlardaki elektron yoğunluğu da inhibitörün aşıyan metal yüzeyine adsorpsiyonunu etkilemektedir [24,25].

Asitler, endüstrinin farklı alanlarında ve çeşitli teknolojik proseste kullanılırlar. Bu nedenle asitler içinde metal korozyonu ve inhibisyon çok önemlidir. Endüstride asit çözeltilerinin kullanıldığı alanlar; makine konstrüksiyonlarında ve metalürjide, yüzey tabakalarının uzaklaştırılması için yapılan pikling işlemlerinde, güç santrallerinde ve ısı mühendisliğinde ısı transfer düzeneklerindeki korozyon ürünlerinin uzaklaştırılmasında, atom santrallerinin izolasyon düzeneklerinin temizlenmesinde, petrol ve gaz endüstrisinde yüzeyde oluşan çeşitli birikintilerin giderilmesinde, roket teknolojisinde, bir çok kimyasal ve petro kimyasal üretimi yapan endüstri dallarında, asit endüstrisinde v.b. olarak sıralanabilir [26-30]. Asitli ortamlarda metal korozyonu birçok madde tarafından önenebilir. Bunlar klorür, bromür, iyodür iyonları, karbon monoksit, periyodik sistemin 5. ve 6. grubundaki azot, fosfor, arsenik, oksijen, sülfür, selenyum gibi elementleri yapısında bulduran birçok organik maddelerdir. Organik moleküller yapılarında hetero atom grupları dışında ikili ya da üçlü bağlar bulundurlarsa daha etkin inhibitör özelliği gösterirler. Proteinler ve polisakkaritler gibi büyük molekül ağırlığına sahip organik moleküller de inhibitör özelliğine sahiptirler. Asitli ortamlarda metal korozyonuna karşı kullanılan inhibitörler çok çeşitli olmakla birlikte genel olarak kullanılanlar organik bileşiklerdir. Asitler içinde metal yüzeyi çıplaktır ve inhibitör etkisi söz konusu maddenin metal yüzeyine adsorpsiyonu ile başlar. İnhibitörün yüzeyde adsorplanması ile aktif yüzeyi küçülttüğü ve bunun sonucunda korozyon hızının yavaşladığı ileri sürülmektedir. Durum böyle ise yüzeyin kapatılması oranında korozyon hızı azalmalıdır. İnhibitörün yüzey kaplama kesri $\theta = 1$ olduğu zaman korozyon hızı sıfır olmalıdır. Oysa deneysel bulgulara göre $\theta \ll 1$ olduğu koşullarda bile korozyon hızı büyük oranda azalmaktadır. Bu davranış, inhibitörün metal yüzeyinde sadece aktif noktaları kapatması ile açıklanabilmektedir. Son yıllarda yapılan araştırmalar, inhibitörün sadece yüzeyi kapatma etkisi göstermediği, metal yüzeyindeki yük dağılımını ve buna bağlı olarak da korozyon potansiyelini değiştirdiği fikrini desteklemektedir. Yüzey potansiyelinin değişmesi sonucu, sadece anodik reaksiyon değil katodik reaksiyon da etkilenmekte ve asitli ortamlarda katodik olayı üstlenen hidrojen redüksiyonu daha çok aşırı gerilim istemektedir. Katodik reaksiyonun yavaşlaması da dolaylı olarak korozyon hızını azaltmaktadır.

İnhibitörlerin kullanılırken kaçaklar yoluyla veya belirli bir kullanımdan sonra dışarıya atılmaları önemli çevre sorunlarını da beraberinde getirmektedir. İçinde inhibitör bulunan çok miktarda suyun göl veya nehirlere bırakıldıkları düşünülürse zehirli veya kirletici bileşenler içeren inhibitör maddelerin kullanım sonrasında doğaya bırakılmalarının meydana getireceği sorunları tahmin etmek hiçte zor değildir [10-31]. Bu yüzden kullanımdan sonra gerekli arıtma işlemleri yapılmalıdır. Ayrıca inhibitör içerisinde bozunmayı sağlayacak katkıların yapılması ve biyolojik olarak bozunması mümkün inhibitörlerin tercih edilmesi gerekebilir. Hem ekonomik hem de çevre kirliliği açısından son yıllarda doğal bitkiler inhibitör olarak kullanılmaktadır. Çeşitli bitki yaprakları, bitki kökleri ve kabuklarının ekstraktlarının inhibitör etkinlikleri araştırılmaktadır.

1.10 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir katının ya da bir sıvının sınır yüzeyindeki derişim değışmesi olarak tarif edilebilir. Derişimin artışı halinde buna pozitif adsorpsiyon, azalması halinde de negatif adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde moleküller arası kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir. Adsorpsiyon; atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunması şeklinde de ifade edilebilir. Tutunan taneciklerin, yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya, adsorplayıcı, katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan adı verilir.

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden olduğundan dolayı adsorpsiyon sırasındaki serbest enerji değışimi yani adsorpsiyon serbest enerjisi ΔG daima eksi işaretlidir. Diğer taraftan, gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden dolayı adsorpsiyon sırasındaki entropi değışimi yani adsorpsiyon entropisi ΔS de daima eksi işaretlidir. Adsorpsiyon serbest enerjisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretli olması eşitlik 1.41'e göre adsorpsiyon sırasındaki entalpi değışiminin yani adsorpsiyon entalpisinin (ΔH) daima eksi işaretli olmasını gerektirmektedir.

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (1.41)$$

Adsorpsiyon ısısı da denilen adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması adsorpsiyon olayının daima ısı salan yani ekzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısısının -20 kJmol^{-1} civarında olduğu tutunmalara, fiziksel adsorpsiyon, -200 kJmol^{-1} civarında olan tutunmalara ise kimyasal adsorpsiyon denir. Fiziksel adsorpsiyon sırasında, adsorplanan tanecikler (atom, molekül ya da iyon) ile katı yüzeyi arasında zayıf olan Van der Waals çekim kuvvetleri etkindir. Kimyasal adsorpsiyon sırasında ise tanecikler ile yüzey arasında bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ oluşmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı yani monomoleküler olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı ya da çok tabakalı yani multimoleküler olabilir. Diğer taraftan çoğu fiziksel adsorpsiyonlar tersinir olarak yürütülebildiği halde kimyasal adsorpsiyonlar tersinmezdir [32].

1.10.1 Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya derişimi arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir [32].

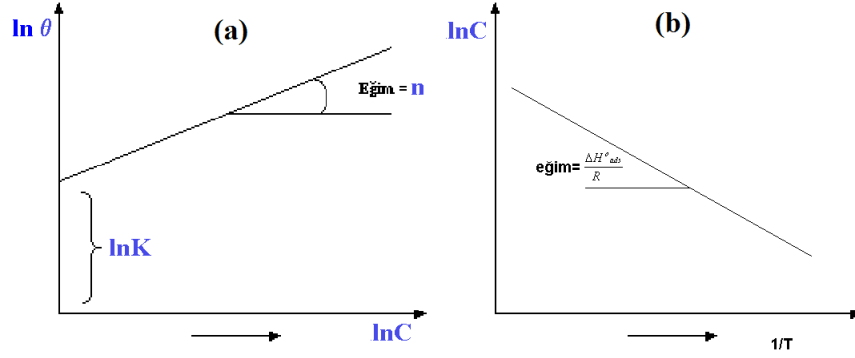
1.10.1.1 Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Deneysel verilere dayanarak Freundlich izoterminde C; inhibitör derişimi, K; adsorpsiyon-desorpsiyon denge sabiti ve “n”de bir sabitidir.

Yukarıdaki bağıntı;

$$\ln\theta = \ln K + n \ln C \quad (1.42)$$

şeklinde gösterilir ve $\ln\theta$ ile $\ln C$ arasında grafik çizilirse Şekil 1.11’de görülen doğru elde edilir. Bu doğrunun y eksenini kestiği noktadan $\ln K$, doğrunun eğiminden de “n” sabiti bulunur [33].



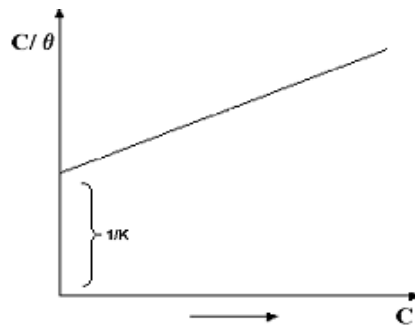
Şekil 1.11 (a) Freundlich Adsorpsiyon izotermi ve (b) Van't Hoff grafiği

1.10.1.2 Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Yüze kimyası alanındaki çalışmalarından dolayı 1932 yılında Nobel Ödülü alan Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir (1881–1957) tarafından 1916 yılında kimyasal adsorpsiyon için çok basit bir izoterm denklemi türetilmiştir. Langmuir, adsorpsiyonun tek moleküllü, adsorpsiyon dengesinin dinamik ve adsorpsiyon hızının madde derişimi ve adsorbanın örtülmemiş yüzeyi ile orantılı olduğu varsayımına dayanarak adsorpsiyon için kendi adı ile bilinen aşağıdaki bağıntıyı önermiştir [32].

$$(C / \theta) = (1/K) + C \quad (1.43)$$

Burada θ : Kaplama kesri, C: İnhibitör derişimi, K: Adsorpsiyon denge sabitidir. C/θ ile C arasında grafik çizilirse Şekil 1.12'de görülen doğru elde edilir. Bu doğrunun y eksenini kestiği noktadan $1/K$ bulunur [34].



Şekil 1.12 Langmuir adsorpsiyon izotermi

Bazı yayınlarda:

$$\log [\theta/(1- \theta)] = \log K + \log C \quad (1.44)$$

eşitliği kullanılarak $\log [\theta/(1- \theta)]$ karşı $\log C$ grafiği çizilerek kayma değerinden $\log K$ bulunmaktadır. Bu denklem, El-Awady termodinamik kinetik-model izotermi olarak; $\log [\theta/(1- \theta)] = \log K + y \log C$ şeklinde düzeltilerek kullanılmaktadır. Burada “1/y” birinhibitör molekülünün, yüzeyde kapattığı aktif bölge sayısını göstermektedir. Bir başka deyişle bir inhibitör molekülünün elektrot yüzeyinden ayırarak yerine geçtiği su molekülü sayısıdır [35].

Adsorpsiyon hızı çıplak yüzey kesri ve bu yüzeye çarpan moleküllerin bulunduğu gazın basıncı ile doğru orantılıdır. Bir başka deyişle, çıplak yüzeye çarpan moleküllerin, aktivasyon enerjisi (E_a) ya da daha fazlasına sahip olanlarından, yüzeyde tutunabilenlerin sayısı, adsorpsiyon hızını vermektedir. Desorpsiyon hızı ise örtülü yüzey kesri ile doğru orantılıdır. Birinci dereceden bir kimyasal tepkime gibi ilerleyen desorpsiyon sırasında, yüzeyde titreşen adsorplanan-adsorplayıcı bağlarının, aktivasyon enerjisi (E_d) ya da daha fazlasına sahip olanlarından kopabilenlerin sayısı desorpsiyon hızını vermektedir.

Langmuir'in teorik yaklaşımı aşağıdaki kabullere dayandırılmıştır.

- Katı yüzeyi belli sayıda adsorpsiyon merkezi içerir. Herhangi bir sıcaklık ve basınçta dengede bu adsorpsiyon bölgelerinin θ gibi bir kesri adsorplanan moleküller tarafından işgal edilmiştir, $1-\theta$ gibi bir kesri ise işgal edilmemiş durumdadır. Buna göre yüzeyin örtülü kesri θ ve örtülü olmayan kesri ise $1-\theta$ olarak gösterilebilir.
- Her bir adsorpsiyon merkezine bir molekül tutunabilir.
- Adsorpsiyon ısısı bütün adsorpsiyon merkezleri için aynıdır ve yüzeyin örtülü kesrine, θ , bağlı değildir.
- Farklı merkezler üzerine bağlanmış moleküller arasında hiç bir etkileşme yoktur. Bir molekülün işgal edilmemiş bir merkeze bağlanması veya işgal ettiği bir noktayı terk etme şansı komşu adsorpsiyon merkezlerinin dolu olup olmasına bağlı değildir [32].

1.10.2 İnhibitör Etkinlikleri ve Uygulamaları

İnhibitör etkinlikleri, saptanırken koşullardaki en küçük değişimler dahi dikkate alınmalıdır. Çözelti bileşimi, çözeltideki yüzey aktif iyon derişimi, metal ya da alaşımın doğası, inhibitörün doğası ile ilgili en küçük farklılıklar ve derişim farklılıkları, çözeltinin pH'ı, sıcaklık, mekanik faktörler vb. korozyon hızı ve inhibitör etkinliği üzerine etkiyen önemli faktörlerdir. Her bir koşul için inhibitör etkinliğinin saptanması uzun ve yorucu çalışmalar gerektirir. Diğer taraftan, sistematik çalışmalarla saptanan inhibitör etkinliklerinin koşullara bağlı değişimlerini formüle etmek olanaklıdır. Uygulama alanı çok geniş olmasa bile, belirli sınırlar içinde bazı kolaylıklar ve zaman tasarrufu sağlar. İnhibitör etkinliklerinin formüle edilmesi için, etki mekanizmaları ile ilgili birçok faktörün bilinmesi gerekir. Örneğin, inhibitörün yüzeyde fiziksel mi yoksa kimyasal mı adsorplandığı, adsorpsiyon izotermi, metalin çözünme kinetiği, inhibitörün çözünme mekanizması üzerine etkisi vb. Yüzey kaplama kesri ile çözünme mekanizması arasında bir ilişki kurabilmek için öncelikle adsorpsiyon izotermi doğru olarak saptanmalıdır. Adsorpsiyon enerjisi ile ilişki oranına göre geliştirilmiş birçok adsorpsiyon izotermi vardır ve bu izotermi yardımıyla, uygulanan inhibitörün hangi tür bir adsorpsiyonla yüzeyi kapattığını saptamak olanaklıdır. Örnekleme gerekirse, fiziksel bir adsorpsiyonu belirten Langmuir adsorpsiyon izotermine göre yüzey kaplama kesri ile inhibitör derişimi arasındaki bağıntı şöyledir.

$$\log \frac{\theta}{(1-\theta)} = \log a + K \quad (1.45)$$

Burada θ , yüzey kaplama kesri; a , inhibitör aktifliği ve K , bir sabittir. Görüldüğü gibi $\log (\theta/1-\theta)$ - $\log a$ derişimi doğrusaldır. Deneysel sonuçların, bu derişimi doğrulaması adsorpsiyonun; fiziksel ya da kimyasal olduğunu ve Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğunu göstermektedir. Kaplama kesrinin çok küçük ($\theta \ll 1$) veya çok büyük ($\theta \sim 1$) olduğu koşullarda adsorpsiyonun bu izotermi uyduğu kabul edilmektedir. Langmuir izotermine uyan adsorpsiyonun enerji gereksinimi olmadığı belirtilmektedir. Diğer birçok izotermi, bu izotermi benzer biçimde olup, deneysel sonuçlara duyarlılığı sağlamak için bazı yeni terimler ve katsayılar

eklenerek türetilmişlerdir ve türeten araştırmacıların adı ile anılırlar. İnhibitör etkinliklerinin adsorpsiyon izotermi yardımıyla belirlenebilmeleri için, adsorpsiyon izotermi ile korozyon tepkimelerinin kinetik hız bağıntıları birlikte düşünülür. Birçok sınırlamalara gidilmesi de gerekebilir. Zaten sistematik değişmelerin yakalanabildiği koşullarda ancak formülasyon söz konusudur. Bu, her zaman doğru olmamakla birlikte metal yüzeyinin inhibitörlerle kapatılan kesimlerinde korozyonun durduğu kabul edilerek ilk yaklaşım yapılırsa, yüzey kaplanma kesri doğrudan inhibitör etkinliği olarak alınabilir ve aşağıdaki bağıntıya göre hesaplanır.

$$\theta = 1 - \frac{I_{inh}}{I_o} \quad (1.46)$$

Eşitlik, aşağıdaki şekline dönüşür.

$$\theta = 1 - \frac{1}{\gamma} \quad (1.47)$$

Daha önce açıklandığı üzere i_{inh} inhibitörlü koşullardaki i_o 'da inhibitörsüz koşullardaki korozyon hızı olduğundan θ inhibitör etkinliğidir. Tepkime hızı yüzeyin kaplanma kesrine, kaplanma kesri de inhibitör derişimine bağlıdır. Varsayıma göre yüzeyin kaplanma kesri büyüdükçe, dolayısıyla inhibitör derişimi arttıkça, korozyon tepkimelerinin hızı küçülecektir.

Değişik inhibitör derişimleri için, inhibitörlü ve inhibitörsüz koşullarda saptanan korozyon hızlarını hesaplayarak eşitlik 1.47 yardımıyla yüzey kaplama kesri ile inhibitör aktifliği arasındaki ilişki yani adsorpsiyon izotermi de saptandıktan sonra, elektrokimyasal kinetik bağıntılar yardımıyla inhibitör etkinliğinin sistematik değişim düzeni belirlenir. Örneğin, demirin korozyonu için anodik tepkime kısaca, aşağıdaki tepkimeye göre yürümektedir.



Katodik tepkimenin de,



İnhibitörün kapatacıcı bir yüzey filmi oluşturduğu varsayılarak, aktivasyon denetimli potansiyel aralığında anodik ve katodik hız bağıntıları sırasıyla aşağıdaki biçimde yazılabilir.

$$i_A = K_A (1 - \theta) e^{\left(\frac{\alpha \cdot FE}{RT}\right)} \quad (1.50)$$

$$i_C = K_C (1 - \theta) e^{\left(\frac{-(1-\alpha) \cdot FE}{RT}\right)} \quad (1.51)$$

Yüzeyde adsorplanan maddenin aktifleştirici bir film oluşturması durumunda yukarıdaki eşitlikler sırasıyla;

$$K_A \theta e^{\left(\frac{\alpha \cdot FE}{RT}\right)} \quad (1.52)$$

$$K_C \theta a_{H^+} e^{\left(\frac{-\alpha \cdot FE}{RT}\right)} \quad (1.53)$$

terimlerini eklemek gerekir. Burada; α , aktifleştirici olmayan koşullardaki; α_t aktifleştirici kaplama koşullarındaki ortalama yük transfer katsayılarıdır. Verilen hız bağıntıları yüzeyin kaplama kesrine bağlıdır. Bir yaklaşım olarak adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğunu varsayalım. Langmuir adsorpsiyon izoterminden aşağıdaki bağıntı yazılabilir.

$$\left[\frac{(1-\theta)}{\theta}\right] = \left(\frac{K_{des}}{K_{ads}}\right) \cdot \frac{1}{a} = Ka^{-1} \quad (1.54)$$

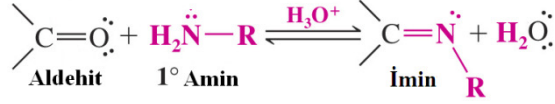
Burada, K_{des} ve K_{ads} sırasıyla, desorpsiyon ve adsorpsiyon hız sabitleri; “ θ ”, yüzey kaplama kesri ve “ a ”, inhibitör aktifliğidir.

İnhibitör etkiliğinin formüle edilmesi yolları oldukça kapsamlı kuramsal analiz ve çok sayıda deneysel sonuç gerektirir. Bu nedenle daha çok araştırmacıların üzerinde durduğu bir konudur. İşletmeci ya da uygulamacının bu tür bilgiler için literatürden yararlanması yerinde olur. Ancak, literatür bilgilerini kendi sistemine uyarlayabilmesi için bazı denemeler yapması önerilmektedir [36].

1.11 Schiff Bazları

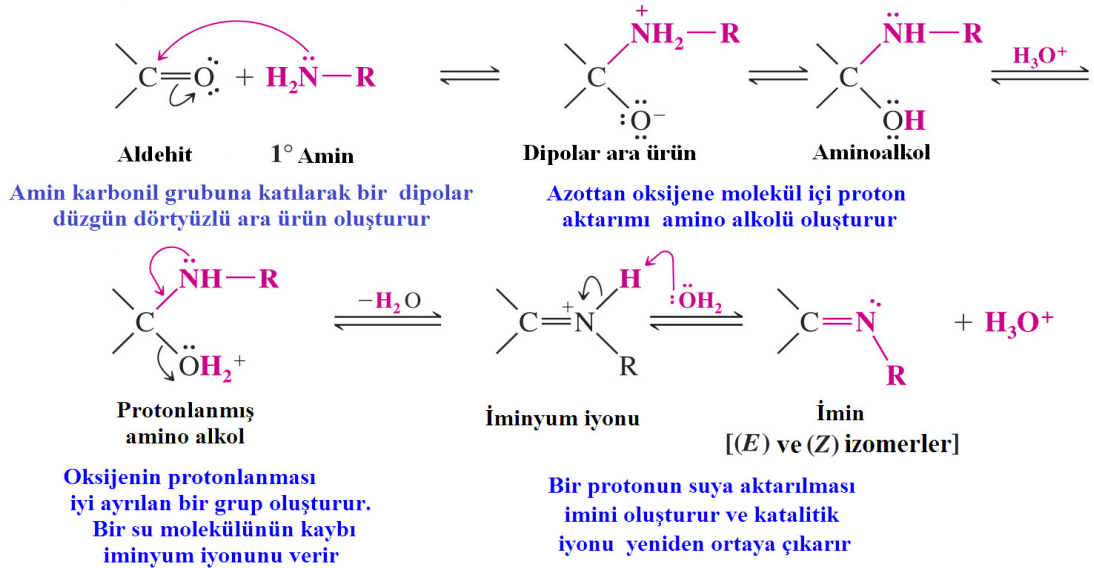
İlk defa 1864 yılında Alman kimyacı H. Schiff tarafından bir primer amin ve bir aktif karbonil grubunun kondensasyonundan sentezlenen [37] ve azometin grubu içeren ligandlara “Schiff Bazları” denir. Bu bileşiklerin oluşum mekanizmaları ve

kompleks oluşturma özellikleri oldukça geniş çaplı incelenmiştir. Aldehit ve ketonlar; primer (birincil R-NH₂) aminlerle tepkime vererek iminleri (RCH=NR veya R₂C=NR) oluştururlar. Ürün (E) ve (Z) izomerlerinin bir karışımıdır.



Schiff bazı oluşum tepkimesi karbonil bileşiklerinin kondenzasyon (nükleofil katılma-ayrılma) tepkimesidir. Tepkime için bir mekanizma: Allantoin molekülünü R-NH₂, 2-hidroksi-5-metoksi benzaldehyti $\text{>C}=\ddot{\text{O}}$ olarak kısaltalım. İmin oluşumu; çok düşük ve çok yüksek pH'de yavaştır. Genel olarak pH 4 ve 5 arasında en hızlı gerçekleşir. Asit, aminoalkolün, alkol grubunu protonlayarak, zayıf bir ayrılan grubu (hidroksil grubu -OH), iyi bir ayrılan gruba (su-OH₂⁺) çevirir. Schiff bazları aminotiyoller, o-aminofenoller, α-amino asitler ve aminoalkollere asetil aseton veya salisilaldehit katılmasından türetilir. Schiff bazları iyi azot donör ligandı (-C=N) olarak da bilinmektedir. Ligand olarak 1930'lerde Pfeiffer ve arkadaşları tarafından kullanılmıştır [38].

İmin oluşum mekanizması



Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Kompleks bileşiğin oluşumunda kullanılan Schiff bazı

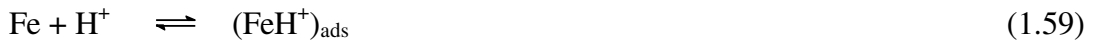
ligandlarında iki ya da daha fazla koordinasyona giren grup var ise “şelat” denilen halkalı kompleks bileşikler meydana gelir. Kompleks bileşiklerinin özellikleri kullanılan ligand ve metal iyonuna bağlı olarak değişmektedir [39].

Korozyon çalışmalarında Schiff bazı, sentez tepkimesi sırasında yan ürün oluşumunun az olması, yüksek saflıkla elde edilebilmesi, π orbitalleri içermesi, ucuz ve kolay elde edilebilmesi gibi nedenlerden dolayı tercih edilmektedir. Bundan yola çıkarak bu çalışmamızda allantoin (aromatik birincil amin) ve 2-hidroksi-5-metoksi benzaldehitin literatürde verilen metotlara göre gerçekleştirilen kondensasyon tepkimesinden yeni bir Schiff bazı sentezlenmiştir [28,40-42].

Schiff bazlarının adsorpsiyon yoluyla korozyon inhibisyon mekanizmasını öngörmek için metalin korozyon mekanizmasının bilinmesi gerekmektedir. Hidroklorik asitte demirin ve çeliğin korozyonu için aşağıdaki mekanizma önerilmiştir. Bu mekanizmaya göre demirin anodik çözünmesi aşağıdaki basamakları izlemektedir [43]:



Katodik hidrojen çıkışı aşağıdaki basamakları izlemektedir:



Asidik ortamda Schiff bazı molekülleri protonlanmış türler halinde bulunurlar [44]. Protonlanmış Schiff bazı moleküllerinin inhibitör performansı üç adsorpsiyon mekanizmasıyla açıklanmaktadır:

- Adsorpsiyon, metalin yüzeyine adsorplanmış anyonlar $[(\text{FeCl}^-)_{\text{ads}}$ türleri] dolayısıyla negatif yüklenmiş yüzey ile inhibitörün pozitif yükü arasındaki

elektrostatik etkileşimle meydana gelir. Protonlanmış haldeki molekülün pozitif yüklü kısmı, negatif yüklü yüzeye yönelmektedir (fiziksel adsorpsiyon).

- Protonlanmış moleküller, hidrojen iyonlarıyla yarış halinde çeliğin katodik bölgelerinde adsorplanırlar. Böylece, katodik tepkimenin polarizasyon aktivasyonu artar (fiziksel adsorpsiyon).
- Schiff bazlarının kimyasal adsorpsiyonu, Schiff bazlarının π orbitalleri ve/veya Schiff bazlarının protonlanarak fiziksel olarak adsorplanmış hallerinin deprotonlanmasıyla oluşan azot ve oksijen atomlarının üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftlerinin metal yüzeyi ile etkileşiminden meydana gelmektedir (kimyasal adsorpsiyon).
- İnhibitörlerin benzen halkasındaki Br veya Cl gibi elektron-salıcı grupların süstitüsüyonu, metal yüzeyindeki anodik bölgelerde moleküllerin adsorpsiyonunu önlemektedir. Çünkü halojen atomları karbondan daha elektronegatif oldukları için halkadan indüktif olarak elektron çekerler. Halojenler bağ yapmamış elektron çiftleri ile rezonans etki göstermelerine karşın indüktif etki rezonans etkiden daha baskındır. Azot ve oksijen atomlarının rezonans etkileri indüktif etkiden daha baskındır [45]. Bu nedenle benzen halkalarındaki halojen varlığı, söz konusu indüktif etkiden dolayı, adsorpsiyondan sorumlu azot ve oksijen atomlarının yük yoğunluğunu azaltmaktadır. Ayrıca, inhibitör moleküllerin yapılarındaki negatif yüklü halojen atomlarının varlığı Schiff bazları ile metalin anodik bölgelerindeki $(\text{FeCl})_{\text{ads}}$ türleri arasındaki elektrostatik çekim olasılığını azaltmaktadır [43].

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

El-Etre, vd (2004) yılında, asidik, bazik ve nötr çözeltilerde karbon çeliği, nikel ve çinko elektrotlar kullanarak *lawsonia* yapraklarından ekstrakte edilen özütü farklı derişimlerde korozyon inhibitörü olarak polarizasyon tekniği ile test etmişlerdir. Araştırmacılar, ekstrakt çözeltisinin tüm test çözeltilerinde her bir test elektrodu için iyi bir inhibitör olarak davrandığını tespit etmişlerdir. İnhibitör etkinliğinin ekstraktın derişimi arttıkça arttığını rapor etmişlerdir. İnhibisyon derecesi metalin doğasına ve ortamın türüne bağlıdır. Karbon çeliği ve nikel için inhibisyon etkinliği sırasıyla alkali<nötr< asidik, çinko metali için ise asit<alkali< nötr sıralamasıyla artmıştır. Ekstrakt çözeltisi karma inhibitör olarak davranmış ve inhibisyon etkinliği metal yüzeyine *lawsonia* moleküllerinin adsorpsiyonu şeklinde olduğu tartışılmıştır. Tüm test sistemlerinde adsorpsiyon Langmuir adsorpsiyon izotermine uymuştur. Metal katyonları ve *lawsonia* arasındaki kompleks oluşumu karbon ve nikelin korozyon mekanizmasına inhibitörün katkısı da tartışılmıştır [46].

Oguzie, vd (2005), yaptıkları çalışmada gravimetrik yöntemle, metilen mavisinin, farklı sıcaklıklarda 2 M sülfürik asit çözeltisinde yumuşak çeliğin korozyon davranışına inhibitör etkisini araştırmışlardır. Araştırmacılar, inhibitör moleküllerinin daha düşük konsantrasyonunda (0,01- 0,5 mM) metal yüzeyine fiziksel olarak adsorplandığını ve yüksek konsantrasyonlarında (1,0- 5,0 mM) ise kimyasal olarak adsorplandığını ileri sürmektedirler. Bu sonuçlar, çalışılan sıcaklıklarda deneysel verilerden değerlendirilen korozyon ve adsorpsiyon işlemlerindeki kinetik ve aktivasyon parametreleri ile doğrulanmıştır [47].

Ashassi-Sorkhabi ve arkadaşları tarafından yapılan bu çalışmada, yeni bir inhibitör olarak 3H-fenotiyazin-3-on, 7-dimetilaminin korozyon inhibisyon etkisi, farklı elektrokimyasal ve kütle kaybı yöntemleri kullanılarak araştırılmıştır. Bu bileşiğin 1M HCl içinde hatta çok düşük konsantrasyonda (1 ppm) bile yumuşak çelik için güçlü bir inhibitör olarak davrandığı bulunmuştur. Sonuçlar, bu bileşiğin karma tip inhibitör olarak rol oynadığını göstermiştir. İnhibitör derişimi arttıkça yumuşak çeliğin yük transfer direnci artmış, çift tabaka kapasitansı azalmıştır. Elektrokimyasal

noise (EN) ölçümlerin diğer metotlar ile bulunan sonuçlarla uyum içinde olduğunu ifade etmişlerdir. Ayrıca, inhibitörün metal yüzeyine adsorplandığını ve Langmir adsorpsiyon izotermine uyduğunu rapor etmişlerdir [48].

Fallavena, vd (2006), klorür iyonu varlığında ve yokluğunda potasyum nitrat içeren çözeltide bakırın korozyon davranışına Kafein'in (1,3,7-trimetilksantin) inhibitör etkinliğini incelemek için farklı elektrokimyasal yöntemler kullanmışlardır. Ortamın etkinliğini karşılaştırmak için bazı deneyleri potasyum perklorat varlığında tekrarlamışlardır. Organik madde ile elektrot yüzeyi arasındaki etkileşimin elektrot potansiyelinden bağımsız olduğunu belirtmişlerdir. Ancak, maksimum etkinliğin AgCl/Ag elektrota karşı 0,0 V atmosfere açık koşullarda ve -0,25 V inert koşullarda olduğunu rapor etmişlerdir [6].

Bayol, vd (2007) tarafından 2007 yılında yayımlanmış olan makalede, 0,3 M HCl (A), 0,1 M H₂SO₄ (B) ve 0,1 M H₂SO₄ +1,0x10⁻³ M HCl (C) çözeltilerinde çeliğin korozyonuna heksametilentetraaminin (HMTA) inhibitör etkisi elektrokimyasal yöntemler çalışmalarla belirlenmiştir. Araştırmacılar, HMTA'nın asidik çözeltilerde çelik için, iyi bir korozyon inhibitörü olduğunu rapor etmişlerdir [49].

Amin, vd (2007) yılında yayımlanmış oldukları makalelerinde, 298 K de pH'ı 2 ile 8 olan pH aralıklarında 1,0 M hidroklorik asit varlığında düşük karbon çeliğinin korozyon inhibisyonu üzerine süksinik asidin (SA) etkinliğini araştırmışlardır. Kütle kaybı, potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi teknikleri kullanarak değişik deneysel şartları altında SA'nın farklı derişimlerinde karbon çeliği üzerine etkilerini incelemişlerdir. Ayrıca, açık devre potansiyellerini (OCP) de, kararlı potansiyel oluşumuna kadar zamana karşı ölçmüşlerdir. Bağlı inhibisyon etkinliğini değerlendirmek ve mekanik yönlerini aydınlatmak için taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılım X-ray yüzey analizi tekniklerini kullanmışlardır. Elde edilen sonuçlar, asit çözeltisi içerisinde karbon çeliği için SA'nın iyi bir yeşil inhibitör özelliği gösterdiğini ve polarizasyon eğrilerinde de SA'nın daha çok anodik eğilimli inhibitör olduğunu rapor etmişlerdir [5].

Rahim, vd (2008) yılında, çeliğin korozyon davranışına % 3,5'lik NaCl içeren çözeltilerde 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 çözeltisinin, 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 [8].

E.E Oguize, vd (2008), düşük karbon çeliğin korozyonuna 1M HCl ve 0.5M H₂SO₄ çözeltilerinde *Dacryodis Edulis* özütünün inhibitör etkisi gravimetrik ve elektrokimyasal teknikleri kullanarak incelemişlerdir. Araştırmacılar, *Dacryodis Edulis* özütünün asidik ortamlarda karbon çeliğinin korozyonunu düzgün ve bölgesel etkileyen hem katodik hem de anodik tepkimeleri inhibe ettiğini rapor etmişlerdir [50].

Bayol, vd (2008) yılında yapmış oldukları çalışmalarında, yapısında elektron çekici ve elektron verici gruplar bulunan, N,N'-bis(salisiliden)-1,2-etilendiamin (Salen), N,N'-bis(5-metoksisalisiliden)-1,2-etilendiamin (MeO-Salen) ve N,N'-bis(5-nitrosalisiliden)-1,2-etilendiamin (NO₂-Salen), 1 M HCl ortamında ve 298 K'de karbon çeliğinin korozyon davranışlarına etkisini araştırmışlardır. Schiff bazlarının korozyon inhibisyon etkinlikleri lineer polarizasyon direnci, potansiyodinamik polarizasyon eğrileri ve AC-impedans yöntemleri kullanılarak değerlendirilmişler ve elde ettikleri bulgulara göre, korozyon hızları azalmış, yüzde inhibisyon etkinlikleri ve yüzey kaplanma kesirleri, derişimin artmasıyla artmıştır. Schiff bazlarının çelik yüzeyine adsorpsiyonun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğunu rapor etmişlerdir. İnhibisyon etkinliği araştırılan üç madde arasında en yüksek etkinliğin MeO-Salen olduğunu tespit etmişlerdir [28].

Khaled (2008), yılında yayımlanmış olan makalede, 1 M HCl içerisinde yumuşak çeliğin korozyon davranışına üç triazol türevinin (triazol, aminotriazol ve benzotriazol) inhibisyon etkileri; kütle kaybı, potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ölçümleriyle test edilmiştir. Demir yüzeyinde bu moleküllerin adsorpsiyon davranışı, moleküler dinamik simülasyon metodu ve kuantum kimyasal hesaplamaları ile incelenmiş ve sonuçlar, bu bileşiklerin 1 M HCl çözeltisi içinde yumuşak çeliğin korozyonunu önemli derecede önlediğini göstermiştir. Araştırmacı, üç triazol türevi arasında aminotriazol'un en iyi inhibitör olduğunu ifade etmiş, asidik çözeltide yumuşak çelik yüzeyinde inhibitörlerin adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğunu bulmuştur [51].

Özcan, vd (2008) yılında yayımladıkları bir çalışmalarında, 25 ± 1 °C'de 1M H_3PO_4 'lü ortamda; barbütirik asit (BA), 5,5-dietilbarbitürik asidin sodyum tuzu (DEBA) ve tiyobarbitürik asidin (TBA), yumuşak çeliğin korozyonuna etkilerini araştırmışlardır. Bunun için, AC impedans spektroskopisi, lineer polarizasyon direnci (LPR) ve polarizasyon eğrilerinin belirlenmesi yöntemleri kullanılmıştır. İnhibisyon etkinliği, en yüksek TBA ile en düşük BA ile elde edilmiştir. TBA moleküllerinin yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonu her iki durumda da Langmuir adsorpsiyon izotermine uymuştur [52].

Sürme ve Gürten (2009) yılında yapmış oldukları çalışmada, polietilenglikol tersiyer oktilfenil eter'in (Triton X-114) 1 M HCl çözeltisi içerisinde demirin korozyonu üzerindeki inhibisyon etkisi araştırılmışlardır. Elektrokimyasal çalışmalar, lineer polarizasyon direnci, potansiyodinamik polarizasyon, elektrokimyasal impedans spektroskopisi teknikleri ile gerçekleştirilmiştir. 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

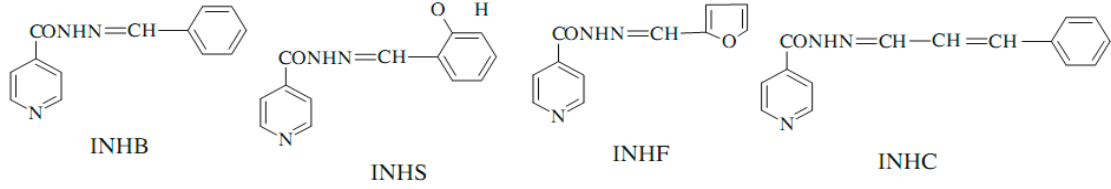
bir inhibisyon sağlamıştır. İnhibisyon etkinliği demir yüzeylerinin mikrografları çekerek desteklemişlerdir [29].

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 -0.30V(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 kullanıldı. Kafein ile metal yüzeyi arasındaki en iyi etkileşim özel şartlar altında elektrota uygulanan potansiyelde gözlemlendi. Metalin oksidasyonun az miktarda kafein bulunmasında bile belirli ölçüde azaldığını belirlemişlerdir [53].

Olusegun ve James (2010), *Aleo vera* özünün 2M HCl çözeltisi içerisindeki çinko metalinin korozyon davranışına etkisini kütle kaybı tekniği kullanarak çalışmışlardır. *Aleo vera* özütü, 2M 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. *Aleo vera* özünün bulunduğu ve bulunmadığı ortamlarda çinko korozyonuna hacimce % 10'luk özütün bulunduğu ortamda inhibisyon etkinliğinin maksimum % 67 ve sıcaklığın 30^o den 40^o ye çıkarılmasıyla etkinliğin azaldığını göstermişlerdir [54]

Ahamad, vd (2010) yılında yayımladıkları çalışmalarında, 1,0 M HCl çözeltisindeki yumuşak çeliğin korozyonuna dört Schiff bazının (Şekil 2.1) etkisini, kütle kaybı, elektrokimyasal ölçümler ve kuantum kimyasal hesaplamaları kullanarak incelemişlerdir. Tüm bileşikler optimum derişimlerinde % 90 koruma göstermiştir.

Korozyon inhibisyon mekanizmasını açıklamak için, E_a ve diğer termodinamik parametreler hesaplanmıştır.

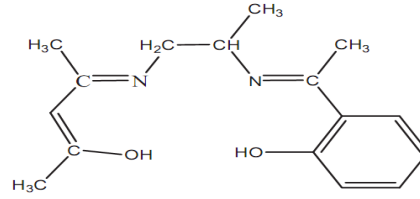


Şekil 2.1 Çalışılan Schiff bazlarının kimyasal yapıları

Yumuşak çelik yüzeyine inhibitörlerin adsorpsiyonu, Langmiur adsorpsiyon izotermine uymaktadır. Polarizasyon çalışmaları, çalışılan tüm inhibitörlerin karma tip inhibitör olduğunu göstermiştir. Elektron ilgisi ve moleküler bant boşluğu gibi hesaplanan kuantum kimyasal özellikleri, deneysel inhibisyon etkinlikleriyle uyum göstermiştir [55].

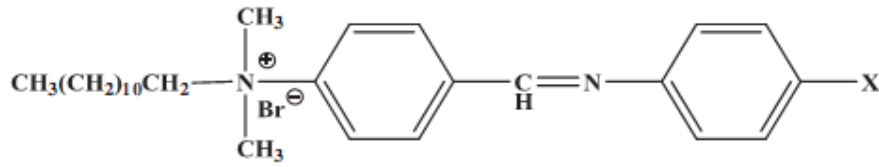
Mallaiya vd (2011) yılında yayımladıkları bir çalışmada, 1,0 M HCl ve 0,5 M H₂SO₄ çözeltilerindeki yumuşak çeliğin korozyonuna yeni sentezledikleri Schiff bazının inhibisyon etkisini incelemişlerdir (Şekil 2.2). Kütle kaybı ölçümleri, elektrokimyasal impedans ve potansiyodinamik polarizasyon ölçümlerinin sonuçları, sentezlenen Schiff bazının iyi bir korozyon inhibitörü olduğunu göstermiştir, en yüksek derişiminde (600mg/L) inhibisyon etkinliği klorürlü ortamda % 82, sülfatlı ortamda yaklaşık % 92 olmuştur. Her iki korozif ortamda da inhibitörün karma-tip olduğu gözlenmiştir. İnhibitörlü ve inhibitörsüz çözeltilerin her ikisinde de metal-çözelti ara yüzeyinde sıfır yük potansiyeli (PZC), inhibisyon mekanizmasını açıklamak için belirlenmiştir. Ortama bağlı olarak, inhibitör (protonlanmış Schiff bazı molekülleri), metal yüzeyinde klorür veya sülfat köprüleriyle bir film tabakası oluşturmuştur. Korozyon hızının sıcaklığa bağlılığını saptamak için 27–50°C sıcaklık aralığında çalışılmıştır. Hesaplanan E_a değeri, metal yüzeyi üzerinde inhibisyon filminin oluşumunun kimyasal adsorpsiyonla gerçekleştiğini göstermiştir. Adsorpsiyon denge sabiti (K_{ads}) ve ΔG_{ads} termodinamik parametreleri hesaplanmış ve tartışılmıştır. Oda sıcaklığında hesaplanan ΔG_{ads} değerleri 1,0M HCl ve 0,5M H₂SO₄ ortamlarda sırasıyla $-36,079 \text{ kJ mol}^{-1}$ ve $-38,663 \text{ kJ mol}^{-1}$ olmuştur. Negatif ΔG_{ads} değerleri, inhibitör moleküllerinin yumuşak çelik yüzeyine güçlü bir şekilde ve

kendiliğinden adsorplandığını ortaya koymuştur. Çeşitli adsorpsiyon izotermi denemiş ve deneysel veriler, adsorpsiyonun Langmuir adsorpsiyon izotermi ile iyi uyumlu olduğunu göstermiştir [56].



Şekil 2.2 Sentezlenen asimetrik Schiff bazının kimyasal yapısı

Hegazy vd (2011) yılında yayımladıkları bu araştırmada; 20 °C'de 1 M HCl çözeltisindeki boru hatlarında kullanılan karbon çeliğinin korozyonuna yeni sentezlenen yüzey aktif maddelerin (Şekil 2.3) inhibitör etkileri; potansiyodinamik polarizasyon, EIS ve kütle kaybı ölçümleri kullanılarak incelenmiştir. Korozyon davranışına sıcaklığın etkisi, 20–80 °C aralığında çalışılmıştır. Sonuçlar, tüm sentezlenen inhibitörlerin iyi etkinlik gösterdiğini ve inhibisyon etkinliklerinin hem derişimin hem de sıcaklığın artmasıyla önemli ölçüde arttığını göstermiştir.



X = OCH₃

4-(N,N,N-dimetildodesilamonyumbromür)benziliden-4-metoksi benzen-2-il-amin (I)

X = NH₂

4-(N,N,N-dimetildodesilamonyumbromür)benziliden-4-aminobenzen-2-il-amin (II)

X = OH

4-(N,N,N-dimetildodesilamonyumbromür)benziliden-4-hidroksi benzen-2-il-amin (III)

X = Cl

4-(N,N,N-dimetildodesilamonyumbromür)benziliden-4-klorobenzen-2-il-amin (IV)

X = NO₂

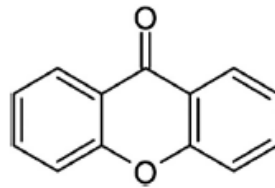
4-(N,N,N-dimetildodesilamonyumbromür)benziliden-4-nitrobenzen-2-il-amin (V)

Şekil 2.3 Hazırlanan katyonik yüzey aktif maddelerin kimyasal yapısı

Inhibisyon etkinliğini benzen halkasına süstitüe olmuş fonksiyonel grupların cinsi etkilemiştir. Polarizasyon eğrileri, çalışılan inhibitörlerinin karma-tip inhibitör olduklarını göstermiştir. EIS verilerinin analizlerine dayalı bir eşdeğer devre

önerilmiştir. İnhibitörlerin adsorpsiyonunun, Langmuir izotermine uyduğu ve inhibitörlerin metal yüzeyine kimyasal olarak adsorplandıkları bulunmuştur [57]. Araştırmacılar, I nolu inhibitörün FTIR spektrumunda 1685 cm^{-1} 'de görülen C=N pikinin yeni sentezlenen katyonik yüzey aktif maddenin beklenen fonksiyonel grubunu doğruladığını ifade etmişlerdir.

Obot ve Obi-Egbedi (2011) yılında, sülfürik asitli ortamda yumuşak çeliğin korozyonuna ksantonun anti-korozif özellikleri: Deneysel ve teorik incelemeler, adlı bir çalışma yayımlamışlardır. Çevre dostu bir inhibitör olarak nitelendirdikleri ksanton'un (Şekil 2.4), 0,5 M sülfürik asit çözeltisindeki yumuşak çeliğin korozyonuna etkisini 303–333 K'de gravimetrik yöntemle ve UV-vis spektrofotometrik yöntemle çalışmışlardır. Elde edilen sonuçlar, XAN bileşiğinin sülfürik asit çözeltisindeki yumuşak çelik için bir korozyon inhibitörü olarak mükemmel etki gösterdiğini ortaya koymuştur. Araştırmacılar, korozyona ve inhibisyon sürecine, sıcaklığın etkisini de tartışmışlardır. İnhibisyon etkinliğinin XAN bileşiğinin derişiminin artmasıyla arttığını fakat sıcaklığın artmasıyla da azaldığını bildirmişlerdir. Kimyasal adsorpsiyona rağmen fiziksel adsorpsiyon mekanizmasının da bir parça rol oynayabileceğini ifade etmişlerdir. XAN'nin yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonu Dubinine Radushkevich adsorpsiyon izoterm modeline uymuştur. Kinetik ve termodinamik parametreler istatistiksel model kullanılarak hesaplanmış ve tartışılmıştır [58].

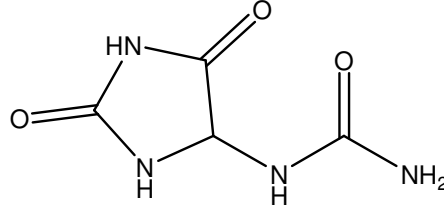


Şekil 2.4 Ksantonun (XAN) yapısal formülü

3. MALZEME VE YÖNTEMLER

3.1 Malzemeler

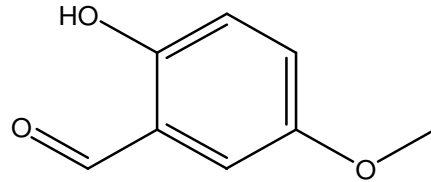
3.1.1 Allantoin: Schiff bazının sentezinde amin olarak kullanılmıştır. Molekül yapısı aşağıda verilmiştir (158,12 g/mol).



1-(2,5-dioximidazolidin-4-yl)urea

Şekil 3.1 Allantoin'in kimyasal yapısı

3.1.2 5-metoksi salisilaldehit (5-metoksi-2-hidroksibenzaldehit): Schiff bazının sentezinde aldehit olarak kullanılmıştır. Molekül yapısı aşağıda verilmiştir [152,05g/mol].



5-methoxy-2-hydroxy benzaldehyde

Şekil 3.2 5-metoksi salisilaldehit'in kimyasal yapısı

3.1.3 Etanol: Schiff bazı sentezinde kristallendirmede çözücü olarak kullanılmıştır.

3.1.4 DMSO: Schiff bazı sentezinde çözücü olarak kullanılmıştır.

3.1.5 Hexan : Schiff bazı'nın saflaştırılmasında çözücü olarak kullanılmıştır.

3.1.6 HCl: Elektrokimyasal testlerde kullanılmıştır.

3.1.7 FT-IR cihazı: Sentezlenen Schiff bazının yapısının aydınlatılmasında Perkin Elmer Spectrum marka Spectrum 65 model cihaz kullanılmıştır.

3.1.8 Spektrofotometre cihazı: Sentezlenen Schiff bazının yapısının aydınlatılmasında T 80 marka PGT80 model UV-Vis specrophotometer cihaz kullanılmıştır.

3.1.9 Erime noktası tayin cihazı: Sentezlenen Schiff bazının erime sıcaklığının belirlenmesinde Thermo-Scientific marka 9200 model maksimum 400°C'e kadar ölçüm yapabilen 1°C'e duyarlı cihaz kullanılmıştır.

3.1.10 Elektrotlar

3.1.10.1 Çalışma Elektrodu: Bileşimi XRF ile 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
0,435	0,397	0,173	0,091	0,064	0,046	0,040	0,033
P	V	Mo	S	Al	Ti	Sn	Fe
0,026	0,024	0,023	0,023	0,009	0,009	0,002	98,603

3.1.10.2 Karşı Elektrot: Platin (% 99,999 saflıkta) elektrot karşı elektrot olarak kullanılmıştır.

3.1.10.3 Referans Elektrot: Ag/AgCl (3,0 M KCl) referans elektrot olarak kullanılmıştır.

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

3.1.12 Isıtıcı manyetik karıştırıcı (VELP): Çözeltileri ısıtmak ve karıştırmak amacıyla Velp Scientifica ESP Stirrer marka ısıtıcı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

3.1.13 Rotary Evaporatör: Sentez çözeltisinden çözücüyü uzaklaştırmak amacıyla Buchi marka R-210 model döner buharlaştırıcı kullanılmıştır.

3.1.14 Vakum Etüvü: Sentez ürünü olan Schiff bazını kurutmak amacıyla NÜVE marka EV 018 model vakum etüvü kullanılmıştır.

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

3.1.16 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 3.3).



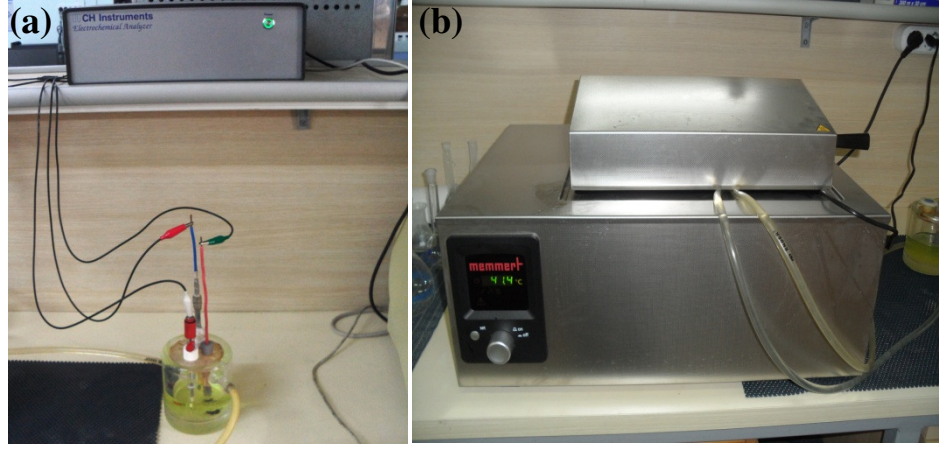
Şekil 3.3 Zımparalama ve parlatma cihazı genel görünümü

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

3.1.18 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 3.4 b).

3.1.19 Ultrasonik banyo: Çözelti hazırlanması sırasında katı maddeleri çözücüde çözmek için ve elektrokimyasal her ölçümden önce elektrotların yüzeyi temizlendikten sonra 15 saniye süre ile ultrasonik banyoda bekletildi. Bu amaçla ELMA marka S60 model ultrasonik banyo kullanılmıştır.

3.1.20 Su ceketli: Çözelti sıcaklığını sabit tutmak için özel olarak imal ettirdiğimiz bir cam hücre kullanılmıştır (Şekil 3.4.a).



Şekil 3.4 (a) Ceketli deney hücresi (b) Su banyosunun genel görünümü

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

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

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

3.1.24 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 kullanıldı.

3.1.25 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 çekildi.

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

3.2 Yöntemler

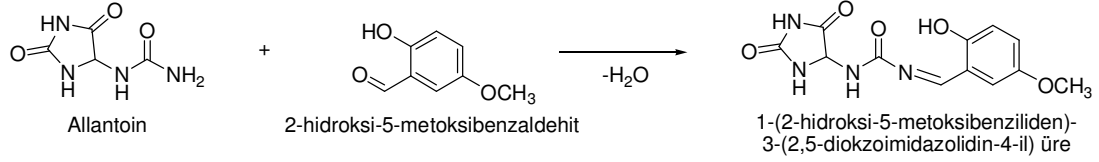
3.2.1 İnhibitör Olarak Kullanılan Schiff Bazının Sentezi ve Yapısının Aydınlatılması

Çalışılan Schiff bazı 2-hidroksi-5- metoksi benzaldehit ve Allantoin kondensasyon tepkimesi ile hazırlanmıştır (Şekil 3.5). Allantoin (2,6243 g), yaklaşık 20 mL DMSO ile ısıtıcılı manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılarak çözülmüştür. Bu çözeltiye, 2-hidroksi-5- metoksi benzaldehit'in fazlası (2,3mL) allantoin çözeltisine yavaşça eklenmiştir. Geri soğutucu altında yaklaşık 72 saat kaynatılmıştır (Reflux). Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra süzümüştür. Daha sonra evaporatörde vakum altında yaklaşık 80 °C'de ve 5 mmHg vakumda çözeltiden DMSO uzaklaştırılmıştır. Kalan sıvı çözelti birkaç kere ekstraksiyon balonunda ekstraksiyon yapılarak çözeltide bulunan aldehitin fazlası ve safsızlıklar hekzan fazına çekildi. Ardından üzerine su eklenerek sarı renkli Schiff bazı elde edilmiş ve bir gece buzdolabında bekletilerek katı maddenin çökmesi beklenmiştir. Daha sonra por çapı 4 mikron olan sinterli hunide vakumda altında süzüldü ve hekzan ile bolca yıkandı. Ardından katı madde yaklaşık 25-30 mL etanolde sıcakta çözüldü ve kristallendirmeye bırakıldı. Kristaller süzülerek vakum etüvünde P₂O₅ ortamında 40°C'de ve 1-2 mmHg vakumda 24 saat kurutuldu. Elde edilen Schiff bazının kütlesi 3,7812 g'dır.

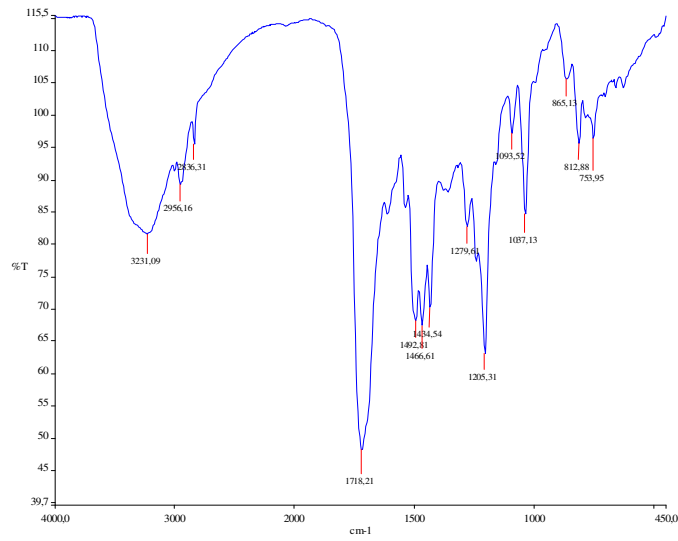
Verimin hesaplanması: Aşağıdaki denklem gereğince 158,12 g allantoin ile teorik olarak 292,08 g Schiff bazı elde edilmelidir. Bu çalışmada kullanılan allantoin miktarı 2,6243 g'dır. Schiff bazının miktarı $(2,6243 \times 292,08)/158,12 = 4,8476$ g olmalıdır. 3,7812 g elde edilmiştir. Verim= $(3,7812 \text{ g} / 4,8476 \text{ g}) \times 100 = \% 78$.

Özellikleri: Sarı renkli olan ürünün erime noktası: 180°C ve % 78 verimle sentez gerçekleştirilmiştir. (E)-1-(2-hidroksi-5-metoksibenziliden)-3-(2,5-diokzoimidazolin-4-il) üre (ALMS) Schiff Bazı; etanol, metanol, THF, DMF, DMSO ve aseton da iyi

çözünmektedir. Kloroform, etil asetat ve suda az çözünmekte, hekzan ve dietil eter de çözünmemektedir. Sentezlenen Schiff bazının molekül ağırlığı 292,08 g/mol'dür.



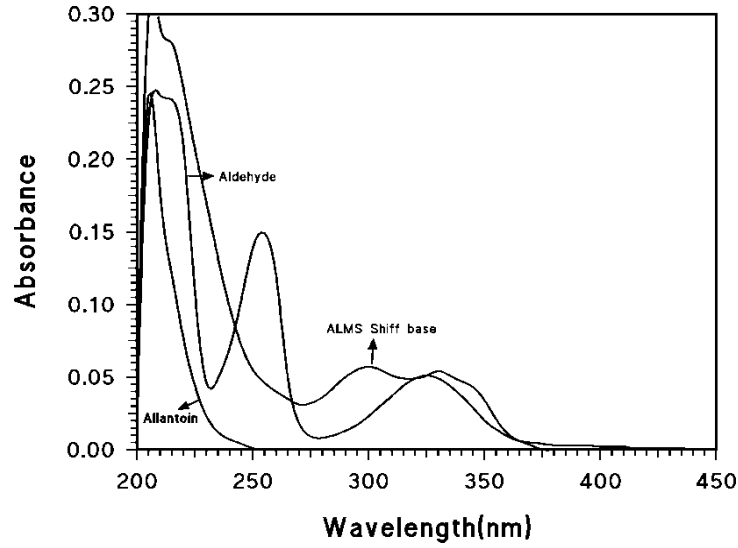
Şekil 3.5 Schiff bazının sentez tepkimesi



Şekil 3.6 ALMS Schiff Bazı'nın FTIR spektrumu

FTIR (KBr, cm^{-1}) spektrumuyla sentezin gerçekleştiğini gösteren C=N piki 1603 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Aldehitin yapısında bulunan Ar-OH piki 3318 cm^{-1} 'de (Ar-OH) görülmüştür. 1718 cm^{-1} de görülen keskin pik ise hem allantoin hem de aldehitin yapısında da olan C=O piklerine ve 1456 cm^{-1} deki pik ise sadece allantoin'in yapısında bulunan N-H piklerine aittir. FTIR sonuçları literatür verileriyle uyumludur [59,60].

UV-Vis spektrofotometresiyle, 1×10^{-5} M allantoin, 2-hidro-5-metoksi benzaldehit ve ALMS Schiff bazı moleküllerinin etil alkoldeki 200 nm ile 500 nm arasındaki UV-vis absorpsiyon spektrumları Şekil 3.7'de görülmektedir. Sırasıyla Schiff bazı ve aldehit'in spektrumlarında 210 nm ve 225 nm dalga boylarında görülen keskin pikler, benzen halkasına ait $\pi-\pi^*$ geçişleridir. Sentezlenen ALMS Schiff bazınındaki imin grubunun (C=N) $\pi-\pi^*$ geçişi 298 nm de görülmektedir [61-63].



Şekil 3.7 ALMS Schiff Bazı'nın UV-Vis spektrumu

NMR sonuçlarına göre ^1H NMR spektrumunda 9,71 ppm'de görülen kayma imin hidrojenine, ^{13}C NMR'de 154,82 ppm'de görülen kayma ise imin karbonuna aittir. ^1H NMR spektrumuna göre, 11,47 ppm'de görülen pik, aromatik C-OH'a ayrıca 12,18 ppm'de görülen pikler ise Allantoin'in yapısında bulunan NH grubunun varlığını göstermektedir. Elde edilen NMR sonuçlarına göre Allantoin ve 5-metoksi salisilaldehitin imin bağı oluşturarak bağlandığı görülmüş ve literatürle uyum içinde olduğu tespit edilmiştir [59,62,64].

^1H NMR (DMSO- d_6 δ ppm): 12,18 (N-H), 11,47 (ar.C-OH); 9,71(CH=N) ; 6,81-7,84 (ar.CH), 5,29 (C-H)

^{13}C NMR (DMSO- d_6 δ ppm): 176,24;176,42; 197,55 (-C=O), 154,82 (CH=N), 133,22-117,49 (ar. C-H), 53,94 (alif. C-H)

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 çözelti ile temasta olması için açık bırakıldı. Açık bırakılan yüzey elektrolit çözelti içine daldırılmadan önce sırasıyla 220, 600, 1000'lik zımpara kâğıdı ile temizlendi. İncelenen elektrot yüzeylerinin çalışılan farklı ortamlardaki korozyon davranışları; üç elektrot tekniği

ile (çalışma elektrotu, karbon çeliği, referans elektrot, Ag/AgCl, karşı elektrot, platin, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve lineer polarizasyon direnci (LPR), yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri gibi elektrokimyasal yöntemler uygulanarak belirlenip sıcaklığın etkisini araştırmak amacıyla da değişik derişimlerde ($1,0 \times 10^{-5}$ M- $1,0 \times 10^{-3}$ M) ve sıcaklıklarda (293 K-323 K) çalışılmıştır.

3.2.2.1 Alternatif Akım (A.C.) İmpedans Yöntemiyle Polarizasyon Direncinin Belirlenmesi

Yumuşak çeliğin elektrokimyasal davranışı, üç elektrot tekniği ile 293 K'de 1,0 M HCl çözeltisine inhibitör katılmadan, 1,0 M HCl içerisine inhibitör olarak $1,0 \times 10^{-5}$ M, $5,0 \times 10^{-5}$ M, $1,0 \times 10^{-4}$ M, $5,0 \times 10^{-4}$ M ve $1,0 \times 10^{-3}$ M'lık sentezlenen ALMS Schiff bazı molekülü 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 5×10^{-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 5'de önerilmiştir.

3.2.2.2 Lineer Polarizasyon Direnci Yöntemiyle Polarizasyon Direncinin Belirlenmesi

Çalışmanın bu bölümünde, yumuşak çeliğin elektrokimyasal davranışı üç elektrot tekniği ile 293 K'de 1,0 M HCl ortamında, bu ortama inhibitör olarak $1,0 \times 10^{-5}$ M, $5,0 \times 10^{-5}$ M, $1,0 \times 10^{-4}$ M, $5,0 \times 10^{-4}$ M ve $1,0 \times 10^{-3}$ M'lık sentezlenen ALMS Schiff bazı molekülü katılarak ve katılmadan, bir başka teknik olan, polarizasyon direnci yöntemiyle (LPR) belirlenmiştir. Çözeltiye; çalışma elektrotu olarak yumuşak çelik (Fe), karşı elektrot olarak platin (Pt) ve referans elektrot olarak da Ag/AgCl daldırılıp iki saat bekleme süresi sonunda, inhibitörsüz ve inhibitörlü her çözeltide, yumuşak çeliğin referans elektroda karşı açık devre potansiyeli belirlenmiştir. 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 ($0,785 \text{ cm}^2$) ile çarpılmıştır.

3.2.2.3 Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrilerinin Belirlenmesi

1,0 M HCl ve bu ortamlara $1,0 \times 10^{-5}$ M, $5,0 \times 10^{-5}$ M, $1,0 \times 10^{-4}$ M, $5,0 \times 10^{-4}$ M ve $1,0 \times 10^{-3}$ M'lık sentezlenen ALMS Schiff bazı molekülü 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, 0,5 mV/s tarama hızıyla önce katodik yöne doğru (-250 mV), daha sonra anodik yöne doğru (+250 mV) tarama yapıldı. Cihazdan elde edilen log i değerleri elektrotun yüzey alanına ($0,785 \text{ cm}^2$) bölünerek yarı logaritmik [$\log i (\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$] akım yoğunluğu değerleri belirlendi. 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 5'de tartışılmıştır.

3.2.2.4 Yumuşak Çelik Elektrotların Yüzey Morfolojilerinin Belirlenmesi

ALMS ($1,0 \times 10^{-3}$ M) molekülü içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 293 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 ALMS'nin etkisinin incelendiği çalışmada elde edilen yüzey mikrografları Bölüm 4'de verilmiştir. Ayrıca, inhibitör içermeyen ve $1,0 \times 10^{-3}$ M ALMS içeren 1,0 M HCl çözeltilerinde 293 K'de 120 saat süreyle bekletilen yumuşak çelik elektrotların yüzey morfolojileri AFM ile de incelenmiş ve elde edilen üç boyutlu yüzey mikrografları Bölüm 4'de verilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrilerinin Değerlendirilmesi

Yumuşak çeliğin elektrokimyasal davranışı; 293 K'de, inhibitörsüz 1,0 M HCl içinde ve bu ortamda $1,0 \times 10^{-5}$ M– $1,0 \times 10^{-3}$ M ALMS içeren inhibitörlü çözeltilerde, yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri çizilerek incelenmiştir. Yumuşak çeliğin 293 K'de inhibitörsüz ortamdaki E_{kor} değeri -0,491 V'dur. ALMS içeren ortamlarda E_{kor} değerlerinin dağılımı -0,484 V ile -0,497 V arasında olmuştur (Çizelge 4.1 ve Şekil 4.1).

Çizelge 4.1 Farklı derişimlerde ALMS içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 293 K'de yumuşak çeliğin potansiyodinamik polarizasyon parametreleri

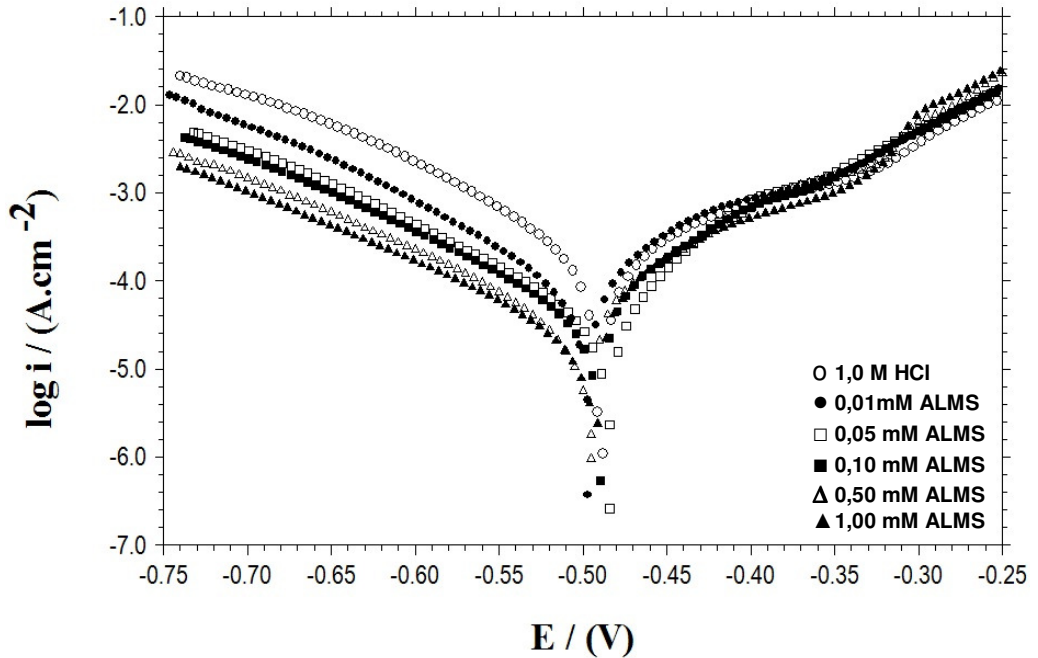
ALMS Derişimi (M)	E_{kor} (V / Ag/AgCl)	$-\beta_c$ (mV/dec)	i_{kor} ($\mu A.cm^{-2}$)	$\dot{I}E$ (%)
0	-0,491	102	237	-
$1,0 \times 10^{-5}$	-0,497	97	69	71
$5,0 \times 10^{-5}$	-0,484	104	33	86
$1,0 \times 10^{-4}$	-0,489	107	33	86
$5,0 \times 10^{-4}$	-0,495	112	26	89
$1,0 \times 10^{-3}$	-0,491	118	19	92

İnhibitörsüz ortamda i_{kor} değeri $237 \mu A/cm^2$ iken, inhibitör derişimi arttıkça akım yoğunluğu değerleri azalmıştır. ALMS derişimi $1,0 \times 10^{-5}$ M, $5,0 \times 10^{-5}$ M, $1,0 \times 10^{-4}$, $5,0 \times 10^{-4}$ M ve $1,0 \times 10^{-3}$ M olan çözeltilerde sırasıyla 69, 33, 33, 26 ve $19 \mu A/cm^2$ olmuştur. Hem katodik hem de anodik eğrilerde, çalışılan tüm derişimlerde ALMS'nin katkısı 1,0 M HCl'li ortamdaki daha düşük akım yoğunlukları göstermiştir (Şekil 4.1). Bu nedenlerle ALMS'nin HCl'li ortamda *katodik eğilimli karma inhibitör* olarak davrandığı düşünülmektedir [43,65].

Çalışılan inhibitörlü tüm çözeltilerde, inhibitör derişimi arttıkça inhibisyon etkinliği değerleri de artmıştır. İnhibisyon etkinliği değerlerinin dağılım aralığı % 71–92 olmuştur. Katodik Tafel sabiti ($-\beta_c$) inhibitörsüz ortamda 102 mV/dec iken inhibitörlü ortamlarda 97 mV/dec–118 mV/dec aralığında değişmiştir. ALMS içeren ve içermeyen ortamlarda hesaplanan katodik Tafel sabitlerinin, birkaç değer dışında

çok fazla değişmemesi hidrojen oluşum mekanizmasının inhibitörden etkilenmediğini de göstermektedir.

HCl’li ortamda yumuşak çeliğin korozyon inhibisyonuna iki aminin: 2-[[2-[bis-(2-hidroksietil)amino]etil](2-2-hidroksietil)amino]etanol (DAME) ve 2-[[2-[bis-(2-2-hidroksietil)amino]etil](2-hidroksietil)amino]propanol (DAMP) etkisinin incelendiği bir çalışmada, DAME ve DAMP’ın inhibitör etkinlikleri adsorpsiyon mekanizması ile açıklanmıştır. DAME’nin katılmasının polarizasyon eğrilerinin hem anodik hem katodik dallarında inhibitif etki yarattığı ve DAME’nin ilavesi genellikle inhibitörsüz çelikle karşılaştırıldığında E_{corr} değerini negatif yöne kaydırmıştır. İnhibitörsüz ortamda E_{corr} -0,444 V iken inhibitörlü ortamlarda -0,442 V – -0,461 V olmuştur. Böylece bu inhibitörün katılması, demirin çözünmesini yavaşlattığı gibi hidrojen çıkışı tepkimesini de geciktirdiği şeklinde yorumlanmıştır. Paralel katodik Tafel eğrilerinin, hidrojen çıkışının aktivasyon kontrollü olduğu ve indirgenme mekanizmasının inhibitör varlığıyla etkilenmediği ifade edilmiştir.



Şekil 4.1 ALMS içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 293 K’de elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri

Aynı çalışmada katodik Tafel eğimi (β_c), DAME katılmasıyla çok az bir değişme göstermiştir. İnhibitörsüz ortamda β_c 178 mV/dec iken inhibitörlü ortamlarda 169 mV/dec – 179 mV/dec olmuştur. β_c 'deki bu çok az değişme, DAME derişimi arttırıldıkça metal yüzeyindeki uygun katodik bölgelerin, basit bir blokaj ile kapatılarak inhibisyon etki gösterdiği, hidrojen çıkışı için gerekli alanın azaldığı, çözünme hızının yavaşladığı öne sürülmüştür [66].

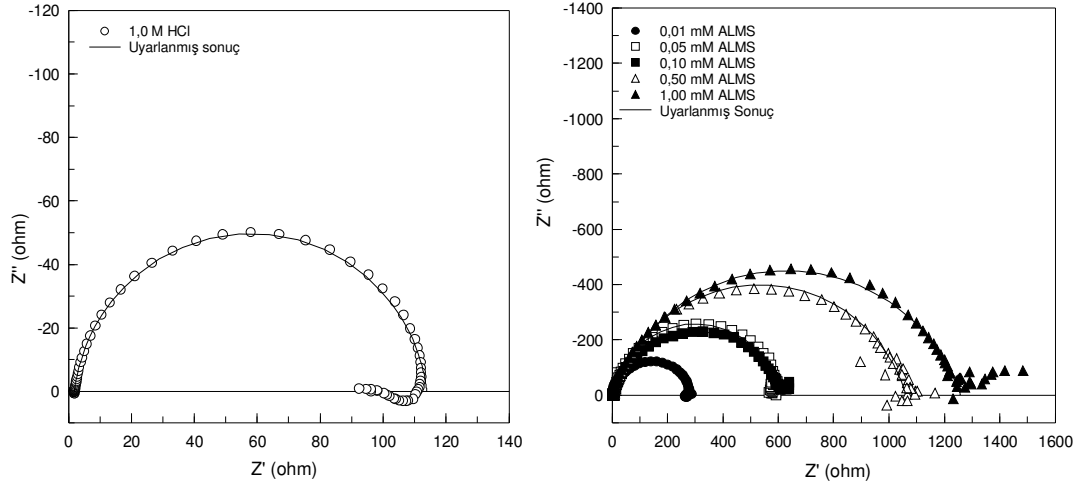
0,5 M HCl çözeltisindeki yumuşak çeliğin korozyonuna 2-[(5-merkaptο-1,3,4-tiyadiazol-2-ilimino)metil]fenol Schiff bazının (MTMP) incelendiği bir çalışmada β_c değerleri Schiff bazı varlığında azaldığından 0,5 M HCl çözeltisine MTMP ilavesinin, hidrojen çıkışı tepkimesinin mekanizmasını değiştirdiği şeklinde yorumlanmıştır [67]. Şekil 4.1'de net bir şekilde görüldüğü gibi katodik Tafel eğrileri paraleldir. Bu durum, Herrag ve arkadaşlarının belirttiği gibi hidrojen çıkışının aktivasyon kontrollü olduğu ve indirgenme mekanizmasının inhibitör varlığıyla etkilenmediği şeklinde yorumlanmıştır [66].

4.2. Alternatif Akım (A.C.) İmpedans ve Lineer Polarizasyon Direnci Bulgularının Değerlendirilmesi

Yumuşak çeliğin elektrokimyasal davranışı; inhibitörsüz 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl + X M inhibitörlü ($1,0 \times 10^{-5}$ M, $5,0 \times 10^{-5}$ M, $1,0 \times 10^{-4}$, $5,0 \times 10^{-4}$ M ve $1,0 \times 10^{-3}$ M ALMS) çözeltiler ile AC impedans yöntemiyle belirlenmiştir. Elde edilen Nyquist diyagramları Şekil 4.2'de verilmiştir. CHI 608 D model elektrokimyasal analizör cihazından elde edilen deneysel veriler “txt uzantılı” dosyalar halinde kaydedilerek bu verilerden ZView yazılımı yardımıyla sistemin eşdeğer devresi oluşturulmuştur (Şekil 4.3).

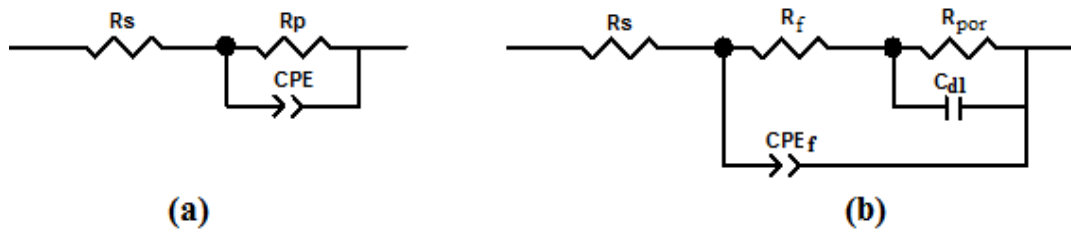
Şekil 4.3'de inhibitörlü ortamlarda önerilen eşdeğer devre modelinin inhibitörsüz ortamda önerilen eşdeğer devre modelinden farklı olduğu görülmektedir. İnhibitörsüz ortamdaki eşdeğer devre modelinde; çözelti direnci (R_s), polarizasyon direnci (R_p), ve sabit faz elementi (CPE) bulunurken, inhibitörlü ortamlarda; R_s , film direnci (R_f), por direnci (R_{por}), yük transfer direnci (R_{ct}), difüz tabaka direnci (R_d), birikinti

direnci (R_a) $\{R_p = R_f + R_{por} (R_{por} = R_{ct} + R_d + R_a)\}$ CPE_f (film kapasitansı) ve C_{dl} (çift tabaka kapasitansı) bulunmaktadır.



Şekil 4.2 Farklı derişimlerde ALMS 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; çözeltili direnci (R_s) $1,9\Omega$, sabit faz elementi (CPE) $276 \mu F/cm^2$ ve sabit faz elementi katsayısı (inhomogeneity factor = n) $0,924$ olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.3 Eşdeğer Devre (R_s : Çözeltili direnci, R_p : Polarizasyon Direnci, R_f : Film direnci, R_{por} : Por direnci, CPE_1 : Film kapasitansı, C_{dl} : Çift tabaka kapasitansı)

Aynı işlemler farklı derişimlerde ALMS içeren tüm çözeltiler için de tekrarlanmıştır. Bu şekilde belirlenen impedans parametreleri ve hesaplanan % İE değerleri Çizelge 4.2'de verilmiştir. Şekil 4.2'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.

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

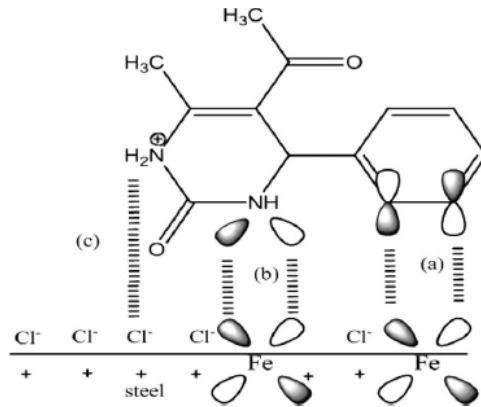
ALMS Derişimi (M)	E_{kor} (V)	CPE ($\mu F \cdot cm^{-2}$)	n	R_s (Ω)	R_p (Ω)	$\dot{I}E$ (%)	R_{lpr} (Ω)	$\dot{I}E^*$ (%)
0	-0,491	276	0,924	1,9	112	-	102	-
$1,0 \times 10^{-5}$	-0,497	90,2	0,894	1,8	281	59	276	63
$5,0 \times 10^{-5}$	-0,484	72,2	0,903	1,4	600	81	585	83
$1,0 \times 10^{-4}$	-0,489	69,8	0,834	1,8	616	82	632	84
$5,0 \times 10^{-4}$	-0,495	54,5	0,824	2,1	1058	89	1121	90
$1,0 \times 10^{-3}$	-0,491	48,0	0,791	1,6	1257	91	1342	92

*Lineer polarizasyon direncinden hesaplanan yüzde inhibisyon etkinliği

İnhibitör içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde R_p değeri 112 Ω olmuştur. Bu ortama inhibitör eklendiğinde, R_p değerleri artmıştır. $1,0 \times 10^{-3}$ M ALMS içeren çözeltinin R_p değeri en yüksek değerini almış 1257 Ω olmuş, en yüksek inhibisyon etkinliği değeri de bu derişimde saptanmıştır (% 91). İnhibitörsüz ortamda sabit faz elementi (CPE) değeri 276 $\mu F/cm^2$ iken, ortama ALMS ilave edildiğinde azalmış, en yüksek derişimde 48 $\mu F/cm^2$ olmuştur (Çizelge 4.2). Polarizasyon direncindeki artış, çift tabaka kapasitansındaki azalma, dolayısıyla inhibisyon etkinliğindeki artış, inhibitör derişimi arttıkça yumuşak çelik yüzeyine tutunan ALMS molekül sayısının arttığının bir kanıtıdır. İnhibitörsüz çözeltide R_s değeri 1,9 Ω iken inhibitörlü ortamlarda önemli bir değişiklik göstermemiştir. Sabit faz katsayısı (“n”), inhibitörsüz ortamda 0,924 iken inhibitörlü ortamlarda daha küçük değerler almıştır (0,791–0,903). $1,0 \times 10^{-3}$ M ALMS içeren çözeltide en düşük değerini almış ve 0,791 olmuştur. Bu düşme organik moleküllerin çift tabakaya yerleşmesi sonucu ideal kapasitörden sapmasını göstermektedir. Korozyon potansiyeli değeri inhibitörsüz ortamda -0,491 V iken inhibitörlü ortamlarda değişiklik göstermemiş -0,484 V – -0,497 V arasında değişmiştir. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi metaller üzerinde organik inhibitörlerin koruyucu özelliklerinin araştırılmasında kullanılan hızlı ve kolay bir yöntemdir. Metal/çözelti ara yüzeyini bozmadığı için bu yöntemle daha güvenilir sonuçlar elde edilmektedir [68].

ALMS derişiminin artmasıyla; polarizasyon direnci ve inhibisyon etkinliği değerlerindeki artış ve CPE değerlerindeki azalış, bazı araştırmacıların da belirttikleri gibi yumuşak elik yüzeyine tutunan organik moleküllerin sayısının artışından kaynaklanmaktadır [28,67,69]. Çizelge 4.2’de gösterildiği gibi ALMS eklenmesi CPE değerlerini azaltmış ve R_p değerlerini arttırmıştır. CPE’deki azalma, yerel dielektrik sabitindeki azalmadan ve /veya çift tabakanın kalınlığındaki artmaktan kaynaklanmaktadır [67]. Bu olayların sebebi; metal yüzeyine inhibitör moleküllerin adsorpsiyonu sonucunda, metal yüzeyinde önceden adsorplanan diğer iyonların ve su moleküllerinin aşamalı olarak yer değiştirmesidir. Daha büyük ALMS moleküllerinin adsorpsiyonu sonucu çift tabaka kalınlığındaki artmaya sebep olmakta bu sebeple kapasite değerleri azalmaktadır [70]. Metal/zlti ara yüzeyinde inhibitör moleküllerinin adsorpsiyonu, R_p değerlerini arttırmaktadır. R_p ’nin artması, yumuşak çeliğin korozyon hızını azaltmaktadır.

Hidroklorik asit zltisi içindeki yumuşak çeliğin korozyonuna 3,4-dihidropirimidin-2(1H)-on’ların etkilerinin incelendiği bir çalışmada, ortama DHPM eklenmesi, elektrot yüzeyindeki su moleküllerinin DHPM molekülleri ile yer değiştirmesi sonucunda C_{dl} değerlerinin düşmesine sebep olduğu belirtilmiştir.



şekil 4.4 1,0 M HCl zltisindeki yumuşak elik yüzeyinde DHPM’lerin adsorpsiyon davranışlarının şematik gösterilişi: [71] (a) geri bağlanma (feedback bağı), (b) kimyasal adsorpsiyon, (c) elektrostatik etkileşim (fiziksel adsorpsiyon)

Sulu fazdaki organik inhibitör moleküllerinin metal yüzeyine adsorpsiyonunun, sulu fazdaki organik moleküller ve metal yüzeyindeki su molekülleri arasında, yer-

değiştirme süreci gibi kabul edilebileceği öne sürülmüştür. Yumuşak çelik yüzeyine inhibitör moleküllerinin adsorpsiyonu, metal yüzeyinden su moleküllerinin desorpsiyonu ile dengede olmak zorunda olduğu belirtilmektedir [66,71]:



İnhibisyonun mekanizmasına açıklama getirmek için, metal yüzeyi ile koruyucu organik inhibitör arasındaki etkileşimi iyi anlamak gerekmektedir. Çelikler, hidroklorik asit çözeltisinde sıfır yük potansiyeline göre (potential of zero charge: PZC) pozitif yüklenmektedirler. Hidroklorik asit çözeltisindeki DHPM'ler, Şekil 4.4'de belirtildiği gibi ya nötr molekül ya da protonlanmış formu (katyon hali) olarak bulunurlar. ALMS'nin yapısı DHPM'nin yapısına benzediği için bu adsorpsiyon modelinin, bu araştırma için kullanılabileceği düşünülmüş ve Şekil 4.4'de şematik şekilde adsorpsiyon modeli verilmiştir.

Yumuşak çeliğin elektrokimyasal davranışı, inhibitörsüz 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl + ALMS derişimi $1,0 \times 10^{-5}$ M, $5,0 \times 10^{-5}$ M, $1,0 \times 10^{-4}$, $5,0 \times 10^{-4}$ M ve $1,0 \times 10^{-3}$ M olan çözeltilerde iki saatlik bekleme süresi sonunda bir başka teknik olan, polarizasyon direnci yöntemiyle belirlenmiştir. Yumuşak çeliğin referans elektroda karşı denge potansiyeli belirlendikten sonra ± 10 mV'luk potansiyel aralığında akım-potansiyel (I-E) eğrileri oluşturulmuştur. Bu eğrilerin eğiminden hesaplanan lineer polarizasyon direnci (R_{1pr}) değerleri ve % İE değerleri Çizelge 4.2'de verilmiştir.

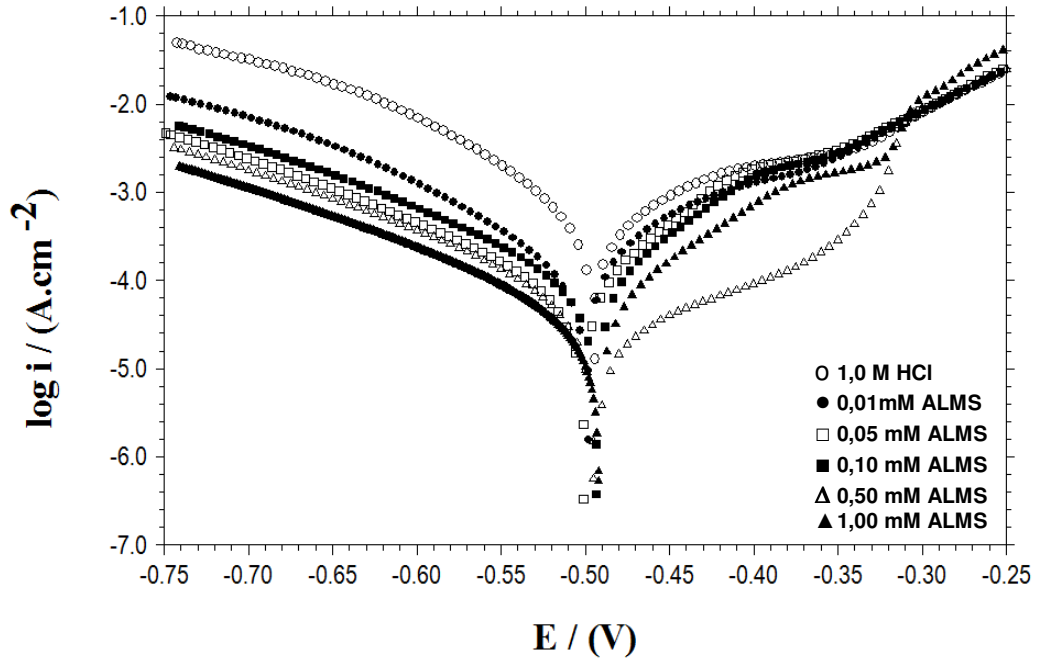
İnhibitörsüz ortamda yumuşak çelik elektrodun polarizasyon direnci değeri (R_{1pr}) 102 Ω iken ortama $1,0 \times 10^{-5}$ M, $5,0 \times 10^{-5}$ M, $1,0 \times 10^{-4}$, $5,0 \times 10^{-4}$ M ve $1,0 \times 10^{-3}$ M ALMS ilave edildikçe artmış ve sırasıyla 276 Ω , 585 Ω , 632 Ω , 1121 Ω ve 1342 Ω olmuştur. R_{1pr} değerlerinden hesaplanan inhibisyon etkinliği değerlerinin dağılım aralığı % 63–92 olarak saptanmıştır. Lineer polarizasyon direnci yöntemiyle belirlenen polarizasyon dirençleri (R_{1pr}) ve % *İE değerleri, impedans yöntemiyle belirlenen direnç ve inhibisyon etkinliği değerleri ile önemli derecede uyum göstermiştir (Çizelge 4.2).

4.3. Farklı Sıcaklıklarda ALMS İçeren Çözeltilerin Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrilerinin Değerlendirilmesi

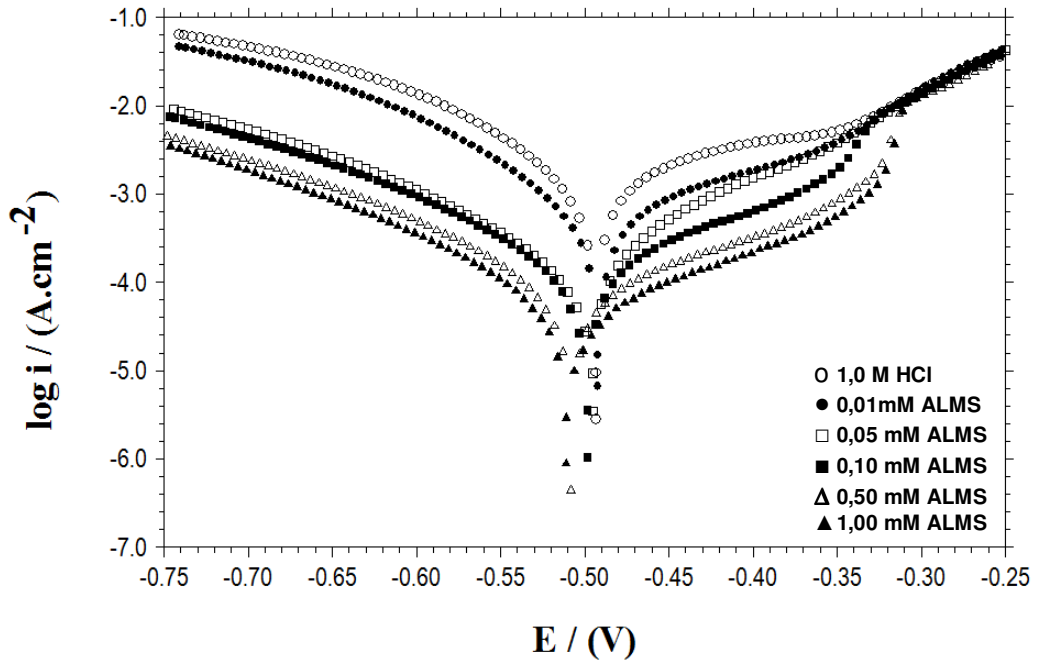
Farklı sıcaklıklarda ve farklı derişimlerde ALMS molekülü içeren ve içermeyen 1,0 M HCl’li ortamlarda potansiyodinamik polarizasyon eğrileri oluşturulmuş ve elde edilen akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.5, Şekil 4.6 ve Şekil 4.7’de verilmiştir. Katodik Tafel eğrileri; 293 K’de olduğu gibi (Şekil 4.1) 303 K, 313 K ve 323 K’de de paraleldir (Şekil 4.5–Şekil 4.7). Yüksek sıcaklıklarda elde edilen eğrilerden de hidrojen çıkışının aktivasyon kontrollü olduğu ve indirgenme mekanizmasının inhibitör varlığıyla etkilenmediği sonucuna varılmıştır. Şekil 4.5–Şekil 4.7’deki eğrilerden hesaplanan korozyon parametreleri; E_{kor} , i_{kor} , $-\beta_c$ ile % İE değerleri Çizelge 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4.3 Farklı sıcaklıklarda ALMS içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin potansiyodinamik polarizasyon parametreleri

ALMS Derişimi (M)	Sıcaklık (K)	E_{kor} (V/Ag/AgCl)	$-\beta_c$ (mV/dec)	i_{kor} ($\mu A.cm^{-2}$)	İE (%)
1,0 M HCl	293	-0,491	102	237	-
	303	-0,494	107	671	-
	313	-0,493	135	2001	-
	323	-0,494	212	8360	-
$1,0 \times 10^{-5}$	293	-0,497	97	69,3	71
	303	-0,498	105	129	81
	313	-0,492	111	748	63
	323	-0,489	122	1114	87
$5,0 \times 10^{-5}$	293	-0,484	104	33,3	86
	303	-0,501	126	72,7	89
	313	-0,495	117	133	93
	323	-0,494	105	251	97
$1,0 \times 10^{-4}$	293	-0,489	107	33,2	86
	303	-0,493	125	89,4	87
	313	-0,498	129	144	93
	323	-0,507	129	236	97
$5,0 \times 10^{-4}$	293	-0,495	112	25,6	89
	303	-0,495	130	55,5	92
	313	-0,508	128	92,0	95
	323	-0,503	125	99,0	99
$1,0 \times 10^{-3}$	293	-0,491	118	19,4	92
	303	-0,492	132	34,6	95
	313	-0,511	126	67,0	97
	323	-0,511	143	69,9	99

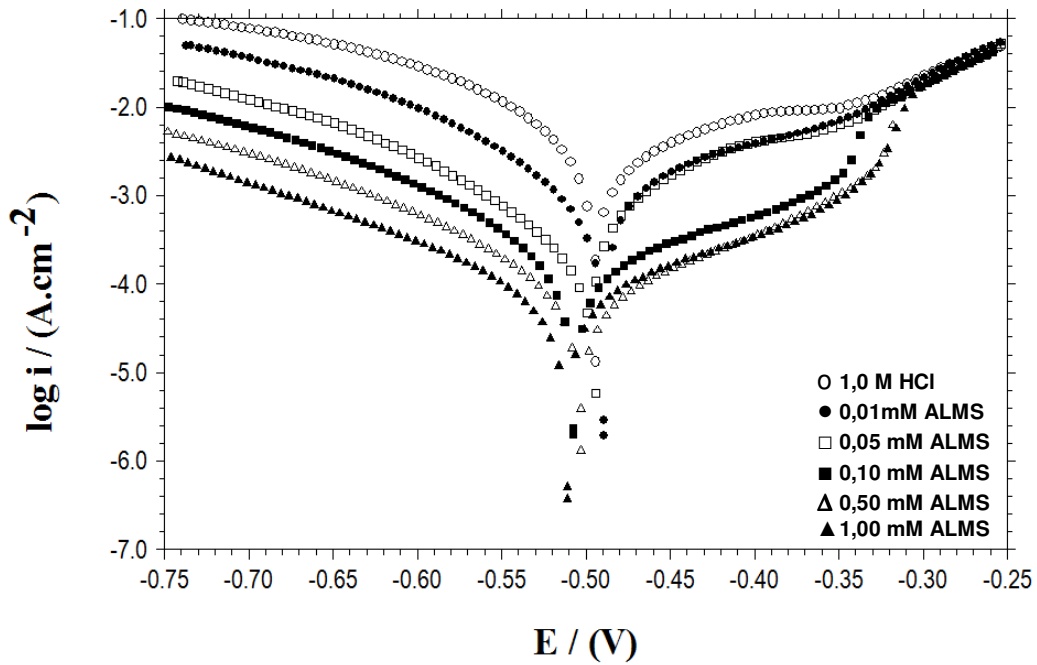


Şekil 4.5 ALMS içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 303 K’de elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri



Şekil 4.6 ALMS içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 313 K’de elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri

1,0 M HCl çözeltisinde 293 K, 303 K, 313 K ve 323 K'de saptanan; E_{kor} değerleri sırasıyla -0,491 V, -0,494 V, -0,493 V ve -0,494 V olmuştur. Ortama ALMS molekülünün ilave edilmesi korozyon potansiyellerini çok az negatif potansiyellere kaydırmıştır. İnhibitörlü ortamlarda E_{kor} 'un dağılım aralığı -0,484– -0,511 V'tur (Çizelge 4.3). İnhibitörsüz 1,0 M HCl çözeltisinde 293 K, 303 K, 313 K ve 323 K'de saptanan; i_{kor} değerleri de sırasıyla $237 \mu A/cm^2$, $671 \mu A/cm^2$, $2001 \mu A/cm^2$ ve $8360 \mu A/cm^2$ 'dir (Şekil 4.5– Şekil 4.7 ve Çizelge 4.3). i_{kor} değerleri inhibitörlü tüm ortamlarda ve tüm sıcaklıklarda inhibitörsüz ortamlardakinden daha düşük olmuştur. Hem inhibitörlü hem inhibitörsüz ortamlarda sıcaklık arttıkça beklenildiği gibi i_{kor} değerleri de artmıştır. En düşük ALMS derişiminde ve en yüksek sıcaklıkta, i_{kor} en yüksek değerini almış $1114 \mu A/cm^2$ olmuştur. Akım yoğunluğu en düşük değerini en derişik ALMS içeren çözeltide en düşük sıcaklıkta almış $19,4 \mu A/cm^2$ olmuştur. Sıcaklık 293 K'den 323 K'e kadar artırıldığında, hem inhibitörsüz hem de inhibitörlü ortamda, iyonik iletkenlik arttığından, akım yoğunluğu değerleri artmıştır (Çizelge4.3).



Şekil 4.7 ALMS içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 323 K'de elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri

Sıcaklık artışıyla akım yoğunluğu değerlerinin artması, inhibitör moleküllerinin, metalin çözünmesi sonucu yüzeyde koruyucu etki gösteremediği sonucuna varılmıştır. Korozyon akım yoğunluğu değerlerinden hesaplanan inhibisyon etkinliği değerleri; 313 K ve 1×10^{-5} M ALMS içeren çözelti hariç her sıcaklıkta derişim arttıkça ve tüm derişimde de sıcaklık arttıkça artmıştır. 1×10^{-5} M ALMS içeren çözeltilerde 313 K sıcaklıkta inhibisyon etkinliği en küçük değerini almış % 63 olmuştur. İnhibisyon etkinliği en yüksek değerini $5,0 \times 10^{-4}$ M ve $1,0 \times 10^{-3}$ M ALMS içeren çözeltilerde en yüksek sıcaklıklarda almış % 99 olmuştur (Çizelge 4.3).

İnhibisyon etkinliği değerlerinden anlaşıldığı gibi sıcaklık artışı korozif ortamdaki yumuşak çeliğin çözünmesini oldukça azaltmıştır. ALMS molekülü içeren ortamlarda özellikle en yüksek ALMS derişimlerinde anodik ve katodik akımlar düşmekte yumuşak çeliğin korozyonu inhibitörsüz ortama göre çok daha yavaş gerçekleşmektedir. İnhibisyon etkinliği değerleri; hem ALMS derişimi, hem de sıcaklık arttıkça artmıştır. Bu durum, inhibitör moleküllerinin, korozyon ürünleriyle birlikte metal yüzeyine etkin bir şekilde adsorplandıkları şeklinde yorumlanmıştır. İnhibitörsüz ortamda katodik Tafel sabiti ($-\beta_c$) 102 mV/dec–212 mV/dec arasında değişirken, ALMS molekülü içeren ortamlarda 97 mV/dec–143 mV/dec arasında değişmiştir. Çalışılan tüm sıcaklıklarda inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlarda hesaplanan katodik Tafel sabitlerinin, birkaç değer dışında çok fazla değişmemesi hidrojen oluşum mekanizmasının sıcaklıktan etkilenmediğini göstermektedir [72].

4.4 Farklı Sıcaklıklarda ALMS İçeren Çözeltilerin Alternatif Akım (A.C.) İmpedans ve Lineer Polarizasyon Direnci Bulgularının Değerlendirilmesi

Asidik çözeltilerde ve farklı derişimlerde ALMS molekülü içeren ortamlarda 303 K, 313 K ve 323 K sıcaklıklarda AC imedans tekniği elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.8, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da verilmiştir. Şekil 4.8–Şekil 4.10'daki eğrilerden hesaplanan korozyon parametreleri; R_s , R_p , n , CPE ile % İE değerleri Çizelge 4.4'de verilmiştir.

İnhibitör içermeyen 1,0 M HCl çözeltilinde 303K, 313 K ve 323 K sıcaklıklarda R_p değeri sırasıyla 48,0 Ω , 22,5 Ω , 7,40 Ω olmuştur. Bu ortama inhibitör eklendiğinde,

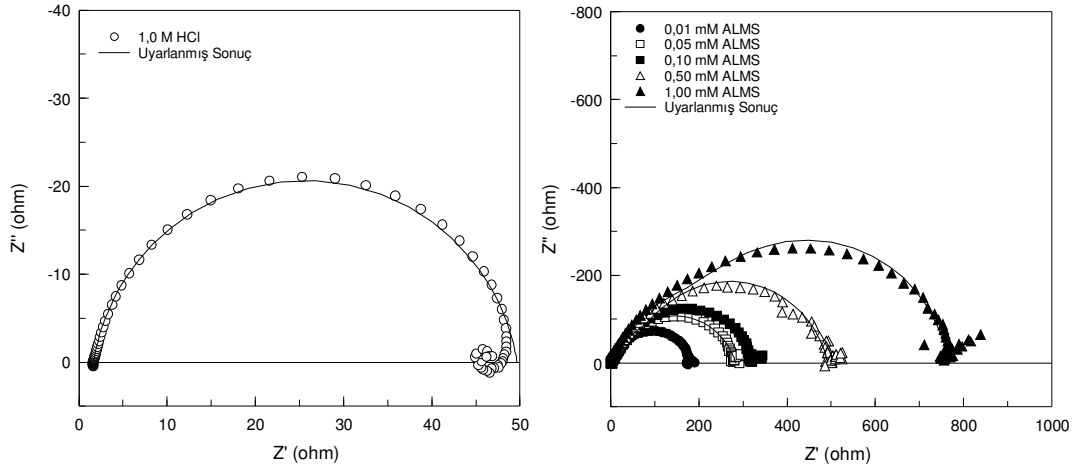
ALMS derişimi arttıkça çalışılan tüm sıcaklıklarda R_p değerleri de artmıştır (izelge 4.4). Yine çalışılan tüm sıcaklıklarda en yüksek R_p değeri $1,0 \times 10^{-3}$ M ALMS içeren çözeltelerde olmuş, 303 K'de 764 Ω , 313 K'de 398 Ω ve 323 K'de 353 Ω olmuştur.

Çizelge 4.4 Farklı sıcaklıklarda ALMS içeren ve içermeyen asidik ortamlarda EIS ve LPR limlerinden belirlenen korozyon parametreleri

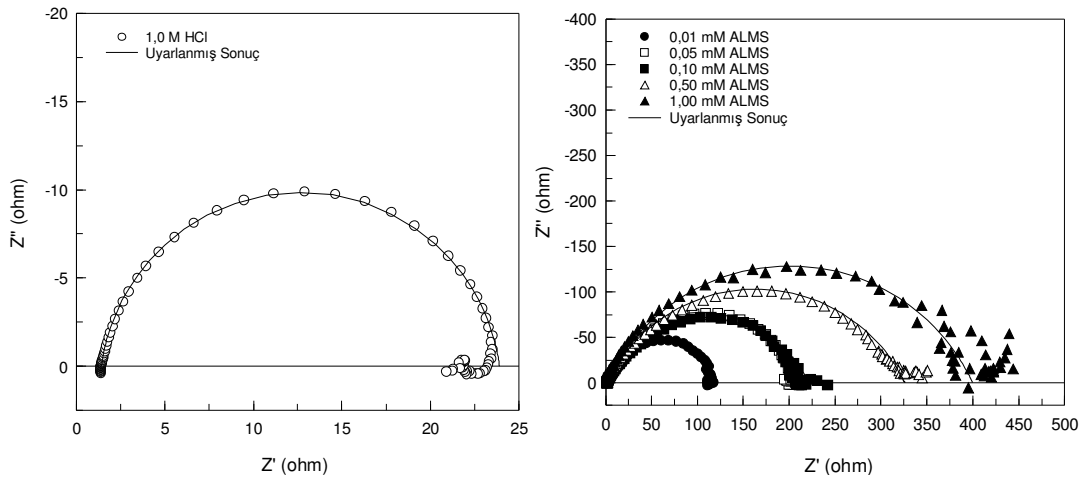
ALMS Derişimi (M)	Sıcaklık (K)	E_{kor} (V/ Ag/AgCl)	CPE ($\mu F \cdot cm^{-2}$)	n	R_s (Ω)	R_p (Ω)	$\%IE$ (%)	R_{pr} (Ω)	$\%IE$ (%)
1,0 M HCl	293	-0,491	276	0,924	1,9	112	-	102	-
	303	-0,494	419	0,905	1,7	48,0	-	59,6	
	313	-0,493	513	0,916	1,4	22,5	-	23,1	
	323	-0,494	1304	0,884	1,3	7,40	-	7,04	
$1,0 \times 10^{-5}$	293	-0,497	90,2	0,894	1,8	281	59	276	63
	303	-0,498	165	0,853	1,7	181	73	187	68
	313	-0,492	248	0,863	1,4	116	81	117	80
	323	-0,489	350	0,872	1,5	46	84	43	84
$5,0 \times 10^{-5}$	293	-0,484	72,2	0,903	1,4	600	81	585	83
	303	-0,501	117	0,790	1,5	282	83	278	79
	313	-0,495	248	0,863	1,4	116	81	151	85
	323	-0,494	350	0,872	1,5	46	84	93	92
$1,0 \times 10^{-4}$	293	-0,489	69,8	0,834	1,8	616	82	632	84
	303	-0,493	97	0,801	1,5	323	85	345	83
	313	-0,498	123	0,723	1,4	220	90	219	89
	323	-0,507	164	0,754	1,2	144	95	143	95
$5,0 \times 10^{-4}$	293	-0,495	54,5	0,824	2,1	1058	89	1121	91
	303	-0,495	59,4	0,814	1,8	491	90	522	89
	313	-0,508	100	0,780	1,4	324	93	335	93
	323	-0,503	77,8	0,709	1,1	298	98	297	98
$1,0 \times 10^{-3}$	293	-0,491	48,0	0,791	1,6	1257	91	1342	92
	303	-0,492	28,5	0,844	1,6	764	94	827	93
	313	-0,511	66,2	0,747	1,2	398	94	435	95
	323	-0,511	34,0	0,848	1,1	353	98	338	98

*Lineer polarizasyon direncinden hesaplanan yüzde inhibisyon etkinliği

ALMS derişimi arttıkça R_p değerleri artarken, sıcaklık arttıkça R_p değerleri azalmıştır. En yüksek inhibisyon etkinliği değeri de en yüksek ALMS derişiminde ($1,0 \times 10^{-3}$ M) saptanmıştır (% 98). İnhibitörsüz ortamda sabit faz elementi (CPE) değeri 303 K'de 419 $\mu F/cm^2$, 313 K'de 513 $\mu F/cm^2$ ve 323 K'de 1304 $\mu F/cm^2$ iken, ortama ALMS ilave edildiğinde çalışılan tüm sıcaklıklarda ve derişimlerde azalmış, en yüksek derişimlerde 303 K'de 28,5 $\mu F/cm^2$, 313 K'de 66,2 $\mu F/cm^2$ ve 323 K'de 34 $\mu F/cm^2$ olmuştur (izelge 4.4).

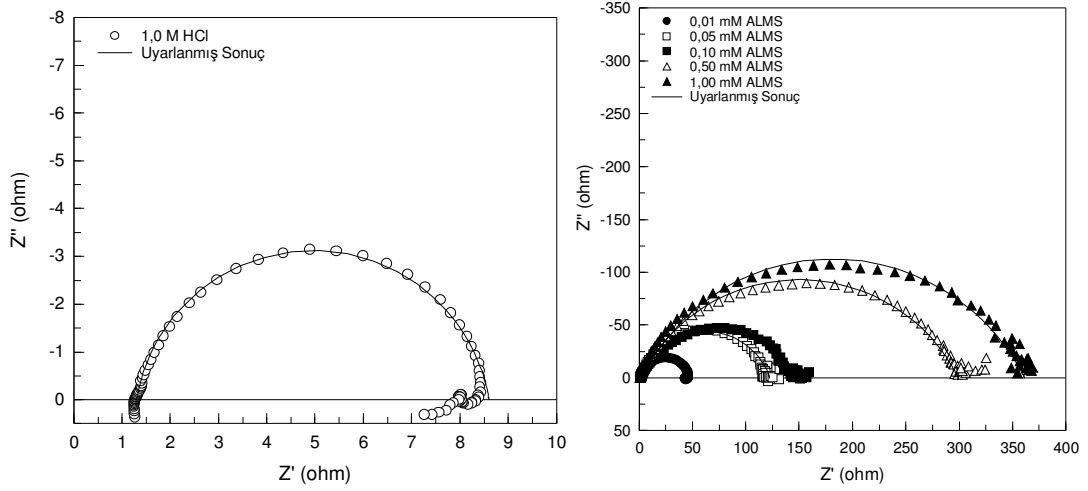


Şekil 4.8 Farklı derişimlerde ALMS içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 303 K'de 2 saat bekleme süresi sonunda elde edilen Nyquist eğrileri



Şekil 4.9 Farklı derişimlerde ALMS içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 313 K'de 2 saat bekleme süresi sonunda elde edilen Nyquist eğrileri

Şekil 4.8, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10 incelendiğinde, polarizasyon direnci değerleri; ALMS derişimi arttıkça artmış, sabit faz elementi değerleri azalmıştır. Ancak beklenildiği gibi sıcaklık artışıyla polarizasyon direnci değerleri azalırken inhibisyon etkinliği değerleri artmıştır. Sıcaklığın artmasıyla polarizasyon direncindeki azalma, çift tabaka kapasitansındaki artma, sıcaklık artışına bağlı olarak yumuşak çelik yüzeyine tutunan ALMS molekül sayısının azaldığının bir kanıtıdır.



Şekil 4.10 Farklı derişimlerde ALMS içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 323 K’de 2 saat bekleme süresi sonunda elde edilen Nyquist eğrileri

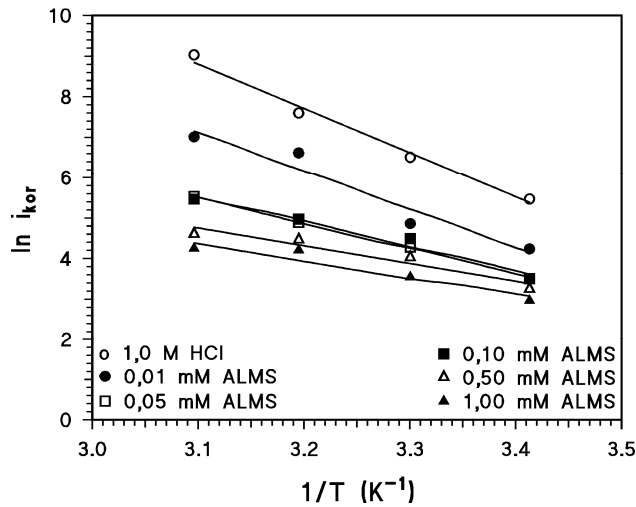
Çalışılan tüm sıcaklıklarda ve ALMS içermeyen çözeltilerde R_s değerinin dağılım aralığı $1,3 \Omega - 1,9 \Omega$ iken inhibitörlü ortamlarda ise $1,1 \Omega - 2,1 \Omega$ olmuştur. Sabit faz elementi katsayısı (“n”), inhibitörsüz ortamlarda 0,884-0,924 iken inhibitörlü ortamlarda daha küçük değerler almıştır (0,709–0,903). Bu düşme organik moleküllerin çift tabakaya yerleşmesi sonucu ideal kapasitörden sapmasını göstermektedir. Korozyon potansiyeli değerlerinin dağılımı 303 K, 313 K ve 323 K sıcaklıklarda inhibitörsüz ortamlarda -0,491 V ile -0,494 V iken, inhibitörlü ortamlarda ise -0,484 V – -0,511 V arasında değişmiştir.

Farklı sıcaklıklarda (303 K, 313 K ve 323 K) yumuşak çeliğin elektrokimyasal davranışı inhibitörsüz 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl + X M inhibitörlü ($1,0 \times 10^{-5}$ M, $5,0 \times 10^{-5}$ M, $1,0 \times 10^{-4}$ M, $5,0 \times 10^{-4}$ M ve $1,0 \times 10^{-3}$ M ALMS) çözeltiler ile iki saatlik bekleme süresi sonunda polarizasyon direnci yöntemiyle de belirlenmiştir. Hesaplanan lineer polarizasyon direnci (R_{lpr}) değerleri ve % İE değerleri Çizelge 4.4’de verilmiştir. İnhibitörsüz ortamda 293 K- 323 K sıcaklıklarda yumuşak çelik elektrodun polarizasyon direnci değeri (R_{lpr}) sırasıyla 102Ω , $59,6 \Omega$, $23,1 \Omega$ ve $7,04 \Omega$ olmuştur. Ortama ALMS molekülü ilave edildikçe derişim arttıkça polarizasyon direnci değerleri artmış ve en yüksek polarizasyon direnci değeri 1×10^{-3} M ALMS içeren çözeltide ve 293 K’de görülmüştür. Beklenildiği gibi, ALMS derişimi arttıkça direnç değerleri artarken, sıcaklık arttıkça azalmıştır. Yine en yüksek sıcaklıkta (323

K) en yüksek polarizasyon değeri en yüksek ALMS derişiminde 338 Ω olmuştur (Çizelge 4.4). Lineer polarizasyon direnci yöntemiyle belirlenen polarizasyon direnci değeri impedans yöntemiyle belirlenen direnç değeri ile uyum göstermektedir. R_{ipr} değerlerinden hesaplanan inhibisyon etkinliği değeri sıcaklık arttıkça derişime bağılı olarak da artmış ve dağılım aralığı % 63–98 olarak saptanmıştır. Lineer polarizasyon direnci yöntemiyle belirlenen % İE değeri impedans yöntemiyle belirlenen % İE değeri ile uyum göstermektedir (Çizelge 4.4).

4.5 Aktivasyon Enerjisi Sonuçlarının Değerlendirilmesi

İnhibitörsüz ve inhibitörlü ortamlarda ve çalışılan tüm sıcaklıklarda (293 K, 303 K, 313 K ve 323 K) ve derişimlerdeki ($1,0 \times 10^{-5}$ M – $1,0 \times 10^{-3}$ M) aktivasyon korozyon enerjilerini (E_a^*), hesaplamak için $\ln i_{kor}$ 'un $1/T$ 'ye göre değişimi çizilerek Şekil 4.11'deki Arrhenius doğruları elde edilmiştir. Doğruların eğiminden, inhibitörsüz ve inhibitörlü ortamlarda E_a^* hesaplanarak, bulgular Çizelge 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.11 1,0 M HCl ve farklı derişimlerde ALMS içeren ortamlarda elde edilen Arrhenius doğruları

Aktivasyon korozyon enerjisi (E_a^*) değeri, inhibitörsüz ortamda $92,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ iken ALMS molekülü içeren tüm ortamlarda inhibitörsüz ortama göre daha düşük değeri almıştır (Çizelge 4.5). ALMS molekülünün artan sıcaklıkla metal yüzeyine kimyasal olarak adsorplandıkları, yumuşak çeliğin çözünmesi sonucu oluşan korozyon ürünleriyle birlikte yüzeyde tutundukları, dolayısıyla, metal yüzeyinde

koruyucu bir film tabakası oluşturdıkları sonucuna varılmıştır. İnhibitör içermeyen ortamda hesaplanan aktivasyon enerjisi değerinin inhibitör içeren ortama göre daha küçük olmasını birçok araştırmacı fiziksel adsorpsiyon olduğu şeklinde yorumlamıştır [73-76].

Çizelge 4.5 ALMS içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde hesaplanan E_a^* değerleri

ALMS Derişimi (M)	0	$1,0 \times 10^{-5}$	$5,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-3}$
E_a^* (kJ.mol ⁻¹)	92,4	79,4	52,5	50,3	36,2	35,7

4.6 Adsorpsiyon İzoterminin Belirlenmesi

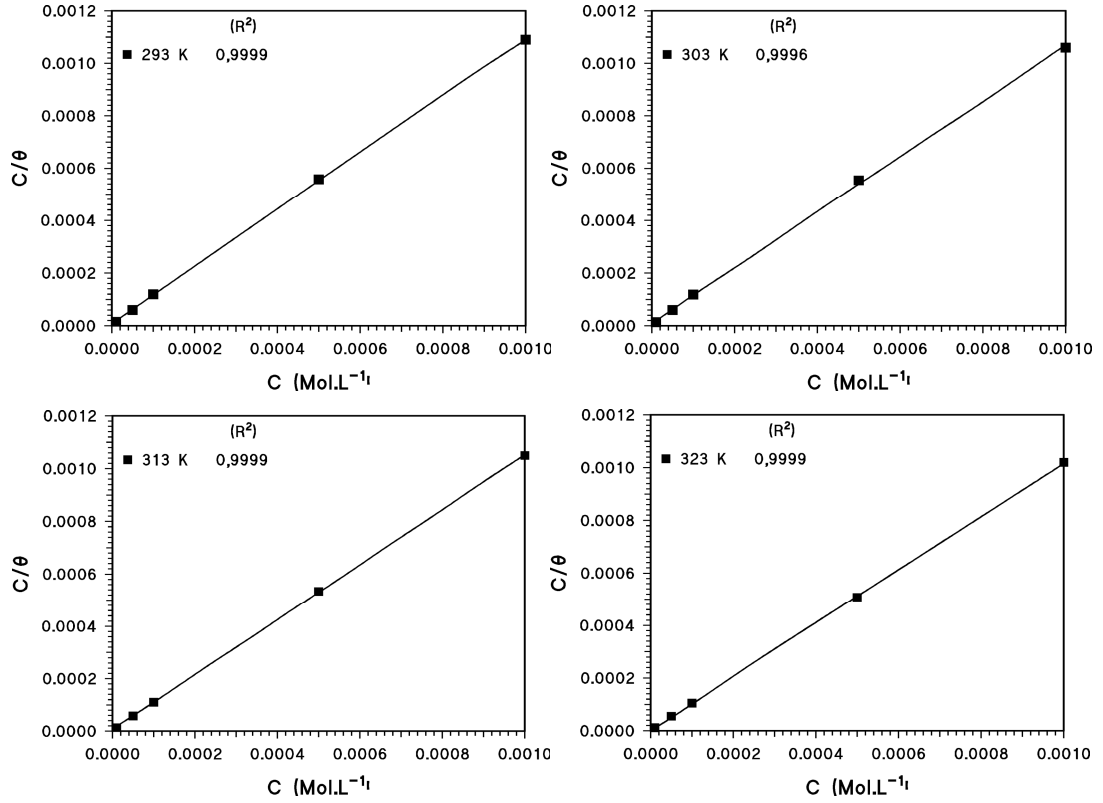
İnhibitör ve metal yüzeyi arasındaki ilişkiyi saptamak için adsorpsiyon izotermi kullanılmaktadır. Yukarıdaki, bulguların değerlendirilmesinden inhibitör moleküllerinin çelik yüzeyinde adsorplandığı anlaşılmaktadır. Metal-çözelti ara yüzeyindeki moleküler adsorpsiyonun, temel olarak korozyon inhibisyonu 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 çizilmiş ve R^2 değeri Şekil 4.12’de verilmiştir. Ortalama yüzey kaplama kesirlerinden çizilen grafikler için saptanan en yüksek R^2 değeri, Langmuir adsorpsiyon izotermi ile elde edildiği için inhibitörün, çelik yüzeyine adsorpsiyonunun, Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğuna karar verilmiştir [77].

$$\frac{\theta}{1-\theta} = KC \quad (4.1)$$

Tekrar düzenlendiğinde;

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (4.2)$$

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



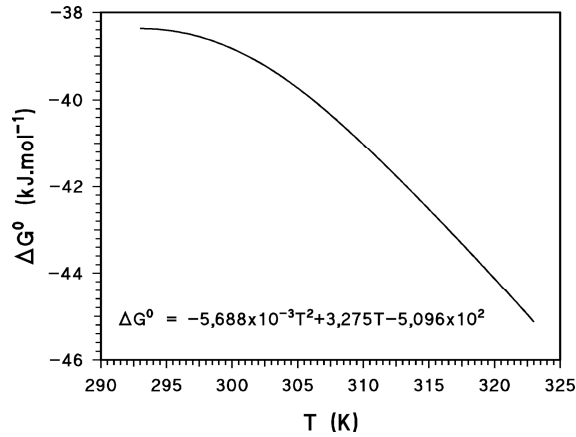
Şekil 4.12 Farklı sıcaklıklarda ALMS için elde edilen Langmuir adsorpsiyon izotermi

Langmuir izotermelerindeki doğruların C/θ eksenini (y eksenini) kestiği yerden $1/K_{ads}$ bulunmuş, adsorpsiyon denge sabiti (K_{ads}) değerleri hesaplanarak Çizelge 4.6'da gösterilmiştir. Bütün K_{ads} değerleri, birden büyük ($K_{ads}>1$) olduğu için denge, inhibitör moleküllerinin elektrot yüzeyine adsorpsiyonu yönündedir. Bulunan K_{ads} değerlerinden eşitlik 4.3 de verilen formülden hesaplanan adsorpsiyon serbest enerjisi, ΔG°_{ads} , değerleri de aynı çizelgede verilmiştir. ΔG°_{ads} değerleri, deneysel koşullar altında, adsorpsiyon sürecinin istemli olup olmadığını belirler [78]. 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 çalışmada çalışılan tüm sıcaklıklarda, ΔG°_{ads} değerleri negatiftir. Saptanan negatif değerler ($38,37 - 45,13 \text{ kJ.mol}^{-1}$), çelik yüzeyinde inhibitör moleküllerinin tutunmalarının, kendiliğinden olduğunu kanıtlamaktadır.

Genel olarak $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ 'nin -20 kJmol^{-1} 'den küçük değerlerinin, elektrostatik etkileşimi, -40 kJmol^{-1} 'den daha büyük değerlerinin, kimyasal adsorpsiyonu gösterdiği literatürde rapor edilmektedir [79,80,30]. İnhibitör derişimi arttıkça; i_{cor} değerlerinin küçülmesi, $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ değerlerinin negatif ve mutlak değerinin büyük olması, inhibitör moleküllerinin, çelik yüzeyine kendiliğinden etkin bir şekilde adsorplanarak, elektrodun korozyonu sonucu oluşan, Fe^{2+} iyonlarının difüzyonunu azaltarak, inhibitör etkisi gösterdiğini, adsorpsiyonun güçlü fiziksel adsorpsiyon olduğunu düşündürmüştür. Literatürde benzer sonuçlar verilmiştir [28-30].

4.7 Entalpi (ΔH^*) ve Entropi (ΔS^*) Değerlerinin Belirlenmesi

Termodinamik adsorpsiyon parametreleri, adsorpsiyon serbest enerjisi (ΔG_{ads}), adsorpsiyon entropisi (ΔS_{ads}) ve adsorpsiyon ısı (ΔH_{ads}) olarak bilinir. Bu termodinamik parametreler, farklı matematiksel teknikler kullanılarak hesaplanabilir.



Şekil 4.13 ALMS molekülü için hesaplanan adsorpsiyon serbest enerjisi değerlerinin sıcaklıkla değişimi

Langmuir izotermelerinden saptanan ΔG_{ads} değerlerinin mutlak sıcaklığa karşı değişimi grafiğe geçirilmiş ve Şekil 4.13 elde edilmiştir. Çizilen grafik için R^2 değeri ($R^2=0,9980$), 2°'den polinom denklemi ile elde edildiğinden adsorpsiyon entropisinin hesaplanmasında bu denklemin kullanılmasına karar verilmiştir.

Elde edilen ikinci dereceden polinom aşağıda verilmiştir.

$$\Delta G^{\circ} = -5,688 \times 10^{-3} T^2 + 3,275 T - 5,096 \times 10^2 \quad (4.4)$$

Gibbs serbest enerjinin sıcaklık ve basınca bağılılığı;

$$dG = -SdT + VdP \quad (4.5)$$

Sabit basınçta, $dP = 0$ olduğundan denklem 4.5;

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -\Delta S_{ads} \quad (4.6)$$

şeklinde yazılır. Sabit basınçta ΔG 'ye karşı T grafiğinden elde edilen ikinci dereceden polinomun türevi alındığında $-\Delta S_{ads}$ 'a eşit olduğu görülmektedir. ΔS_{ads}° değerleri çalışılan tüm sıcaklıklarda aşağıdaki eşitlik ile hesaplanabilir.

$$\Delta S_{ads} = 1,1376 \times 10^{-2} T - 3,275 \quad (4.7)$$

293 K'deki adsorpsiyon entropisinin (ΔS_{ads}) hesaplanması:

$$\Delta S_{ads} = 1,1376 \times 10^{-2} T - 3,275$$

$$\Delta S_{ads} = 1,1376 \times 10^{-2} (293) - 3,275$$

$$\Delta S_{ads} = 0,0582 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S_{293} = 58,2 \text{ J/mol'dür.}$$

Diğer sıcaklıklar için de ΔS_{ads} değerleri aynı şekilde hesaplanmış ve Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Gibbs-Helmholtz denkleminde;

$$\left(\frac{\partial(\Delta G_{ads} / T)}{\partial T} \right)_p = -\frac{\Delta H_{ads}}{T^2} \quad (4.8)$$

aşağıdaki eşitlik türetilir (Eşitlik 4.10).

$$\int \left(\frac{\partial \Delta G_{ads}}{T} \right) = -\int \frac{\Delta H_{ads}}{T^2} dT \quad (4.9)$$

$$\frac{\Delta G_{ads}}{T} = \frac{\Delta H_{th}}{T} + C \quad (4.10)$$

C sabiti, tüm sıcaklıklarda adsorpsiyon serbest enerjisi ve tahmini entalpi (ΔH_{th}) değerleri eşitlik 4.10 kullanılarak hesaplanır.

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{th} - T\Delta S_{ads} \quad (4.11)$$

Örneğin 293 K'deki ΔH_{th} değerini hesaplırsak;

$$\Delta H_{th} = -38370 + 293 \times 58,2$$

$$\Delta H_{th} = -21317 \text{ J}$$

4.10 eşitliğinden;

$$-\frac{38370}{293} = -\frac{21317}{293} + C$$

$$C = -58,2 \text{ olur.}$$

Yine, eşitlik 4.10'dan;

$$\frac{-5,688 \times 10^{-3} T^2 + 3,275 T - 5,096 \times 10^2}{T} = \frac{\Delta H^{\circ}_{ads}}{T} - 0,0582$$

Eşitlik yeniden düzenlenirse, adsorpsiyon entalpisi ikinci dereceden bulunur.

$$\Delta H^{\circ}_{ads} = -5,688 \times 10^{-3} T^2 + 3,3332 T - 5,096 \times 10^2 \quad (4.12)$$

Diğer sıcaklıklar için de ΔH°_{ads} değerleri eşitlik 4.12 fonksiyonu kullanılarak aynı şekilde hesaplanmış ve Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6 Farklı sıcaklıklarda ALMS molekülü için hesaplanan termodinamik parametreler

T (K)	K_{ads}	ΔG°_{ads} (kJ/mol)	ΔS°_{ads} (J/molK)	ΔH°_{ads} (kJ/mol)
293	$1,25 \times 10^5$	- 38,37	58,2	-21,32
303	$1,08 \times 10^5$	- 39,31	172	12,81
313	$1,78 \times 10^5$	-41,91	286	47,61
323	$3,58 \times 10^5$	- 45,13	399	83,75

Hesaplanan ΔS_{ads} değerleri 293 K, 303 K, 313 K ve 323 K için sırasıyla 58,2; 172; 286 ve 399 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 'dir. Çizelge 4.6'da görüldüğü gibi ΔS_{ads} değerlerinin tümü pozitifdir ve sıcaklık artışıyla entropi değerleri artmaktadır. Sıcaklık arttıkça beklenildiği gibi, inhibitör moleküllerinin yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonu daha düzensiz olmakta ve entropi değerlerinin artmasına sebep olmaktadır [81,82].

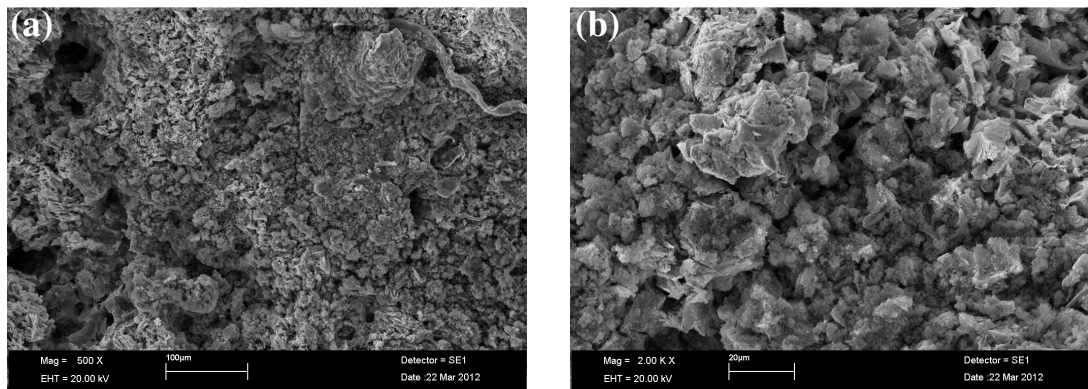
Inhibitör moleküllerinin endotermik adsorpsiyonunun ($\Delta H^{\circ}_{ads} > 0$) kimyasal adsorpsiyon, ekzotermik adsorpsiyonunun ise ($\Delta H^{\circ}_{ads} < 0$) fiziksel adsorpsiyon ile

ilişkili olduğu literatürde belirtilmektedir [83]. Araştırmamızda; 293 K, 303K, 313 K ve 323 K için ΔH_{ads}° değerleri sırasıyla $-21,32\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $12,81\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $47,61\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ve $83,75\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Bu değerler adsorpsiyonun 293 K'den sonra endotermik olduğunu, 293 K'de ise ΔH_{ads} değerleri ise ekzotermik olmuştur.

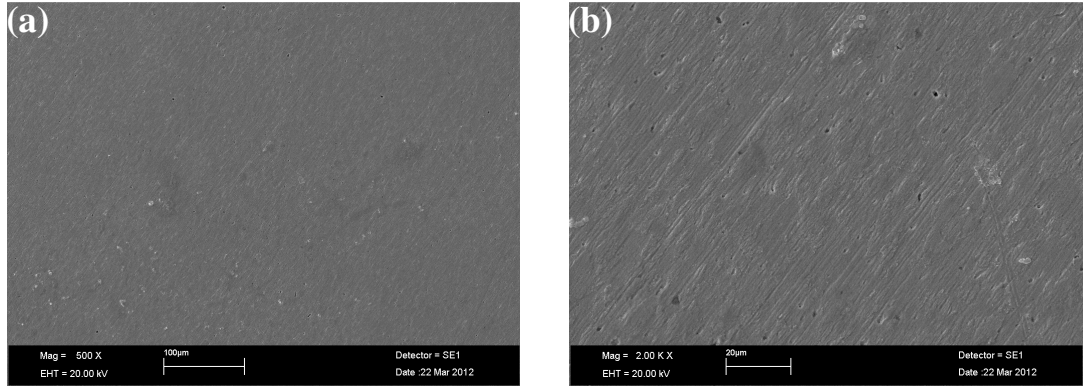
4.8 Yumuşak Çelik Elektrotların Yüzey Görüntülerinin Değerlendirilmesi

1,0 M HCl ve 1,0 M HCl ile $1,0 \times 10^{-3}$ M ALMS molekülü içeren ortamlarda 293 K'de 120 saat süreyle bekletilmiş olan yumuşak çelik elektrotların ayrıntılı yüzey analizleri SEM ve AFM teknikleri ile incelenmiştir. 500 kat büyütülmüş yüzey görüntüleri (mikrograf) Şekil 4.14.a'da, 2000 kat büyütülmüş yüzey görüntüleri ise Şekil 4.14.b'de verilmiştir.

Şekil 4.14.a ve Şekil 4.14.b'de verilen yüzeylerin görüntüleri asidik inhibitörsüz ortamda bekletilmiş elektrot yüzeyinde girintili-çukuntulu, çukurcuk görünümünde büyük kara lekeler gözlenmektedir. Asidik ortamda metal yüzeyinin tümünde aşınma gözlenirken, ortama en yüksek derişimde ALMS molekülü eklendiğinde çok daha düz bir görünüm aldığı, aşınmanın belirgin ölçüde azaldığı inhibitör adsorpsiyonu ile metal yüzeyinin korunduğu 500 kat (Şekil 4.15.a) ve 2000 kat (Şekil 4.15.b) büyütülmüş yüzey görüntülerinden anlaşılmaktadır.

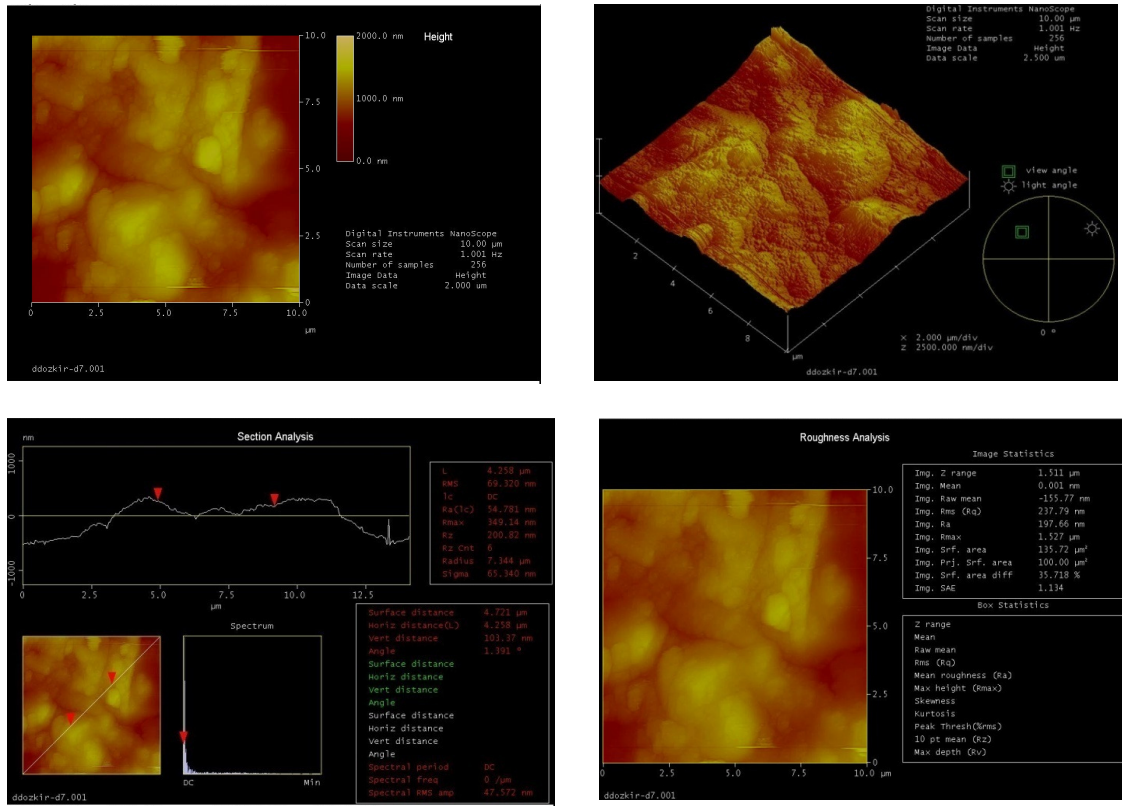


Şekil 4.14 1,0 M HCl içeren asidik ortamda 120 saat süreyle bekletilmiş yumuşak çelik elektrotların (a) 500 kat ve (b) 2000 kat büyütülmüş yüzey görüntüleri



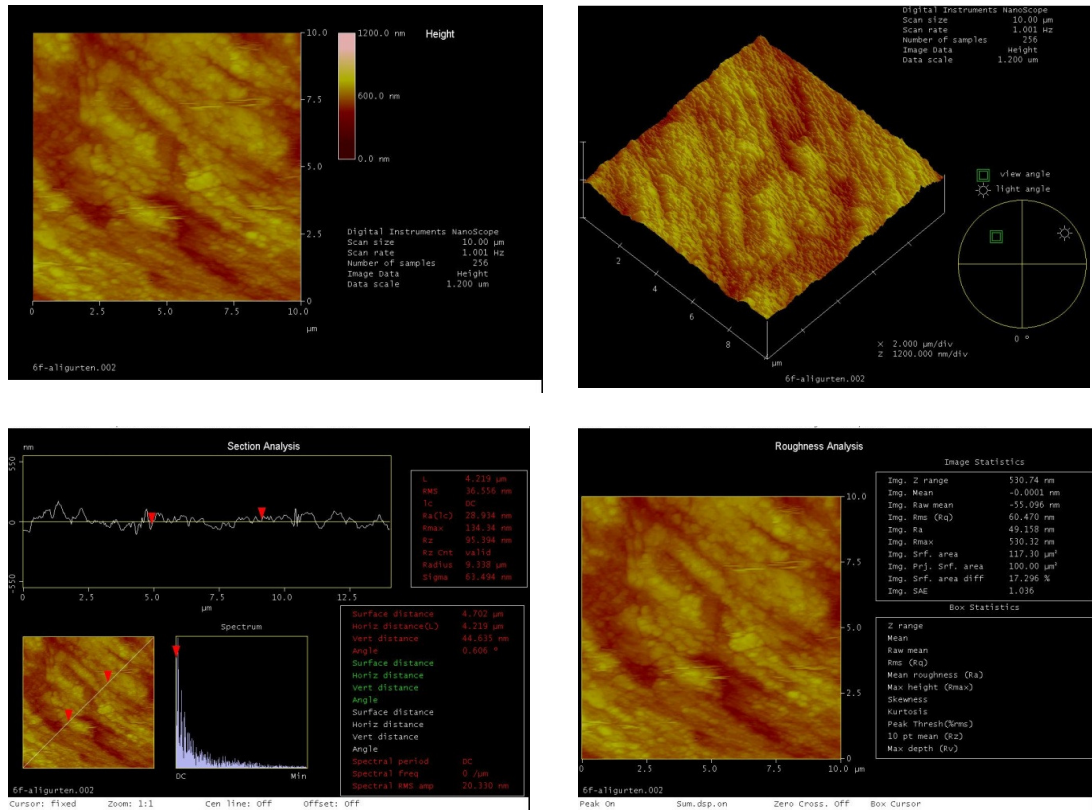
Şekil 4.15 ALMS içeren asidik ortamda 120 saat süreyle bekletilmiş yumuşak çelik elektrotların
(a) 500 kat ve (b) 2000 kat büyütülmüş yüzey görüntüleri

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 [84]. Korozyon inhibitörlerinin metal/çözelti ara yüzeyine etkilerini incelemek amacıyla da son zamanlarda yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır [85].



Şekil 4.16 1,0 M HCl ortamında 120 saat süreyle bekletilmiş yumuşak çelik elektrodun
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 4.16'da, $1,0 \times 10^{-3}$ M ALMS molekülünü 1,0 M HCl çözeltisinde 120 saat bekledikten sonra elde edilen iki boyutlu (2D) ve üç boyutlu (3D) AFM görüntüleri Şekil 4.17'de verilmiştir.



Şekil 4.17 $1,0 \times 10^{-3}$ M ALMS + 1,0 M HCl ortamında 120 saat süreyle bekletilmiş yumuşak çelik elektrodun AFM görüntüleri

Şekil 4.16'dan görüldüğü gibi yumuşak çelik elektrot yüzeyi korozif çözeltiden oldukça etkilenecek büyük ve geniş boşluklara sahip pürüzlü bir yüzeye dönüşmüştür. Yüzeyin ortalama pürüzlülüğü 349,14 nm olmuştur. ALMS içeren çözeltide bekletilen elektrot yüzeyinin daha düzgün bir yapıya sahip olduğu AFM tekniğiyle de (Şekil 4.17) belirlenmiştir. ALMS molekülünün bulunduğu çözeltide elde edilen fotoğrafta da görüldüğü gibi ortalama yüzey pürüzlülüğü değeri 134,34 nm olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç inhibitör içeren çözeltilerin korozyona karşı

yumuşak çelik yüzeyini koruduğunun bir kanıtıdır. Benzer karşılaştırma literatürde de verilmiştir [86]. Elde edilen AFM görüntüleri SEM görüntüleri ile uyum içerisindedir.

Derişimin artmasıyla inhibisyon etkinliklerinin artması Schiff bazı moleküllerinin metal yüzeyinde adsorplanarak çeliği korozyondan koruması şeklinde açıklanabilir. Hidroklorik asit ortamında moleküldeki imin grupları protonlanabildiği gibi Schiff bazlarının yapılarında bulunan azot atomları da protonlu hale geçebilmektedir. Çelik yüzeyine Schiff bazlarının adsorpsiyonu dört şekilde gerçekleşebilmektedir [71,87]; (I) protonlanmış pozitif yüklü Schiff bazları ile negatif yüklü çelik arasındaki elektrostatik etkileşim (fiziksel adsorpsiyon), (II) moleküldeki elektron çifti içeren atomlarla metal arasında koordine kovalent bağ oluşumu, (III) protonlanmış azot atomlarının deprotenizasyonundan sonra halkanın π elektronları ile metalin d orbitallerinin etkileşmesi (kimyasal adsorpsiyon) ve (IV) I ve III. adımların bir arada olmasıdır.

Elektrokimyasal impedans, lineer polarizasyon direnci ve yarı logaritmik akım potansiyel ölçümlerinden elde edilen inhibisyon etkinliği değerlerinin birbiriyle uyumlu olduğu görülmektedir. Tüm yöntemlerle saptanan % İE değerleri hem birbirine hem de aritmetik ortalama değerine yakın olmuştur. Literatürde de benzer sonuçlar verilmektedir [28,29,67,88].

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Literatürde belirtilen yöntemlerle, 2-hidroksi-5-metoksibenzaldehit ile allantoin molekülünün kondenzasyon tepkimesi sonucu Schiff bazı sentezlenmiştir. Sentezlenen Schiff bazının asidik ortamda yumuşak çeliğin korozyon davranışına etkilerini belirlemek amacıyla yapılan bu çalışmada; inhibitör içermeyen 1,0 M HCl ile bu ortama $1,0 \times 10^{-5}$ M - $1,0 \times 10^{-3}$ M ALMS katılarak 293 K'de ve farklı sıcaklıklarda (303 K – 323 K), elektrokimyasal ölçümler yapılmış, yüzey yapısı SEM ve AFM teknikleriyle incelenmiş ve aşağıdaki sonuçlar çıkarılmıştır.

- 1) ALMS molekülünün tüm derişimlerde, Nyquist diyagramları yarım elips şeklinde olmuş, elipslerin yarıçapları inhibitörlerin derişimi arttıkça büyümüştür. Schiff bazının, polarizasyon direncini artırdığı ve kapasitans değerlerini azalttığı için elektrot yüzeyine adsorplandığı sonucu çıkarılmıştır.
- 2) AC impedans sonuçlarından elde edilen bilgiler ışığında, sıcaklık artışı, ALMS molekülünün inhibitör etkisini önemli düzeyde arttırmıştır. İnhibisyon etkinliği % 59'dan % 98'e kadar artmıştır. Çalışılan bütün ortamlarda sıcaklık arttıkça kapasitans değerleri genellikle artmış, ancak inhibitörsüz ortamdan daha düşük olmuştur.
- 3) Lineer polarizasyon direnci (R_{lpr}) değerleri, ALMS molekülünün derişiminin artmasıyla artmış, sıcaklık arttıkça tüm ALMS derişimlerinde R_{lpr} değerleri azalmış, inhibisyon etkinliği değerleri artmıştır. Lineer polarizasyon dirençlerinden elde edilen sonuçlar ile AC impedans metodu ile hesaplanan inhibisyon etkinliği değerleri birbirleri ile uyumlu olmuştur. Sıcaklık artışı, ALMS molekülünün inhibitör etkisini önemli düzeyde arttırmıştır. İnhibisyon etkinliği % 63'den % 98'e kadar artmıştır.
- 4) ALMS molekülünün derişiminin artması ile korozyon potansiyelleri çok fazla değiştirmemiştir. Korozyon akım yoğunluğu değerleri azalmış ve inhibisyon etkinliği değerleri artmıştır. Katodik akım yoğunluklarındaki azalma, elektrot yüzeyinde koruyucu bir film oluşumu ile aktif bölgelerin bloke edilmesi şeklinde yorumlanmıştır. Sıcaklık 293 K'den 323 K'e artırıldığında, iyonik iletkenlik

arttığından, hem inhibitörsüz ortamda hem de inhibitörlü ortamda akım yoğunluğu değerleri artmıştır. İnhibitörlü ortamlarda hesaplanan akım yoğunluğu değerlerinin inhibitörsüz ortamlarda elde edilenlerinkinden daha küçük olmuştur. Sıcaklık artışıyla akım yoğunluğu değerlerinin artması, elektrot yüzeyinde oluşmuş olan koruyucu tabakanın çözünür forma geçerek elektrot yüzeyinin açıldığının bir göstergesi olarak değerlendirilmiştir.

- 5) Yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonunun, Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğuna karar verilmiştir. ALMS'nin adsorpsiyon denge sabiti (K_{ads}) ve adsorpsiyon serbest enerjisi (ΔG_{ads}°) değerleri hesaplanmıştır.
- 6) Farklı sıcaklıklarda (293, 303 313 ve 323 K) çalışılan tüm derişimlerde ALMS için potansiyodinamik polarizasyon eğrileri belirlenmiştir. Bu deneylerin sonuçlarından 1,0 M HCl, $1,0 \times 10^{-5}$ M, $5,0 \times 10^{-5}$ M, $1,0 \times 10^{-4}$ M, $5,0 \times 10^{-5}$ M ve $1,0 \times 10^{-3}$ M derişimlerde aktivasyon enerjileri (E_a^*) sırasıyla, 92,4; 79,4; 52,5; 50,3; 36,2 ve 35,7 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. 293, 303 313 ve 323 K'de adsorpsiyon ısısı (ΔH^*) değerleri sırasıyla, -21,32; 12,81; 47,61 ve 83,75 kJ/mol ve adsorpsiyon entropisi (ΔS^*) değerleri sırasıyla, 58,2; 172; 286 ve 399 J/mol.K olarak hesaplanmıştır. Aynı sıcaklıklarda ΔG_{ads}° değerleri sırasıyla -38,37; -39,31; -41,91; -45,13 kJ/mol bulunmuştur. K_{ads} değerleri $1,08 \times 10^5$ - $3,58 \times 10^5$ arasında değişmiştir. Bu sonuçlara göre Schiff bazı molekülünün yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonun güçlü fiziksel adsorpsiyon olduğunu düşündürmüştür.
- 7) Farklı derişimlerde, 120 saat daldırma süresi sonunda elektrotların yüzey morfolojileri SEM ve AFM tekniği ile belirlenmiştir. Asidik ortamda en yüksek ALMS derişiminde elektrot yüzeyinin daha düz bir görünüm aldığı, kara lekelerin (çukurcuk) hem sayıca azaldığı hem de küçüldükleri saptanmıştır. İnhibitörsüz ve en yüksek derişimdeki ALMS içeren 1,0 M HCl çözeltilerinde 120 saat bekletilen elektrotların AFM görüntüleri elde edilmiştir. İnhibitörsüz ortamda yüzeyin ortalama pürüzlülüğü 349,14 nm iken ALMS içeren ortamda ortalama yüzey pürüzlülüğü değeri 134,34 nm olmuştur.
- 8) Elde edilen bu sonuçlardan görüldüğü gibi, 1,0 M HCl çözeltisine eklenen ALMS'nin yumuşak çeliğin yüzeyini kapatarak korozyona karşı etkinliğinin

yüksek olduğu görölmektedir. Özellikle çalışılan en yüksek iki derişimde ALMS molekülünün korozyon inhibitörü olarak kullanılması önerilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Moretti, G., Guidi, F., Grion, G., Tryptamine as a green iron corrosion inhibitor in 0.5 M deaerated sulphuric acid, *Corrosion Science*, 46, pp. 387–403, 2004.
- [2] Ferreira, E.S., Giacomelli, C., Giacomellia, F.C., Spinelli, Evaluation of the inhibitor Effect of L-ascorbic acid on the corrosion of mild steel, *Mat. Chem. Phys.*, 83, pp. 129–134, 2004.
- [3] Goncalves, R.S., Mello, L.D., Electrochemical investigation of ascorbic acid adsorption on low-carbon steel in 0.50 M Na₂SO₄ solutions, *Corros. Sci.*, 43, pp. 457–470, 2001.
- [4] 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, *Mat. Chem. Phys.*, 83, pp. 124–128, 2004.
- [5] 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, *Electrochim. Acta*, 52, pp. 3588–3600, 2007.
- [6] Fallavena, T., Antonow, M., Gonçaves, R.S., Caffeine as non-toxic corrosion inhibitor for copper in aqueous solutions of potassium nitrate, *Appl. Surf. Sci.*, 253, pp. 566–571, 2006.
- [7] Bouyanzer, A., Hammouti, B., Majidi, L., Pennyroyal oil from *Mentha pulegium* as corrosion inhibitor for steel in 1 M HCl, *Mat. Lett.*, 60, pp. 2840–2843, 2006.
- [8] 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, *Corr. Sci.*, 50, pp. 1546–1550, 2008.
- [9] Chauhan, L.R., Gunasekaran, G., Corrosion inhibition of mild steel by plant extract in dilute HCl medium, *Corr. Sci*, 49, pp. 1143–1161, 2007.
- [10] Erbil, M., *Korozyon 1*, Segem, Ankara, pp. 1-248, 1985.
- [11] Fine, L.W., Beall, H., *Chemistry for Engineers and Scientists*. SaundersCollegePublishing, International Ed., Philadelphia, USA, pp. 707-755, 1990.
- [12] Savaşkan, T., *Malzeme Bilgisi ve Muayenesi*. K.T.Ü. Makine Mühendisliği Bölümü, Trabzon, 1990.
- [13] Üneri, S., *Korozyon ve Önlenmesi*, Korozyon Derneği, Ankara, pp. 1-412, 1998
- [14] Saklakoğlu, N., *Korozyon Ders Notu*, Celal Bayar Üniversitesi, Manisa, 2010.
- [15] Pourbaix, M., *Thermodynamics and Corrosion*, *Corrosion Science*, 30, pp. 963-988, 1990.

-
- [16] Erbil, M., Alternatif Akım (A.C.) İmpedansı Yöntemiyle Korozyon Hızı Belirlenmesi, Doğa, TU Kim.D.C., 11(3), pp. 100–111, 1987.
- [17] Erbil, M., Korozyon Hızının AC İmpedans Tekniği ile Ölçümü ve Uygulamaları. VIII. Uluslararası Korozyon Sempozyumu, Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye, pp. 29–40, 2002.
- [18] Özcan, M., Dehri, İ., and M., Erbil, Organic Sulphur-containing Compounds as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Acidic Media: Correlation Between Inhibition Efficiency and Chemical Structure, Applied Surface Science, 236, pp. 155–164, 2004.
- [19] Gabrielli, G. and Keddan, M., Review of Application of Impedance and Noise Analysis to Uniform and Localized Corrosion, Corrosion, 48, pp. 794–810, 1992.
- [20] Tüken, T., Yazıcı, B. and Erbil, M., An Investigation on Natural Occuring Corrosion Inhibitors, in Proceeding of the 9th European Symposium on Corrosion Inhibitors (9 SEIC) Ann.Univ. Ferrara N.S., Sez. V, Suppl: 11, pp. 115–126, 2000.
- [21] Bayol, E., Hekzametilentetramin'in klorürlü ve sülfatlı ortamlarda çeliğin korozyon davranışına etkilerinin incelenmesi, Doktora Tezi, N.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde, 2005.
- [22] Gürten, A.A., Polivinilprolidon (PVP) ve tiyosemikarbazitin (TSC) betonarme demirinin korozyon davranışına ve beton dayanımı üzerine etkilerinin araştırılması, Doktora Tezi, N.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde, 2002.
- [23] Schmitt, G, Application of Inhibitors for Acid Media. Report Prepared for the European Federation of Corrosion Working Party on Inhibitors, Br. Corros. J. Vol. 19, no. 4, pp. 165-176, 1984.
- [24] Bentiss, F., Traisnel, M., and Lagrenee, M., Influence of 2,5-bis(4-dimethylaminophenyl)-1,3,4-thiadiazole on corrosion inhibition of mild steel in acidic media, Journal of Applied Electrochemistry 31(1), pp.41-48, DOI:10.1023/A:1004141309795.
- [25] Singha, A., Singh A. K., Quraishi, M. A., Dapsone: A Novel Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Acid Media, The Open Electrochemistry Journal, 2, pp. 43-51, 2010.
- [26] Kardaş, G., Solamaz, R., Yazıcı, B., Erbil, M., Alüminyumun Klorürlü Ortamlardaki Elektrokimyasal Davranışlarına Tiyourenin Etkisi, IV. Elektrokimya Günleri, Çukurova Üniversitesi, Adana, Türkiye, pp.185-188, 2003.
- [27] Kardaş, G., Solamaz, R., Electrochemical Investigation of Barbiturates as Green Corrosion Inhibitors for Mild Steel Protection, Corrosion Reviews, 34, pp. 3-4, 2006.

-
- [28] Bayol, E., Gurten, T., Gurten, A. A., Erbil, M., Interactions of some Schiff base compounds with mild steel surface in hydrochloric acid solution, *Materials Chemistry and Physics*, 112, pp. 624–630, 2008.
- [29] 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, pp. 304-311, 2009.
- [30] Özkır, D., Kayakırılmaz, K., Bayol, E., Gurten, A.A., Kandemirli, F., The inhibition effect of Azure A on mild steel in 1 M HCl. A complete study: Adsorption, temperature, duration and quantum chemical aspects, *Corrosion Science*, 56, pp. 143–152, 2012.
- [31] Raja, P.B., Sethuramam, M.G., Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media, *Materials Letters*, 62, pp. 113–116, 2008.
- [32] Sarıkaya, Y., Fizikokimya., Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 2000.
- [33] Martinez, S., Stern, I., Thermodynamic Characterization of Metal Dissolution and Inhibitor Adsorption Processes in the Low Carbon Steel/Mimosa tannin/Sulphuric Acid System, *Applied Surface Science*, 199, pp.83–89, 2002.
- [34] Emregül, K.C., Hayvalı, M., Studies on the Effect of Vanillin and Protocatechualdehyde on the Corrosion of Steel in Hydrochloric Acid, *Material Chemistry and Physics*, 83, pp.209–216, 2003.
- [35] Bouklah, M., Attayibat, A., Kertit, S., Ramdani, A., Hammouti, B., A Pyrazine Derivative as Corrosion Inhibitor for Steel in Sulphuric Acid Solution, *Applied Surface Science*, 242, pp. 399–406, 2005.
- [36] Erbil, M., Korozyon İnhibitöleri ve İnhibitör Etkinliklerinin Saptanması, Segem, Ankara, pp.3–146, 1984.
- [37] Schiff, H., *Annalen der Chemie*, 150, pp. 193-200, 1869.
- [38] Pfeiffer, P., Buchholz, E., Bauer, O., *J. Prakt. Chem.*, 129, pp. 163, 1931.
- [39] Erdemir, S., Schiff bazı ve polimerlerinin geçiş metal komplekslerinin sentezi karakterizasyonu ve oksidasyon katalizörü olarak etkilerini İncelenmesi, Doktora Tezi, Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2007.
- [40] Emregül, K.C., Atakol, O., Corrosion inhibition of mild steel with Schiff base compounds in 1M HCl, *Mater. Chem. Phys.*, 82, pp. 188–193, 2003.
- [41] Emregül, K.C., Akay, A.A., Atakol, O., The corrosion inhibition of steel with Schiff base compounds in 2 M HCl, *Materials Chemistry and Physics*, 93, pp. 325–329, 2005.
- [42] Behpour, M., Ghoreishi, S.M., Salavati-Niasari, M., Ebrahimi, B., Evaluating two new synthesized S–N Schiff bases on the corrosion of copper in 15% hydrochloric acid, *Mater. Chem. Phys.*, 107, pp. 153–157, 2008.

-
- [43] 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* (2010), doi:10.1016/j.arabjc.2010.12.010 (Article in press).
- [44] Ahamad, I., Prasad, R., Quraishi, M.A., Adsorption and inhibitive properties of some new Mannich bases of Isatin derivatives on corrosion of mild steel in acidic media, *Corrosion Science*, 52, pp. 1472–1481, 2010.
- [45] Solomons, G. T. W., Fryhle, C. B., *Organik kimya 7. basımdan çeviri*, Ed. Okay, G., Yıldırım, Y., Literatür yayıncılık, pp. 661–692, 2002.
- [46] El-Etre, A.Y., Abdallah, M., El-Tantawy, Z.E., Corrosion Inhibition of some Metals using Lawsonia Extract. *Corrosion Science*, 47, pp. 385-395, 2004.
- [47] Oguzie, E.E., Onuoha, G.N., Onuchukwu, A.I., Inhibitory mechanism of mild steel corrosion in 2 M sulphuric acid solution by methylene blue dye, *Materials Chemistry and Physics.*, 89, pp. 305–311, 2005.
- [48] Ashassi-Sorkhabi, H., Seifzadeh, D., Hosseini, M.G., EN, EIS and polarization studies to evaluate the inhibition effect of 3H-phenothiazin-3-one, 7-dimethylamin on mild steel corrosion in 1 M HCl solution, *Corrosion Science.*, 50, pp. 3363–3370, 2008.
- [49] Bayol, E., Kayakırılmaz, K., Erbil, M., The inhibitive effect of hexamethylenetetramine on the acid corrosion of steel, *Materials Chemistry and Physics.*, 104, pp. 74–82, 2007.
- [50] Oguzie, E.E., Enenebeaku, C.K., Akalezi, C.O., Okoro, S.C., Ayuk, A.A., Ejike, E.N., Adsorption and corrosion-inhibiting effect of Dacryodis edulis extract on low-carbon-steel corrosion in acidic media, *Journal of Colloid and Interface Science*, 349, pp. 283–292, 2010.
- [51] Khllled, K.F., Molecular simulation, quantum chemical calculations and electrochemical studies for inhibition of mild steel by triazoles, *Electrochimica Acta.*, 53, pp. 3484–3492, 2008.
- [52] Özcan, M., Solmaz, R., Kardaş, G., Dehri, İ., Adsorption properties of barbiturates as green corrosion inhibitors on mild steel in phosphoric acid, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.*, 325, pp. 57–63, 2008.
- [53] Trindade, L.G., Gonçalves, R.S., Evidence of caffeine adsorption on a low-carbon steel surface in ethanol, *Corrosion Science*, 51, pp.1578–1583, 2009.
- [54] 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, pp. 661–664, 2010.

-
- [55] Ahamad, I., Prasad, R., Quraishi, M.A., Thermodynamic, electrochemical and quantum chemical investigation of some Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solutions, *Corrosion Science*, 52, pp. 933–942, 2010.
- [56] Mallaiya, K., Subramaniam, R., Srikandan, S.S., Gowri, S., Rajasekaran, N., Selvaraj, A., Electrochemical characterization of the protective film formed by the unsymmetrical Schiff's base on the mild steel surface in acid media, *Electrochimica Acta*, 56, pp. 3857–3863, 2011.
- [57] Hegazy, M.A., Ahmed, H.M., El-Tabei, A.S., Investigation of the inhibitive effect of p-substituted 4-(N,N,N-dimethyldodecylammonium bromide)benzylidene-benzene-2-yl-amine on corrosion of carbon steel pipelines in acidic medium, *Corrosion Science*, 53, pp. 671–678, 2011.
- [58] Obot, I.B., Obi-Egbedi, N.O., Anti-corrosive properties of xanthone on mild steel corrosion in sulphuric acid: Experimental and theoretical investigations *Current Applied Physics*, 11, pp. 382-392, 2011.
- [59] İspir, E., The synthesis, characterization, electrochemical character, catalytic and antimicrobial activity of novel, azo-containing Schiff bases and their metal complexes, *Dyes and Pigments*, 82, pp. 13–19, 2009.
- [60] Liang, Z., Liu, Z., Gao, Y., Synthesis, characterization and photochromic studies of three novel calix[4]arene–Schiff bases, *Spectrochimica Acta Part A*, 68, pp. 1231-1235, 2007.
- [61] Felicio, R.C., Canalleiro, E.T.G., Dockal, E.R., Preparation, characterization and thermogravimetric studies of [N,N'-*cis*-1,2-cyclohexylene bis(salicylideneaminato)] cobalt(II) and [N,N'-(9)-*trans*-1,2-cyclohexylene bis(salicylideneaminato)]cobalt(II), *Polyhedron*, 20, pp. 261–268, 2001.
- [62] Tahaa, Z. A., Ajlounia, A. M., Al-Hassan, K.A., Hijazi, A. K., Faiq, A. B., Syntheses, characterization, biological activity and fluorescence properties of bis-(salicylaldehyde)-1,3-propylenediimine Schiff base ligand and its lanthanide complexes, *Spectrochimica Acta Part A*, 81, pp 317– 323, 2011.
- [63] Saheb, V., Sheikhshoae, I., A new Schiff base compound N,N'-(2,2-dimethylpropane)-bis(dihydroxyacetophenone): Synthesis, experimental and theoretical studies on its crystal structure, FTIR, UV–visible, ¹H NMR and ¹³C NMR spectra, *Spectrochimica Acta Part A*, 81, pp. 144-150, 2011.
- [64] Kristina, M.H., Starcevi, S.K., Lucin, P.P., Paveli, K., Zamola, G.K., Synthesis, spectroscopic characterization and antiproliferative evaluation in vitro of novel Schiff bases related to benzimidazoles, *Eur J Med Chem.*, 46(6), pp. 2274-2279, 2011.

-
- [65] F., Bentiss, M., Traisnel, H., Vezin, H.F., Hildebrand, M., Lagrenée, 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, pp. 2781–2792, 2004.
- [66] 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, pp. 3042–3051, 2010.
- [67] 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, pp. 796–801, 2011.
- [68] Erbil, M., The determination of corrosion rates by analysis of AC impedance diagrams, *Chim. Acta Turc.*, 1, pp. 59–70, 1988.
- [69] Sürme, Y., Gürten, A.A., Bayol, E., Corrosion behavior of mild steel in the presence of scale inhibitor in sulfuric acid solution, *Prot. Met. Phys. Chem.*, 47 (1), pp. 117–120, 2011.
- [70] 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, *Corros. Sci.*, 51, pp. 1073–1082, 2009.
- [71] 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, pp. 3586–3598, 2010.
- [72] Osman, M. M., El-Ghazawy, R. A., Al-Sabagh, A. M., Corrosion inhibitor of some surfactants derived from maleic-oleic acid adduct on mild steel in 1 M H₂SO₄, *Materials Chemistry and Physics*, 80, pp. 55–62, 2003.
- [73] Benali, O., Larabi, L., Mekelleche, S.M., Harek, Y., Influence of substitution of phenyl group by naphthyl in a diphenylthiourea molecule on corrosion inhibition of cold-rolled steel in 0.5 M H₂SO₄, *J. Mater. Sci.*, 41, pp. 7064–7073, 2006.
- [74] Szauer, T., Brandt, A., Adsorption of oleates of various amines on iron in acidic solution, *Electrochimica Acta*, 26, pp. 1253–1256, 1981.
- [75] Foroulis, Z.A., in *Proceedings of the 7th European corrosion inhibitors*. Ferrara, pp. 149, 1990.
- [76] Morad, M.S., Inhibition of iron corrosion in acid solutions by Cefatrexyl: Behaviour near and at the corrosion potential, *Corrosion Science*, 50, pp. 436–448, 2008.

-
- [77] 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, pp. 288-97, 2000.
- [78] Chang, R., *Chemistry*, Fifth Edition, McGraw-Hill, USA, pp: 736-58, 1994.
- [79] Arslan, T., Kandemirli, F., Ebenso, E. E., Love, I., Alemu, H., Quantum chemical studies on the corrosion inhibition of some sulphonamides on mild steel in acidic medium, *Corrosion Science*, 51 pp: 35–47, 2009.
- [80] Yüce, A.O., Kardas, G., Adsorption and inhibition effect of 2-thiohydantoin on mild steel corrosion in 0.1 M HCl, *Corrosion Science* 58 pp: 86–94, 2012.
- [81] Keleş, H., Electrochemical and thermodynamic studies to evaluate inhibition effect of 2-[(4-phenoxy-phenylimino)methyl]-phenol in 1 M HCl on mild steel, *Materials Chemistry and Physics* 130 (2011) 1317–1324.
- [82] Tebbji, K., Faska, N., Tounsi, A., Oudda, H., Benkaddour, M., Hammouti, B., The effect of some lactones as inhibitors for the corrosion of mild steel in 1 M hydrochloric acid, *Mater. Chem. Phys.* 106 (2007) 260–267.
- [83] El-Batouti, M., Sadek, O.M. and Assaad, F.F, Kinetics and thermodynamics studies of copper exchange on Na–montmorillonite clay mineral, *J. Colloid Interf. Sci.* 259 (2003) 223–227.
- [84] Hilal, N., Bowen, W.R, Alkhatib, L. and Ogunbiyi, O., A Review of atomic force microscopy applied to cell interactions with membranes, *Chem. Eng. Research Design.*, 84 (A4) (2006) 282–292.
- [85] 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 (2011) 2902–2913.
- [86] 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 (2005) 184–192.
- [87] Shokry, H., Yuasa, M., Sekine, I., Issa R.M., El-Baradie, H.Y., Gomma, G. K., Corrosion Inhibition of Mild Steel by Schiff Base Compounds in Various Aqueous Solutions, *Corrosion Science*, 40/12, 2173-2186, (1998).
- [88] Sorkhabi, A.H., Shaabani, B., Seifzadeh, D., Corrosion Inhibition of Mild Steel by Some Schiff Base Compounds in Hydrochloric Acid, *Applied Surface Science*, 239, 154-64, (2005).

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı :Elif ÇALIŞKAN

Doğum Tarihi :22/08/1980

E-Posta Adresi :elifcaliskan@osmaniye.edu.tr

Öğrenim Durumu:

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Bitirme Yılı
Lise	Adana Özel Gündoğdu Koleji		1997
Lisans	Kimya	On Dokuz Mayıs Üniversitesi	2001
Yüksek Lisans (Tezsiz)	Kimya	Çukurova Üniversitesi	2010

İş Tecrübesi:

Görev Unvanı	Görev Yeri	Yıl
Öğretmen	Abdullah Yanık Derşhanesi	2001-2002
Öğretmen	Özel Ekin Fen Öğretim Kurumları	2002-2010